

## 例谈电化学知识中的三个难点

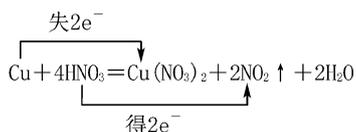
江苏省如皋市薛窑中学 226541 陆小祥

### 一、原电池电极反应式的书写

原电池是将化学能转变为电能的装置,其转化实质可看作是氧化还原反应在两电极完成时,电子经外电路转移的过程。原电池构成条件之一的电极分为正极和负极,其中正极发生还原反应,负极发生氧化反应。即原电池电极反应实质是氧化还原反应的拆分过程。因此可借助氧化还原反应的表示方法——双线桥或单线桥的表示方法来完成电极反应方程式的书写。

例 1 将铝与铜用导线连接好后浸入到盛有足量浓  $\text{HNO}_3$  溶液的烧杯中,反应开始时形成的原电池的负极反应式为:\_\_\_\_,正极反应式为:\_\_\_\_\_。

分析 常温下,Al 与浓  $\text{HNO}_3$  发生钝化,与浓  $\text{HNO}_3$  发生反应的为 Cu,其反应方程式为:



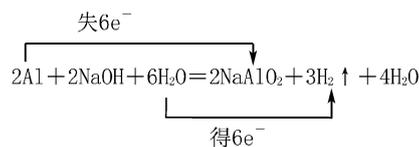
由电子转移方向可知,Cu 为原电池负极,反应式为:  $\text{Cu} - 2e^- = \text{Cu}^{2+}$ ,Al 为正极。难点在于正极反应式的书写。在正极上发生反应的物质为

$\text{NO}_3^-$ ,反应时获得电子生成  $\text{NO}_2$ ,即  $\text{NO}_3^- + 2e^- \rightarrow \text{NO}_2$ ,由 N、O 在反应前后的原子个数比及原子守恒和电荷守恒关系,可知正极反应式为:  $2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ = 2\text{NO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

或由方程式的拆分方法来确定正极反应,因为将原电池的正极、负极反应式叠加后即总反应的离子方程式,故可用总反应的离子方程式减去负极反应式来确定正极反应式。

例 2 从镁-铝合金上剪下一小片,立刻投入到盛有 5 mol/L 的 NaOH 溶液的小烧杯中,试确定合金与 NaOH 溶液反应时可能形成的微电池的负极材料是:\_\_\_\_,正极反应式为:\_\_\_\_\_。

分析 此原电池的总反应式为:  $2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2 \uparrow$ ,而非  $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaAlO}_2 + 3\text{H}_2 \uparrow$ ,因为在 Al 与 NaOH 溶液的反应中,Al 做还原剂,做氧化剂的是  $\text{H}_2\text{O}$  而不是 NaOH,用双线桥可表示为:



► (1)加入碳酸钠调节 pH 至 a,a 的范围是 \_\_\_\_\_;

(2)加入盐酸调节 pH 至 2~3 的目的是 \_\_\_\_\_;

解析 加入碳酸钠调节 pH,是要促进  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  水解完全而沉淀,但  $\text{Co}^{2+}$  不能沉淀,故  $a = 5.2 \sim 7.6$ 。过滤后得到的是  $\text{CoCl}_2$  和 NaCl 溶液,蒸发浓缩、冷却结晶得到  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  时,由于水解生成的盐酸挥发导致  $\text{CoCl}_2$  会水解完全,因此加入盐酸调节 pH 至 2~3 是为了抑制  $\text{CoCl}_2$  水解。

答案: (1)5.2~7.6; (2)抑制  $\text{CoCl}_2$  水解,防止得到的产品不纯。

### 18. 其他方法

除去硝酸中混有的硫酸时加入适量硝酸钡的

沉淀法、除去氯化钠溶液中混有的碳酸钠时加入适量盐酸的化气法、除去硫酸锌溶液中混有的硫酸铜时加入足量锌的置换法、除去铜中的氧化铜时加入足量稀硫酸的溶解法、分离铁粉和铜粉时用磁铁吸出铁粉的磁铁吸引法等。

