

方法与技巧

电解原理及其应用的考查技巧

江苏省石庄高级中学 226531 刘万青

电解原理及其应用是中学化学的重要内容，也是近几年高考命题的热点知识，为了更好的学习这一内容，下面将其解题技巧总结如下。

一、电解的原理

1. 电解定义：在电流作用下，电解质在两个电极上分别发生氧化反应和还原反应的过程。

2. 能量转化形式：电能转化为化学能。

3. 电解池：(1) 构成条件：

a. 有与电源相连的两个电极。b. 电解质溶液(或熔融盐)。c. 形成闭合回路。

(2) 电极名称及电极反应式(如图 1)：

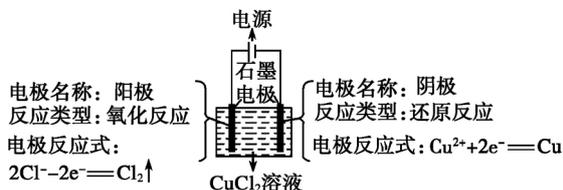


图 1

(3) 电子和离子移动方向：a. 电子：从电源负极流向电解池的阴极；从电解池的阳极流向电源的正极。b. 离子：阳离子移向电解池的阴极；阴离子移向电解池的阳极。

例 1 图 2 为直流电源电解稀 Na_2SO_4 水溶液的装置。通电后在石墨电极 a 和 b 附近分别滴加几滴石蕊溶液。下列实验现象描述正确的是()。

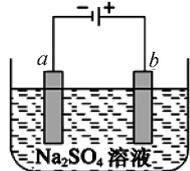


图 2

- A. 逸出气体的体积 a 电极的小于 b 电极的
- B. 一电极逸出无味气体，另一电极逸出刺激性气体
- C. a 电极附近呈红色 b 电极附近呈蓝色
- D. a 电极附近呈蓝色 b 电极附近呈红色

解析 SO_4^{2-} 、 OH^- 移向 b 极，在 b 极 OH^- 放电，产生 O_2 b 极附近 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ ，石蕊溶液变红。 Na^+ 、 H^+ 移向 a 极，在 a 极 H^+ 放电产生

H_2 a 极附近 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ，石蕊溶液变蓝。所以产生的气体体积 a 电极的大于 b 电极的；两种气体均为无色无味的气体。A、B 均错。答案：D。

例 2 用石墨电极电解

CuCl_2 溶液(见图 3)。下列分析正确的是()。

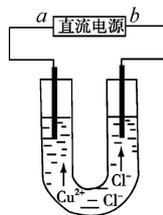


图 3

- A. a 端是直流电源的负极
- B. 通电使 CuCl_2 发生电离
- C. 阳极上发生的反应： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$
- D. 通电一段时间后，在阴极附近观察到黄绿色气体

解析 A. 铜离子应移向阴极，则 a 为负极；B. CuCl_2 发生电离是在水分子的作用下完成的，并非通电才能发生；C. 反应 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ 应在阴极上发生，阳极上发生的反应应为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$ ；D. 通电一段时间后，应在阳极附近观察到黄绿色气体。答案：A。

二、电解过程的思维程序

1. 分析电解质水溶液的组成，找全离子并分阴、阳两组(不要忘记水溶液中的 H^+ 和 OH^-)。

2. 排出阴、阳两极的放电顺序

阴极：阳离子放电顺序 $\text{Ag}^+ > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{H}^+$ (酸) $> \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{H}^+$ (水) $> \text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ 。

阳极：活性电极 $> \text{S}^{2-} > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{OH}^- > \text{含氧酸根离子}$ 。

3. 分析电极反应，判断电极产物，写出电极反应式，要注意遵循原子守恒和电荷守恒。

例 3 下列各组中，每种电解质溶液电解时只生成氢气和氧气的是()。

- A. HCl 、 CuCl_2 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$
- B. NaOH 、 CuSO_4 、 H_2SO_4
- C. NaOH 、 H_2SO_4 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$
- D. NaBr 、 H_2SO_4 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$

