

## 电解中某些规律的特殊之处

宁夏育才中学 750021 吴根亮

1. 电解池中,阴阳两极材料一般是惰性材料,都不参与电极反应吗?

电解池,尤其是工业化应用中,阴阳两极多为惰性材料只起导电的作用并不参与氧化还原反应(电镀和粗铜精炼例外),如氯碱工业和金属的冶炼。但情况也不尽然例如:金属钛、铝的冶炼可以用石墨作阳极、钛网作阴极、熔融  $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$  作电解质,利用图1所示装置获得金属钙,并以钙为还原剂,还原二氧化钛制备金属钛。

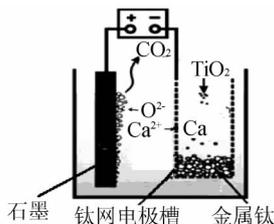
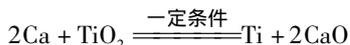
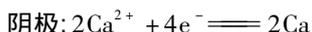


图1

制备  $\text{TiO}_2$  时,在电解槽发生如下反应:



$\text{CaO}$  的量不变。

2. 在电解质溶液中,当阴极上发生还原反应时,其阴极产物的判断是绝对按照阳离子的放电顺序进行判断吗?

阴、阳离子的放电顺序不是绝对化的,放电情况与离子性质、溶液浓度、电流和电极材料有关,尤其是阳离子的放电顺序与溶液浓度的关系要特别注意,如  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  在  $\text{H}^+$  浓度较小时,放电能力排在  $\text{H}^+$  前面,在  $\text{H}^+$  浓度较大时,放电能力排在  $\text{H}^+$  后面。 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$  只在熔融状态下放电,在水溶液中不放电。

3. 电解法冶炼活泼金属时,金属  $\text{Na}$  和  $\text{Mg}$  的冶炼直接是电解熔融态的  $\text{NaCl}$  和  $\text{MgCl}_2$ ,为什么金属铝的冶炼是电解  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,而且需要冰晶石( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )作助熔剂,而不用熔点低的  $\text{AlCl}_3$ ?

电解法冶炼活泼金属,如电解熔融氯化钠可以得到金属钠, $\text{NaCl}$  在高温( $801^\circ\text{C}$ )下熔融,并发

生电离:  $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ ,通直流电后,阴极:  $2\text{Na}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Na}$ ; 阳极:  $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \uparrow$ 。总反应:  $2\text{NaCl} \rightleftharpoons 2\text{Na} + \text{Cl}_2 \uparrow$ 。而电解法冶炼金属铝以碳棒为阳极,钢内衬为阴极,将三氧化二铝与冰晶石( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )加热熔融后电解,铝将从电解槽的底部流出。加入冰晶石的目的是为了降低溶解  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $2050^\circ\text{C}$ )所需的温度从而节省能源。 $\text{AlCl}_3$  不是离子化合物,而是共价化合物。熔融的  $\text{AlCl}_3$  中没有  $\text{Al}^{3+}$ ,就无法电解制  $\text{Al}$  了。

4. 用惰性电极电解电解质溶液时,电解水型的电解质如  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaOH}$  等相当于是在电解水,而电解无氧酸  $\text{HCl}$  时,为什么参与阴极反应的  $\text{H}^+$  不是来自于  $\text{H}_2\text{O}$  的电离?

电解稀硫酸时,阴极确实是硫酸中的氢离子被还原,但是,阳极水电离的氢氧根被氧化,同时生成了等量的  $\text{H}^+$ ,所以总反应,相当于电解水,参与阴极反应的  $\text{H}^+$  来自于硫酸的电离,而不是水,只是从总反应看,相当于在电解水。电解稀氢氧化钠溶液时,参与阳极反应的  $\text{OH}^-$  来自于氢氧化钠的电离,盐酸的电解,参与阴极反应的阳离子  $\text{H}^+$  来自于  $\text{HCl}$  的电离,而不是  $\text{H}_2\text{O}$ 。

5. 电解饱和食盐水的氯碱工业中,为什么阳极产生的  $\text{Cl}_2$  没有与产生的  $\text{NaOH}$  反应生成漂白液?