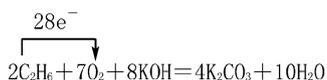
上述物质分离和提纯的前 17 种方法中,属于物理方法的有过滤、减压过滤、热过滤、结晶、分液、萃取、蒸馏、减压蒸馏、减压烘干、分馏、升华、渗析法、纸层析法;属于化学方法的有洗气、直接加热法、化学蒸气转移法、控制 pH 选择性的除去原料中的某种或全部的杂质金属离子。

(收稿日期:2014-05-22)

因此原电池的负极材料是 Al, 反应生成物为  $\text{AlO}_2^-$ , 由原子守恒、电荷守恒关系可知其反应式为:  $2\text{Al} - 6\text{e}^- + 8\text{OH}^- = 2\text{AlO}_2^- + 4\text{H}_2\text{O}$ ; 正极反应式为:  $6\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = 3\text{H}_2 \uparrow + 6\text{OH}^-$ 。

例3 一种新型燃料电池, 它以多孔镍板为电极插入 KOH 溶液中, 然后分别向两极上通乙烷和氧气, 其负极反应式为: \_\_\_\_\_。

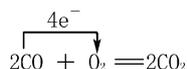
分析 该电池反应的实质为:  $2\text{C}_2\text{H}_6 + 7\text{O}_2 + 8\text{KOH} = 4\text{K}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  (生成物为  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 也可以是  $\text{KHCO}_3$ )。用单线桥可表示为:



在反应中  $\text{O}_2$  作氧化剂, 为正极反应物;  $\text{C}_2\text{H}_6$  作还原剂, 为负极反应物, 生成物为  $\text{CO}_3^{2-}$ , 即  $2\text{C}_2\text{H}_6 - 28\text{e}^- \rightarrow 4\text{CO}_3^{2-}$ , 由原子守恒、电子守恒关系可知反应式为:  $2\text{C}_2\text{H}_6 - 28\text{e}^- + 36\text{OH}^- = 4\text{CO}_3^{2-} + 24\text{H}_2\text{O}$ 。再由方程式的拆分方法可得正极反应式为:  $7\text{O}_2 + 28\text{e}^- + 14\text{H}_2\text{O} = 28\text{OH}^-$ 。

例4 一种新型熔融盐燃料电池具有高发电效率而倍受重视。现有  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的熔融盐混合物作电解质, 一极通 CO 气体, 另一极通  $\text{O}_2$  和  $\text{CO}_2$  的混合气体, 制作  $650^\circ\text{C}$  时工作的燃料电池, 其电池负极反应式为: \_\_\_\_\_ 正极反应式为: \_\_\_\_\_。

分析 该反应的实质为:



CO 为负极反应物, 主要反应关系为:  $2\text{CO} - 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_2$ , 由原子守恒及电荷守恒关系可知反应式为:  $2\text{CO} - 4\text{e}^- + 2\text{CO}_3^{2-} = 4\text{CO}_2$ , 正极电极反应是:  $\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- = 2\text{CO}_3^{2-}$ 。

由以上例题分析可知, 在书写电池电极反应方程式时, 还应注意以下几个方面的问题: (1) 注意电解质溶液或熔融电解质对电极反应的影响; (2) 注意原子守恒、电荷守恒等关系的应用; (3) 注重运用方程式的变换方法, 即方程式的叠加或拆分形式。

### 二、混合溶液电解时定性与定量分析

例5 0.4 mol  $\text{CuSO}_4$  和 0.4 mol  $\text{NaCl}$  溶于水配制成 1L 的溶液, 用惰性电极电解, 当一个电极得到 0.3 mol Cu 时, 另一个电极上生成的气体在标准状况下的体积为( )。

