从2014年高考试题再看电解池中离子的放电规律

河北省正定中学 050800 汪义恒
河北省石家庄市教育科学研究所 050011 孟丽慧

一、问题的提出

作为电解池的一个重要内容，电极反应一直是高考命题的热点。一些教辅书上这样总结阴、阳离子在电解池两极的放电规律(两极均为惰性电极)：阳离子在阴极放电，阴离子在阳极放电。一些中学课堂上也有类似的教学现象出现，事实果真如此吗？2014年一些省市的高考试题恰恰与之相反。

二、高考试题呈现出的“反常”

1. 阳离子在阳极放电

2014年全国新课标卷Ⅱ题27：(3) PbO_2 可由PbO与次氯酸钠溶液反应制得，反应的离子方程式为

$$PbO + ClO^- = PbO_2 + Cl^-$$

PbO_2 也可以通过石墨为电极，$Pb(NO_3)_2$ 和 $Cu(NO_3)_2$ 的混合溶液为电解液电解制取。阳极发生的电极反应式为 $Pb^{2+} + 2H_2O - 2e^- = PbO_2\downarrow + 4H^+$，阴极观察到的现象是石墨上包上铜镀层；若电解液中不加入 $Cu(NO_3)_2$，阴极发生的电极反应式为 $Pb^{2+} + 2e^- = Pb\downarrow$，这样做的主要缺点是不能有效利用 Pb^{2+}。

按照教辅书上总结的规律，阳极上放电的应该是溶液中的阴离子。而结合题意，电解法制取的 PbO_2 应该是溶液中的阳离子(Pb^{2+})在阳极放电生成的。$Pb^{2+} \rightarrow PbO_2$ 是一个失电子的氧化反应过程，阳极上应该发生的恰恰是氧化反应。

2014年四川卷题11：(4) MnO_2 可作超级电容材料。用惰性电极电解 $MnSO_4$ 溶液可制得 MnO_2，其阳极的电极反应式是 $Mn^{2+} + 2H_2O - 2e^- = MnO_2 + 4H^+$。

分析思路与上题完全相同。电解法制取的 MnO_2 不是溶液中的阴离子在阳极放电生成的，而应该是溶液中的阳离子(Mn^{2+})在阳极放电生成的。$Mn^{2+} \rightarrow MnO_2$ 是一个失电子的氧化反应过程，阳极上应该发生的恰恰是氧化反应。

2. 阴离子在阴极放电

2014年山东卷题30：离子液体是一种室温熔融盐，为非水体系，由有机阳离子、$Al_2Cl_7^-$ 和 $AlCl_4^-$ 组成的离子液体作电解液时，可在钢制品上电镀铝。(1)钢制品应接电源的负极，已知电

►≤0.05 mol/L，$c(Na^+)$ = 0.05 mol/L，$c(Cl^-)$ = 0.1 mol/L。则溶液中各离子浓度的大小顺序为：$c(Cl^-) > C(NH_4^+) > c(Na^+) > c(OH^-) > c(H^+)$

3. 在离子方程式书写中的应用

例4 4 mol/L的 $NaAlO_2$ 溶液和7 mol/L的HCl等体积均匀混合，写出该反应的离子方程式____。

分析 这是一道确定反应物量的离子方程式书写的题，只要确定生成物中各量的关系即可，先设溶液的体积为1 L，利用三段量法分析如下：

	AlO_2^- +	H^+ +	H_2O =	$Al(OH)_3$
起始量：	4 mol	7 mol		0 mol
反应量：	4 mol	4 mol		4 mol
剩余量：	0 mol	3 mol		4 mol

溶液中剩余的3 mol H^+ 和生成的4 mol $Al(OH)_3$ 量又要发生化学反应：

	$Al(OH)_3$ +	$3H^+$ =	Al^{3+} +	H_2O
起始量：	4 mol	3 mol	0 mol	
反应量：	1 mol	3 mol	1 mol	
剩余量：	3 mol	0 mol	1 mol	

经分析4 mol AlO_2^- 和7 mol H^+ 反应生成3 mol $Al(OH)_3$ 和1 mol Al^{3+} 则该反应的离子方程式为

$$4AlO_2^- + 7H^+ + H_2O = 3Al(OH)_3 + Al^{3+}$$

这篇文章仅仅是笔者近几年教学实践中一点粗浅的认识和体会，关于三段式的分析问题模式还在进一步摸索和探究中。

(收稿日期：2015－10－15)

镀过程中不产生其他离子且有机阳离子不参与电极反应，阴极电极反应式为 $4Al_2Cl_7^- + 3e^- = Al + 7AlCl_4^-$。若改用 $AlCl_3$ 水溶液作电解液，则阴极产物为 H_2。