电解饱和食盐水,阳极反应:  $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \uparrow$ , 阴极反应:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow$ 。电解产物之间能够发生化学反应,如  $\text{NaOH}$  溶液和  $\text{Cl}_2$  能反应生成  $\text{NaClO}$ 、 $\text{H}_2$  和  $\text{Cl}_2$  混合遇火能发生爆炸。在工业生产中,要避免这几种产物混合,常使反应在特殊的电解槽中进行。在氯碱工业中,精制的饱和食盐水进入阳极室;纯水(加入一定量的  $\text{NaOH}$  溶液)加入阴极室。通电时,  $\text{H}_2\text{O}$  在阴极表面放电生成  $\text{H}_2$ ,  $\text{Na}^+$  穿过离子膜由阳极室进入阴极室,导出的阴极液中含有  $\text{NaOH}$ ;  $\text{Cl}^-$  则在阳极表面放电生成  $\text{Cl}_2$ 。因此  $\text{Cl}_2$  与产生的  $\text{NaOH}$  不可能反应生成漂白液。而在实验室,可以用此方

## 有机高分子化合物的单体推断

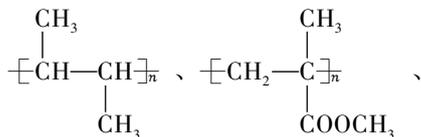
山东省博兴县第一中学 256500 穆玉鹏

单体一般是不饱和的或含有两个或更多官能团的小分子化合物。由于单体经过某些化学反应(如加聚、缩聚、开环等)生成高聚物,所以在高分子链中,单体转变为在化学组成上能够重复的最小单位,即链节。判断高聚物的单体,就是根据高分子链结合单体间可能发生的反应机理,找出高分子链中的链节,然后将其完形便得其单体。结合中学课本,归纳出以下几条判断单体的规律。

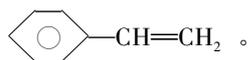
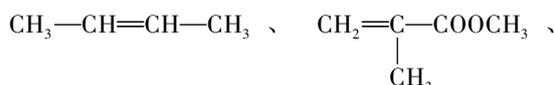
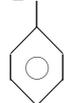
### 一、由加聚产物推断单体

两种(或两种以上)单体可以同时聚合,生成含有这两种(或两种以上)结构单位的大分子。烯类及其衍生物常起加聚反应生成高分子化合物。

1. 凡链节的主碳链为两个碳原子,其单体必为一种。将链节的两个半键闭全即为单体。如



$\text{---}[\text{CH}-\text{CH}_2]_n$  的单体分别为:



2. 凡链节中主碳链为4个碳原子,无碳碳双键结构,其单体必为两种,从主链中间断开后,再分别将两个半键闭合即得单体。如  $\text{---}[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2]_n$  的单体为



$\text{CH}_2=\text{CH}_2$  和  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

3. 凡链节中主碳链为4个碳原子,含有碳碳双键结构,单体为一种,属二烯烃。

如  $\text{---}[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2]_n$  单体为



►法采用如图2所示装置制备少量的漂白液。

6. 实验室为了得到白色  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  沉淀,因条件所限很难实现,为什么电解的方法可以得到白色  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  沉淀?

白色  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  因在空气中很容易氧化,所以实验室要得到白色  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  沉淀,必须做到绝对无氧。而利用电解的原理,很容易实现。如图3所示,U形管中盛有硫酸钠溶液,右管中加入的少量植物油,X、Y电极分别为石墨和铁棒,电解时,X极有气泡冒出,Y极附近溶液渐

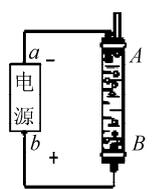


图2 电解饱和食盐水

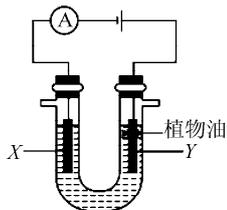
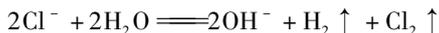


图3

变浅绿色,U形管下部中间位置出现白色沉淀;电解一段时间后,将电源反接,X、Y两极都有气泡冒出,且白色沉淀迅速变成灰绿色,最后变成红褐色,即  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  被氧化生成了  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

7. 用惰性电极电解饱和食盐水时,溶液的pH增大,在同等条件下,电解  $\text{MgCl}_2$  或  $\text{AlCl}_3$  溶液时,为什么溶液显中性?

电解饱和氯化钠溶液,阴极:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$ , 阳极:  $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$ , 总反应式:



溶液pH增大。若电解质溶液换为  $\text{AlCl}_3$ , 假设  $n(\text{AlCl}_3) = 1 \text{ mol}$ , 两极反应式阳极:  $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$  阳极失电子2 mol 阴极:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$ , 消耗3 mol  $\text{H}^+$  产生等量的3 mol  $\text{OH}^-$ , 刚好生成1 mol  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , 溶液显中性。电解  $\text{MgCl}_2$  溶液结果亦如此。

(收稿日期:2014-01-06)