

刍议电化学试题的类型知识点拨

湖北省襄阳市第五中学 441000 加 兵

高中新课标人教版化学《必修2》和《选修4》中都有电化学的内容,包括原电池和电解池两大部分,这部分内容是对金属活动性、氧化还原反应、电解质的电离、离子反应以及化学反应的能量变化等知识的综合考查。本文主要从严谨审题和科学思维两个角度,深入剖析学生在电化学学习中认识误区,希望对广大学生有所启迪。

一、注意电极材料的性质

例1 在25℃时将两个铂电极插入一定量的硫酸钠饱和溶液中进行电解,通电一段时间后,在阴极逸出 a mol 气体,同时有 W g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 析出,若温度不变,此时剩余溶液中溶质的质量分数为()。

- A. $\frac{W}{W+18a} \times 100\%$ B. $\frac{W}{W+36a} \times 100\%$
 C. $\frac{71W}{161(W+18a)} \times 100\%$
 D. $\frac{71W}{161(W+36a)} \times 100\%$

例2 在25℃时将两个铜电极插入一定量的硫酸钠饱和溶液中进行电解,通电一段时间后,在阴极逸出 a mol 气体,同时有 W g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 析出,若温度不变,此时剩余溶液中溶质的质量分数为()。

- A. $\frac{W}{W+18a} \times 100\%$ B. $\frac{W}{W+36a} \times 100\%$
 C. $\frac{71W}{161(W+18a)} \times 100\%$
 D. $\frac{71W}{161(W+36a)} \times 100\%$

分析 这两道题,仔细一看,只有一字之别,而电解原理却大相径庭。例1中,以铂惰性电极电解硫酸钠溶液,其实是电解水,晶体析出的原因是由于在电解过程中 H_2O 转化为 H_2 、 O_2 而减少的结果,剩余溶液仍是饱和溶液。阴极逸出 a mol 气体为 H_2 ,由 $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{通电}} 2\text{H}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$ 知,电解水的物质的量为 a mol,即析出的 W g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 $18a$ g 水中恰好是25℃的饱和溶

液,该溶液中溶质的质量分数与剩余溶液中溶质的质量分数相等。正确答案选C

例2中,铜是活性金属,作阳极时,优先氧化。电解过程中两极发生的反应为: $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$ (阳极) $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$ (阴极)。电解的总反应为: $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{通电}} \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{H}_2 \uparrow$ 。阴极逸出了 a mol H_2 ,被电解的水为 $2a$ mol,即析出的 W g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 $2a$ mol 水中恰好是25℃的饱和溶液。正确答案选D

知识点拨 电解池中,当阳极材料是活性金属时,电极优先参与反应。

二、注意电解质溶液的差异

例3 分析如图1所示的四个原电池装置,结论正确的是()。

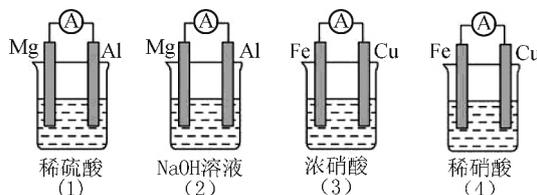


图1

A. (1)、(2)中Mg作为负极,(3)、(4)中Fe作为负极

B. (2)中Mg作为正极,电极反应式为: $6\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = 6\text{OH}^- + 3\text{H}_2 \uparrow$

C. (3)中Fe作为负极,电极反应为: $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$

D. (4)中Cu作为正极,电极反应式为: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$

分析 许多学生认为,原电池中,较活泼的金属作负极。Mg比Al活泼,Mg作负极;Fe比Cu活泼,Fe作负极,给出答案A。殊不知,(2)中Mg不与NaOH溶液发生反应,而发生 $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaAlO}_2 + 3\text{H}_2 \uparrow$,Al失去电子,则Al为负极,负极反应为 $\text{Al} - 3\text{e}^- + 4\text{OH}^- = \text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$; (3)中Fe在常温下遇浓硝酸发生钝化,原电池发生Cu与浓硝酸的氧化还原反应,Cu作负

极, $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$; (4) 中电解质溶液为稀硝酸, Cu 作正极, 电极反应式为 $\text{NO}_3^- + 3\text{e}^- + 4\text{H}^+ = \text{NO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。正确答案是 B

知识点拨 原电池的正负极不仅与电极材料有关, 也与电解质溶液的性质有关。

三、注意电解质溶液中离子反应

例4 在水中加入等物质的量的 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- , 该溶液放在用惰性材料作电极的电解槽中, 通电片刻(假定溶液足量), 则氧化产物与还原产物的质量比为()。