- A. 5.6 L B. 6.72 L C. 1.344 L D. 11.2 L

解析 根据离子的放电顺序可知, 阴极上先是  $\text{Cu}^{2+}$  得电子生成 Cu; 而后是  $\text{H}^+$  得电子生成  $\text{H}_2$ , 电极反应式分别为:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ ;  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$ 。阳极上先是  $\text{Cl}^-$  放电生成  $\text{Cl}_2$ , 而后  $\text{OH}^-$  失电子生成  $\text{O}_2$ , 电极反应式分别为:  $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$ ;  $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$ 。

由于在阴极上只得到 0.3 mol Cu,  $\text{Cu}^{2+}$  未完全反应, 不会有  $\text{H}_2$  产生, 而在阳极, 由电子转移守恒可知, 0.4 mol  $\text{Cl}^-$  放电后又将有 0.2 mol  $\text{OH}^-$  放电, 故在阳极处收集到 0.2 mol  $\text{Cl}_2$  和 0.05 mol  $\text{O}_2$ , 总体积为 5.6 L。

### 三、电解过程的“反接电解”问题

例6 以 Fe 和石墨为电极制备  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  沉淀, 装置如图 1 所示, 则:

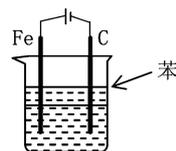


图 1

(1) 阳极的电极反应式为 \_\_\_\_\_。

(2) 若通电后, 在阳极区立即产物沉淀, 则应选择的电解质溶液为 \_\_\_\_\_。若在两电极间产生沉淀, 则应选择的电解质溶液为 \_\_\_\_\_。

- A.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  B.  $\text{NaCl}$  C.  $\text{NaOH}$

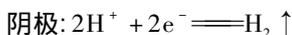
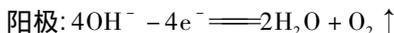
(3) 向烧杯中加入苯的目的是 \_\_\_\_\_。

(4) 电解一段时间后, 将电极与电源反接, 可观察到的现象是 \_\_\_\_\_。

分析 以 Fe 为阳极, 分别电解  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  或  $\text{NaOH}$  溶液时, 阳极电极反应式为:  $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ , 阴极电极反应式为:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$ , 电解总反应方程式为:  $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{H}_2 \uparrow$ 。由于  $\text{NaOH}$  溶液中存在大量  $\text{OH}^-$ , 故通电后, 在阳极区即可产生沉淀。而  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  溶液呈中性, 通电后  $\text{H}^+$  在阴极放电, 使水的电离平衡正向移动, 阴极区产生  $\text{OH}^-$ , 因而在两电极间产生沉淀。

由于  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  易被空气中的氧气氧化, 加入苯的目的是隔绝空气, 防止生成的  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  被氧化。

通电一段时间后, 反接电源, 则 Fe 为阴极, 电极反应式为:



由于有  $\text{O}_2$  生成, 将  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  氧化, 可观察到白色沉淀变为灰绿色, 最终得到红棕色沉淀。

例 7 如图 2 所示,将质量均为 8 g 的铜片与铂片插入到 2 L  $\text{CuSO}_4$  溶液中,以电流强度  $I$  通电 5 min,然后反接电源继续通电 10 min,此时  $\text{CuSO}_4$  恰好完全被电解,铂电极上产生标准状况下气体 1.12 L。

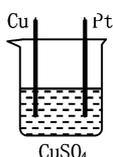


图 2

(1) 依次写出 5 min ~ 15 min 内铂电极上的电极反应式\_\_\_\_\_;

(2) 电解后溶液的 pH = \_\_\_\_\_(忽略溶液体积变化);

(3) 若要使电解质溶液恢复到与电解前完全一样,可加入\_\_\_\_\_(填化学式)\_\_\_\_\_g;

(4) 在图 3 中画出铜电极质量随时间变化的关系曲线。

(5) 若使用的电源为铅蓄电池,反应方程式为:  $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。则在 0 min ~ 5 min 时消耗 Pb 的质量(Pb 的相对原子质量为 207)为\_\_\_\_\_g,消耗  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的物质的量为\_\_\_\_\_mol。若电解完成后,对该蓄电源进行充电,与外电源正极相连接的为蓄电池的\_\_\_\_\_(填“正极”或“负极”)。

