

## 盘点高考电化学“五大”考点

黑龙江省鸡西市第一中学 (158100) 王维德

电化学属于基础理论,它是高考的热点,再现率达100%。从近年高考题来看,电化学侧重考查工作原理及应用、电极判断、电极反应和总反应的书写、电流(或电子流动)方向、离子移动方向、金属的腐蚀与防护、相关计算等。本文就高考电化学常见考点介绍如下:

### 考点一、一座“盐桥”连接“两池”形成回路

电化学装置中都有两个电极,分别发生氧化反应与还原反应。若两个电极插在同一电解质溶液的容器内,则由于阴阳离子的移动速率不同而导致两极之间出现浓度差,以及因电极本身直接与离子反应而导致两极之间电势差变小,影响了电流的稳定。为了解决这个问题,人们使用了盐桥。盐桥主要出现在原电池中,有时也可在电解池中出现,其主要作用就是构建闭合的内电路,但不影响反应的实质。盐桥内常为饱和氯化钾、硝酸钾等溶液。

#### 1. 明确原理,设计装置

例1 电解食盐水制备  $\text{Cl}_2$  是将电能转化为化学能,而原电池可将化学能转化为电能。设计两种类型的原电池,探究其能量转化效率。限选材料:  $\text{ZnSO}_4(\text{aq})$ 、 $\text{FeSO}_4(\text{aq})$ 、 $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ ; 铜片、铁片、锌片

▶是  $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$ 。

答案: (1)  $\text{NH}_4^+$ ;  $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \xrightarrow{\Delta} \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

(2)  $\text{H}_2\text{S}$ ;  $\text{OH}^-$ ;  $\text{S}^{2-}$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{S}]^{2-}$

例4  $A^+$ 、 $B^+$ 、 $C^-$ 、 $D$ 、 $E$  五种微粒(分子或离子),它们都分别含有10个电子,已知它们有如下转化关系: ①  $A^+ + C^- \xrightarrow{\Delta} D + E$  ②  $B^+ + C^- \longrightarrow 2D$

(1) 写出①的离子方程式\_\_\_\_; 写出②的离子方程式\_\_\_\_。

(2) 除  $D$ 、 $E$  外,请再写出两种含10个电子的分子\_\_\_\_。

(3) 除  $A^+$ 、 $B^+$  外,请再写出两种含10个电子的阳离子\_\_\_\_。

解析 根据表1的10电子微粒以及  $A^+ + C^- \xrightarrow{\Delta} D + E$  和  $B^+ + C^- \longrightarrow 2D$  的转化关系,可推知  $A^+$  为  $\text{NH}_4^+$ ,  $B^+$  为  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $C^-$  为  $\text{OH}^-$ ,  $D$  为  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $E$  为

和导线。

①完成原电池甲的装置示意图(见图1)并作相应标注,要求:在同一烧杯中,电极与溶液含相同的金属元素。

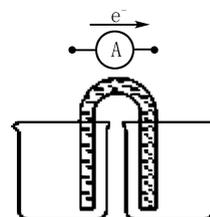


图1

②以铜片为电极之一,  $\text{CuSO}_4(\text{aq})$  为电解质溶液,只在一个烧杯中组装原电池乙,工作一段时间后,可观察到负极\_\_\_\_。

③甲乙两种原电池可更有效地将化学能转化为电能的是\_\_\_\_,其原因是\_\_\_\_。

解析 ①根据题给条件和原电池的构成条件可得: a. 若用  $\text{Zn}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ 、 $\text{ZnSO}_4(\text{aq})$  组成原电池,  $\text{Zn}$  作负极,  $\text{Cu}$  作正极,  $\text{Zn}$  插入到  $\text{ZnSO}_4(\text{aq})$  中,  $\text{Cu}$  插入到  $\text{CuSO}_4(\text{aq})$  中。 b. 若用  $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{FeSO}_4(\text{aq})$ 、 $\text{CuSO}_4(\text{aq})$  组成原电池,  $\text{Fe}$  作负极,  $\text{Cu}$  作正极,  $\text{Fe}$  插入到  $\text{FeSO}_4(\text{aq})$  中,  $\text{Cu}$  插入到  $\text{CuSO}_4(\text{aq})$  中。 c. 注意,画图时要注意电极名称、电极材料、电解质溶液名称(或化学式),并形成闭合回路。②由于金属活动性  $\text{Zn} > \text{Fe} > \text{Cu}$ , 锌片或铁片作负极, 由于