按照教辅书上总结的规律，阴极上放电的应该是溶液中的阳离子。而题中提示电镀过程中不产生其他离子且有机阳离子不参与电极反应，故阴极上放电的只能是阴离子。再结合两个含铝离子中铝和氯的原子个数比确定 $Al_2Cl_7^-$ 为反应物，$AlCl_4^-$ 和 Al 为生成物。$Al_2Cl_7^- \rightarrow Al$ 是一个得电子的还原反应过程，而阴极上应该发生的恰恰是还原反应。

三、离子放电的影响因素及规律

由上述 3 道高考试题可以看出，一些教辅书上总结的阴、阳离子在电解池两极的放电规律（两极均为惰性电极）与事实不符，是不正确的。那么，阴、阳离子在电解池两极放电应遵循什么规律？另外，哪些因素会影响到阴、阳离子的放电顺序？2014 年北京卷题 28 对此进行了探究：

2014 年北京卷题 28：用 $FeCl_3$ 酸性溶液脱除 H_2S 后的废液，通过控制电压电解得以再生。某同学使用石墨电极，在不同电压（x）下电解 pH = 1 的 0.1 mol/L $FeCl_2$ 溶液，研究废液再生机理。记录于表 1（a、b、c 代表电压值）。

表 1

序号	电压/V	阳极现象	检验阳极产物
Ⅰ	$x \geqslant a$	电极附近出现黄色，有气泡产生	有 Fe^{3+}、有 Cl_2
Ⅱ	$a > x \geqslant b$	电极附近出现黄色，无气泡产生	有 Fe^{3+}、无 Cl_2
Ⅲ	$b > x > 0$	无明显变化	无 Fe^{3+}、无 Cl_2

（1）用 KSCN 溶液检验出 Fe^{3+} 的现象是溶液变红。

（2）Ⅰ中，Fe^{3+} 产生的原因可能是 Cl^- 在阳极放电，生成的 Cl_2 将 Fe^{2+} 氧化。写出有关反应的离子方程式为：

$$2Cl^- - 2e^- = Cl_2 \uparrow$$

$$Cl_2 + 2Fe^{2+} = 2Fe^{3+} + 2Cl^-$$

（3）由Ⅱ推测，Fe^{3+} 产生的原因还可能是 Fe^{2+} 在阳极放电，原因是 Fe^{2+} 具有还原性。

（4）Ⅱ中虽未检测出 Cl_2，但 Cl^- 在阳极是否放电仍需进一步验证。电解 pH = 1 的 NaCl 溶液做对照实验，记录于表 2。

表 2

序号	电压/V	阳极现象	检验阳极产物
Ⅳ	$a > x \geqslant c$	无明显变化	有 Cl_2
Ⅴ	$c > x \geqslant b$	无明显变化	无 Cl_2

①NaCl 溶液的浓度是 0.2 mol/L。②Ⅳ中检测 Cl_2 的实验方法：取少量阳极附近的溶液，滴在淀粉 KI 试纸上，试纸变蓝。③与Ⅱ对比，得出的结论（写出两点）：通过控制电压，证实了产生 Fe^{3+} 的两种原因都成立；通过控制电压，验证了 Fe^{2+} 先于 Cl^- 放电。

从该实验结论可以看出：电压大小对阴、阳离子放电有影响。电压的影响实际上就是电流的影响。当电流通过电极时，电极上会发生一系列过程，每一步都或多或少地存在阻力。要克服这些阻力，就需要一定的推动力，表现在电极电势上就出现了与平衡状态（无电流通过时）的偏离，即产生极化现象，常用超电势来描述。

影响超电势的因素有电极材料、电极的表面状态、电流密度、温度、电解质的性质、浓度及溶液中的杂质等。阴、阳离子放电顺序取决于包含超电势的实际电势：在阴极上，电势越大，其氧化态离子越优先放电；在阳极上，电势越小，其还原态离子越优先放电，这才是阴阳离子在两极放电所遵循的规律。

四、教学建议

教学过程中应如何使学生准确把握阴、阳离子在电解池两极的放电规律，并对参加反应的离子作出准确判断呢？笔者觉得应该让学生从电解反应的本质是氧化还原反应角度入手，那就是阳极永远发生氧化反应，阴极永远发生还原反应。

对于阳离子在阳极放电和阴离子在阴极放电这个“反常”，可以学生最为熟悉的铅蓄电池为示例引入：

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \underset{充电}{\overset{放电}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_4 + 2H_2O$$

充电时，阳极放电的是 $PbSO_4$（相当于 Pb^{2+}）而不是溶液中的 OH^-：$PbSO_4 + H_2O - 2e^- = PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+$。

（收稿日期：2015 - 10 - 15）