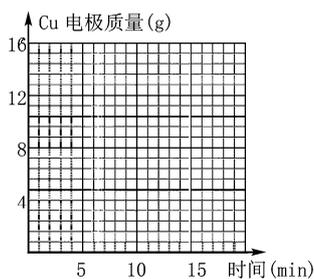
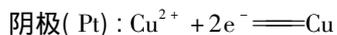
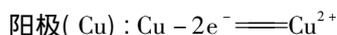
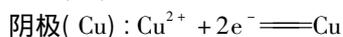
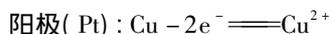


图 3

分析 Cu 为非惰性电极,因此在 0 min ~ 5 min 时的电极反应式为:

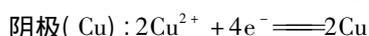
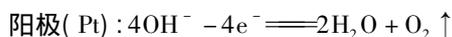


反接电源后,由于 Pt 电极上有 Cu 析出,故在 5 min ~ 10 min 时的电极反应式为:



即在 10 min 时 电解质溶液又恢复到原状态。

在 10 min ~ 15 min 时的电极反应式为:



当生成 1.12 L  $\text{O}_2$  时,得到  $n(\text{Cu}) = 0.1 \text{ mol} \times 64 \text{ g/mol} = 6.4 \text{ g}$ ,  $n(\text{H}^+) = 0.2 \text{ mol}$ ,  $c(\text{H}^+) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

因此 5 min ~ 15 min 内铂电极上的电极反应式为  $\text{Cu} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$ ,  $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$ 。电解后溶液的 pH = 1。若要使溶液恢复到原状态,则应加入  $\text{CuO}: 0.1 \text{ mol} \times 80 \text{ g/mol} = 8.0 \text{ g}$ 。

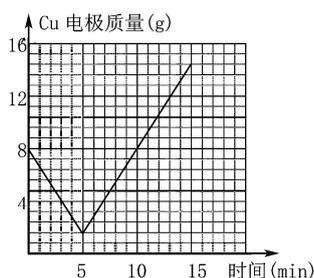
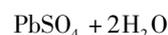
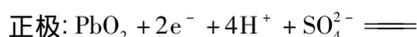
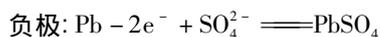


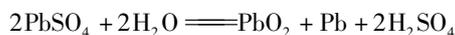
图 4

在 10 min ~ 15 min 时阴极上析出 6.4 g Cu, 则在 0 min ~ 5 min 时,有 6.4 g Cu 转化为  $\text{Cu}^{2+}$ , Cu 电极的质量由 8 g 变为  $8 \text{ g} - 6.4 \text{ g} = 1.6 \text{ g}$ 。在 10 min ~ 15 min 时由于 Cu 析出,电极质量又恢复为 8.0 g,在 10 min ~ 15 min 时电极的质量又由 8.0 g 变为  $8.0 \text{ g} + 6.4 \text{ g} = 14.4 \text{ g}$ 。因此铜电极质量随时间变化的关系曲线如图 4 所示。铅蓄电池的电极分别为 Pb 和  $\text{PbO}_2$ ,电解质是一定浓度的硫酸,其放电过程为原电池,电极反应为:

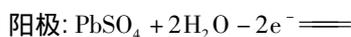
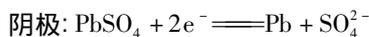


在 0 min ~ 5 min 时,Cu 电极上共有 0.1 mol Cu 生成  $\text{Cu}^{2+}$ ,转移电子的物质的量为 0.2 mol,由电子转移守恒关系可知反应的 Pb 的物质的量为 0.1 mol,质量为 20.7 g。由总反应方程式可知消耗  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的物质的量为 0.2 mol。

对铅蓄电源进行充电时,蓄电池为电解池,反应方程式为:



电极反应式为:



因此与外电源正极相连的为蓄电池的正极。

(收稿日期: 2014 - 06 - 10)