$\text{NH}_3$ ,  $A^+ + C^- \xrightarrow{\Delta} D + E$  对应的离子方程式是  $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \xrightarrow{\Delta} \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ,  $B^+ + C^- \longrightarrow 2D$  对应的离子方程式是  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ 。除了  $D(\text{H}_2\text{O})$ 、 $E(\text{NH}_3)$  外,含10个电子的分子还有  $\text{CH}_4$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{Ne}$ 。除  $A^+(\text{NH}_4^+)$ 、 $B^+(\text{H}_3\text{O}^+)$  外,含10个电子的阳离子还有  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 。

答案: (1)  $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \xrightarrow{\Delta} \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ;

$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

(2)  $\text{CH}_4$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{Ne}$ (任写两种即可)

(3)  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ (任写两种即可)

10和18电子微粒的应用,关键在于熟记这些微粒并掌握它们的性质。而要熟记10和18电子微粒,则必须学会用相关元素来推导这些微粒,只有这样,才能记得牢、记得久,即使一时忘记也能推导出来。

(收稿日期:2015-07-19)

Zn 或 Fe 直接与  $\text{CuSO}_4$  溶液接触, 工作一段时间后, 负极逐渐溶解, 表面有红色固体析出。③带有盐桥的甲原电池中负极没有和  $\text{CuSO}_4$  溶液直接接触, 二者不会直接发生置换反应, 化学能不能转化为热能, 几乎全部转化为电能; 而原电池乙中的负极与  $\text{CuSO}_4$  溶液直接接触, 两者会发生置换反应, 部分化学能转化为热能, 化学能不能全部转化为电能。

答案: ①如图 2 所示 (或其他合理答案); ②电极逐渐溶解, 表面有红色固体析出; ③甲在甲装置中, 负极不和  $\text{Cu}^{2+}$  接触, 避免了  $\text{Cu}^{2+}$  直接与负极发生反应而使化学能转化为热能。

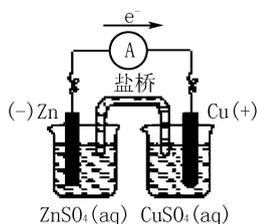


图 2

2. “盐桥”的作用与化学平衡的移动

例 2 控制适合的条件, 将反应  $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$  设计成如图 3 所示的原电池。下列判断不正确的是( )。

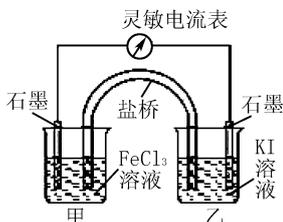


图 3

A. 反应开始时, 乙中石墨电极上发生氧化反应

B. 反应开始时, 甲中石墨电极上  $\text{Fe}^{3+}$  被还原

C. 电流表读数为零时, 反应达到化学平衡状态

D. 电流表读数为零后, 在甲中溶入  $\text{FeCl}_2$  固体, 乙中的石墨电极为负极

解析 由图示结合原电池原理分析可知,  $\text{Fe}^{3+}$  得电子变成  $\text{Fe}^{2+}$  被还原,  $\text{I}^-$  失去电子变成  $\text{I}_2$  被氧化, 所以 A、B 正确; 电流表读数为零时  $\text{Fe}^{3+}$  得电子速率等于  $\text{Fe}^{2+}$  失电子速率, 反应达到平衡状态; D 项在甲中溶入  $\text{FeCl}_2$  固体, 平衡  $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$  向左移动,  $\text{I}_2$  被还原为  $\text{I}^-$ , 乙中石墨为正极, 不正确。答案: D

考点二、几种重要的“新型”化学电池

高考中常见的新型电池有“氢镍电池”、“高铁电池”、“碱性锌锰电池”、“海洋电池”、“燃料电池”(如新型细菌燃料电池、氢氧燃料电池、丁烷燃料电池、甲醇质子交换膜燃料电池、CO 燃料电池、“锂离子电池”、“锌银电池”、“钮扣电池”、“Mg - AgCl 电池”、“Mg -  $\text{H}_2\text{O}_2$  电池”等。