解析 电解质溶液电解时只生成氧气和氢气，相当于是电解水，根据电解时离子的放电顺

序,当电解强酸、强碱、活泼金属含酸盐的溶液时均相当于电解水。答案: C。

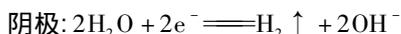
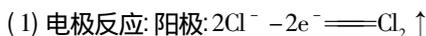
例 4 工业废水中常含有一定量的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 会对人类及生态系统产生很大损害, 电解法是一种行之有效的除去铬的方法之一。该法用 Fe 作电极电解含 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的酸性废水, 最终将铬转化为 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀, 达到净化目的。下列有关说法不正确的是()。

- A. 电解时选用 Fe 作阳极, 石墨棒作阴极
- B. 阴极附近的沉淀只有 $\text{Cr}(\text{OH})_3$
- C. 阳极附近溶液中, 发生反应的离子方程式是 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
- D. 消耗 1 mol $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 将有 336 g Fe 消耗, 因此要定期更换铁电极

解析 Fe 作阳极, 反应产生 Fe^{2+} , Fe^{2+} 与 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 发生氧化还原反应, Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 被还原为 Cr^{3+} ; 阴极是 H^+ 得到电子, 导致阴极附近溶液的碱性增强, Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 都会变为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀, B 错误; 消耗 1 mol $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 必消耗 6 mol Fe^{2+} , 根据 Fe 守恒将有 6 mol Fe 消耗, 质量为 336 g。答案: B。

三、电解原理的应用

1. 电解饱和食盐水



(2) 总反应方程式:



(3) 应用: 氯碱工业制烧碱、氯气和氢气。

2. 电镀

(1) 镀件作阴极, 镀层金属作阳极。

(2) 电解质溶液是含镀层金属阳离子的盐溶液。

(3) 特点: 阳极溶解, 阴极沉积, 电镀液的浓度不变。

3. 电解精炼铜

(1) 电极材料: 阳极为粗铜; 阴极为纯铜。

(2) 电解质溶液: 含 Cu^{2+} 的盐溶液。

(3) 电极反应: 阳极: $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ni} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$; 阴极: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ 。

微知识清单: 分析电解下列物质的过程, 并总结电解规律(用惰性电极电解)

电解质 (水溶液)	电极方程式	被电解的物质	总化学方程式或离子方程式	电解质浓度	溶液 pH	电解质溶液复原需加入的物质
含氧酸 (如 H_2SO_4)	阳极: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ 阴极: $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2 \uparrow$	水	$2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2 \uparrow$	增大	减小	加 H_2O
强碱 (如 NaOH)	阳极: $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 阴极: $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2 \uparrow + 4\text{OH}^-$	水	$2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2 \uparrow$	增大	增大	加 H_2O
活泼金属的含氧酸盐 (如 KNO_3 、 Na_2SO_4)	阳极: $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 阴极: $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2 \uparrow + 4\text{OH}^-$	水	$2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2 \uparrow$	增大	不变	加 H_2O
无氧酸 (如 HCl), 除 HF 外	阳极: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \uparrow$ 阴极: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow$	酸	$2\text{HCl} \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cl}_2 \uparrow + \text{H}_2 \uparrow$	减小	增大	通入 HCl 气体
不活泼金属的无氧酸盐 (如 CuCl_2), 除氟化物外	阳极: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \uparrow$ 阴极: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	盐	$\text{CuCl}_2 \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cu} + \text{Cl}_2 \uparrow$	减小	—	加 CuCl_2
活泼金属的无氧酸盐 (如 NaCl)	阳极: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \uparrow$ 阴极: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$	水和盐	$2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cl}_2 \uparrow + \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$	生成新电解质	增大	通入 HCl 气体
不活泼金属的含氧酸盐 (如 CuSO_4)	阳极: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ 阴极: $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cu}$	水和盐	$2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{Cu} + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$	生成新电解质	减小	加 CuO 或 CuCO_3

例 5 利用电解法可将含有 Fe、Zn、Ag、Pt 等杂质的粗铜提纯,下列叙述正确的是(多选) ()。

- A. 电解时以精铜作阳极
- B. 电解时阴极发生还原反应
- C. 粗铜连接电源负极,其电极反应是 $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$