- A. 35:108 B. 71:108 C. 8:1 D. 16:207

分析 该题容易出现的问题是, 有的学生忽略离子共存问题从而得出选项 A 的错误结论。根据离子反应发生的条件可知, 溶液中会生成氯化银、硫酸铅白色沉淀, 即实际是硝酸钾溶液, 所以电解的实质是电解水。由此得出氧化产物为 O_2 , 还原产物为 H_2 , 物质的量之比为 1:2, 故质量比为 $(1 \times 32) : (2 \times 2) = 8:1$ 。正确答案选 C

知识点拨 电化学习题中, 要将离子共存和盐的水解的知识结合起来。

四、注意离子放电的顺序

例5 将 0.2 mol AgNO_3 、0.4 mol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、0.6 mol KCl 溶于水, 配成 100 mL 溶液, 用惰性电极电解一段时间后, 若在一极析出 0.3 mol Cu, 此时在另一极上产生的气体在标准状况下的体积为()。

- A. 4.48 L B. 5.6 L C. 6.72 L D. 7.84 L

分析 由 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$ 可知, 0.2 mol Ag^+ 和 0.2 mol Cl^- 沉淀, 溶液中剩余 0.4 mol Cl^- ; 题中, 在阴极上有 0.3 mol Cu^{2+} 放电, 由 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ 知, 转移的电子为 0.6 mol; 在阳极上先有 0.4 mol Cl^- 放电, 由 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$ 知, 生成氯气 0.2 mol, 结合电子得失守恒, 还有 0.2 mol 的 OH^- 放电: $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$, 生成 0.05 mol 氧气, 共生成 0.25 mol 气体, 在标准状况下的体积为 5.6 L。正确答案为 B

知识点拨 离子放电顺序应结合离子的氧化性或还原性来识记, 还应兼顾电子守恒。

五、注意电解液复原中的“水”

例6 用惰性电极电解一定量的硫酸铜溶液, 电解一段时间后, 向电解液中加入 0.1 mol 碱式碳酸铜晶体 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$, 恰好使溶液恢复到电解前的

浓度和 pH。(不考虑二氧化碳的溶解)。则电解过程中转移的电子的物质的量为()。

- A. 0.4 mol B. 0.5 mol C. 0.6 mol D. 0.8 mol

分析 电解后的硫酸铜溶液呈酸性, 加入碱式碳酸铜能恢复到原溶液, 发生反应为: $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CuSO}_4 + \text{CO}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$, 溶液质量增加的是 Cu^{2+} 和 OH^- , 所以实际上电解硫酸铜溶液分两个阶段进行: 第一阶段 $2\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{通电}} 2\text{Cu} + \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{SO}_4$, 第二阶段 $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{通电}} 2\text{H}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$ 。将碱式碳酸铜化学式变形为 $2\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CO}_2$, 所以加入 0.1 mol $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 相当于加入 0.2 mol CuO 和 0.1 mol H_2O , 根据 CuO 和 H_2O 的物质的量计算即可得出正确答案为 C。

知识点拨 电解后的溶液复原问题, 审题时要注意“水”的电解。

六、注意电荷的迁移方向

例7 人工光合作用能够借助太阳能, 用 CO_2 和 H_2O 制备化学原料。图2是通过人工光合作用制备 HCOOH 原理示意图, 下列说法错误的是()。

- A. 该过程是将太阳能转化为化学能的过程
B. 催化剂 a 表面发生氧化反应, 有 O_2 产生
C. 催化剂 a 附近酸性减弱, 催化剂 b 附近酸性增强
D. 催化剂 b 表面的反应是 $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HCOOH}$

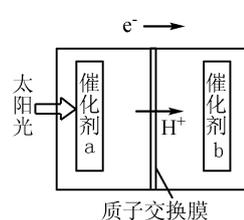


图2

分析 原电池工作时, 外电路电子从负极流出, 流向正极; 内电路阳离子向正极迁移, 阴离子向负极迁移。b 电极为正极, a 电极为负极。根据题中信息和反应特点, 该电池中发生的总反应为: $2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HCOOH} + \text{O}_2 \uparrow$; 故其将太阳能转化为化学能, A 对; 催化剂 a 表面发生氧化反应: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$, B 对; 催化剂 a 表面产生 H^+ , 酸性增强, C 错; 催化剂 b 表面发生: $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HCOOH}$, D 对。正确答案为 C

知识点拨 原电池和电解池工作时, 注意外电路电子的流动方向和内电路阴阳离子的迁移方向, 同时还要注意“电子不下水, 离子不上岸”。

(收稿日期: 2015-11-15)