D. 电解后,电解槽底部会形成含少量 Ag、Pt 等金属的阳极泥

解析 电解精炼铜时,应该用粗铜作阳极,连接电源的正极,A、C 错;电解时阴极上铜离子得电子发生还原反应,B 正确;由于 Ag、Pt 等金属在电极上不能失电子,故沉积到阳极底部,形成阳极泥,D 正确。答案:BD。

例 6 用铂电极电解一定浓度的下列物质的水溶液,在电解后的电解液中加入适量水,能使溶液浓度恢复到电解前浓度的是()。

- A. NaCl B. Na_2CO_3 C. CuSO_4 D. K_2S

解析 加适量水能使溶液恢复到电解前的浓度,则实际是电解水,故只有 B 项符合条件。答案: B。

四、电解方程式

1. 电解方程式的书写步骤(以用石墨作电极电解 CuSO_4 溶液为例)

第一步:明确溶液中存在哪些离子。阳离子: Cu^{2+} 、 H^+ (少量);阴离子: OH^- (少量)、 SO_4^{2-} 。

第二步:判断阴阳两极附近离子种类及离子放电顺序。阴极: $\text{Cu}^{2+} > \text{H}^+$;阳极: $\text{OH}^- > \text{SO}_4^{2-}$ 。

第三步:写电极反应式和总的电解方程式。阴极: $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cu}$;

阳极: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ 。

根据得失电子数相等,两极反应式相加得总方程式: $2\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{Cu} + \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{SO}_4$

2. 规避电解池中方程式书写的 3 个易失分点

(1) 书写电解池中电极反应式时,要以实际放电的离子表示,但书写总电解反应方程式时,弱电解质要写成分子式。(2) 要确保两极电子转移数目相同,且注明条件“电解”。(3) 电解水溶液时,应注意放电顺序中 H^+ 、 OH^- 之后的离子一般不参与放电。

例 7 用固体二氧化钛(TiO_2)生产海绵钛的装置如图 4,其原理是在较低的阴极电位下, TiO_2

中的氧离子进入熔盐,阴极最后只剩下纯钛。下列说法中正确的是()。

- A. 当电路中有 0.4mol 电子通过时,能产生 2.24L O_2
- B. 通电后, O^{2-} 向阴极移动
- C. 阴极的电极反应式为: $\text{TiO}_2 + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti} + 2\text{O}^{2-}$
- D. 石墨电极的质量不发生变化

解析 该法为电解法炼钛,A 项未给气体的状态,不能求气体的体积,错误;通电后, O^{2-} 向阳极移动,B 项错误;阴极发生还原反应 TiO_2 被还原为 Ti,C 项正确;石墨电极为阳极,有氧气生成,氧气将石墨氧化为 CO 、 CO_2 ,石墨质量减小,D 项错误。答案: C。

例 8 用惰性电极电解尿素 [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$] 的碱性溶液制氢,装置如图 5 所示,电解池中的隔膜仅阻止气体通过。电解时总的化学方程式为:



以下说法不正确的是()。

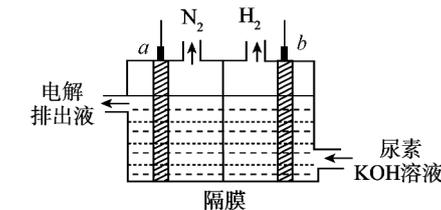


图 5

- A. a 为阳极 b 为阴极
- B. 电解时,溶液中 OH^- 向 b 极移动
- C. 阴极反应式: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$
- D. 电解后,溶液 pH 减小

解析 由电解时总的化学方程式知,氮元素由 -3 价升高到 0,发生氧化反应,在 a 极区生成,故 a 为阳极,氢元素由 +1 价降低到 0,发生还原反应,在 b 极区生成,故 b 为阴极;电解时,溶液中 OH^- 向阳极移动,B 项错误;阴极反应式: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$;电解过程中要不断消耗 OH^- ,故电解后,溶液 pH 减小。答案: B。

(收稿日期:2014-11-26)

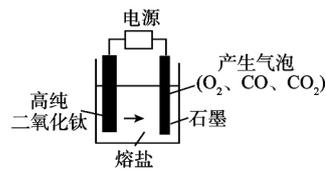


图 4