1. “一池多变”的燃料电池

例 3 一种基于酸性燃料电池原理设计的酒精检

测仪, 负极上的反应为  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} - 4\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{H}^+$ 。下列有关说法正确的是( )。

A. 检测时, 电解质溶液中的  $\text{H}^+$  向负极移动

B. 若有 0.4 mol 电子转移, 则在标准状况下消耗 4.48 L 氧气

C. 电池反应的化学方程式为  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$

D. 正极上发生的反应为  $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$

解析 解答本题时审题是关键, 反应是在酸性电解质溶液中进行的。在原电池中, 阳离子要往正极移动, 故 A 错; 因电解质溶液是酸性的, 不可能存在  $\text{OH}^-$ , 故正极的反应式为  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ , 转移 4 mol 电子时消耗 1 mol  $\text{O}_2$ , 则转移 0.4 mol 电子时消耗 2.24 L  $\text{O}_2$ , 故 B、D 错; 电池反应式即正、负极反应式之和, 将两极的反应式相加可知 C 正确。

答案: C

2. “久考不衰”的可逆电池

例 4 镍氢电池 (NiMH) 目前已经成为混合动力汽车的一种主要电池类型。NiMH 中的 M 表示储氢金属或合金。该电池在充电过程中的总反应方程式是:  $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{NiOOH} + \text{MH}$

已知:  $6\text{NiOOH} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightleftharpoons 6\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{NO}_2^-$ 。

下列说法正确的是( )。

A. NiMH 电池放电过程中正极的电极反应式为  $\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$

B. 充电过程中  $\text{OH}^-$  离子从阳极向阴极迁移

C. 充电过程中阴极的电极反应式:  $\text{H}_2\text{O} + \text{M} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MH} + \text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  中的 H 被 M 还原

D. NiMH 电池中可以用 KOH 溶液、氨水等作为电解质溶液

解析 A 项, 放电过程中, NiOOH 得电子, 化合价降低, 发生还原反应, 该项正确; B 项, 充电过程中发生电解池反应,  $\text{OH}^-$  从阴极向阳极迁移, 该项错误; C 项, 充电过程中, 阴极 M 得到电子, M 被还原,  $\text{H}_2\text{O}$  中的 H 化合价没有发生变化, 该项错误; D 项, NiMH 在 KOH 溶液、氨水中会发生氧化还原反应, 该项错误。答案: A

考点三、电解池的“不寻常”应用

这样突破电解池: ①分清阴、阳极, 与电源正极相连的为阳极, 与电源负极相连的为阴极, 两极的反应为“阳氧阴还”。②剖析离子移向, 阳离子移向阴极, 阴离子移向阳极。③注意放电顺序。④书写电极反应式, 注意得失电子守恒。⑤正确判断产物。阳极

产物的判断首先看电极,如果是活性电极作阳极,则电极材料失电子,电极溶解(注意:铁作阳极溶解生成  $\text{Fe}^{2+}$ ,而不是  $\text{Fe}^{3+}$ );如果是惰性电极,则需看溶液中阴离子的失电子能力,阴离子放电顺序为  $\text{S}^{2-} > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{OH}^-$  (水). 阴极产物的判断直接根据阳离子的放电顺序进行判断:  $\text{Ag}^+ > \text{Hg}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{H}^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{H}^+$  (水).  
 ⑥恢复原态措施. 电解后有关电解质溶液恢复原态的问题应该用质量守恒法分析.

1. 电解原理在“治理环境”中的不寻常应用

例5 工业上电解

法处理含镍酸性废水并得到单质Ni的原理如图4所示. 下列说法不正确的是( ).

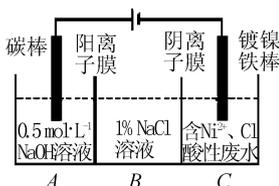


图4

已知: ①  $\text{Ni}^{2+}$  在弱酸性溶液中发生水解, ② 氧化性:  $\text{Ni}^{2+}$  (高浓度)  $> \text{H}^+ > \text{Ni}^{2+}$  (低浓度).

- A. 碳棒上发生的电极反应:  $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- B. 电解过程中 B 中 NaCl 溶液的物质的量浓度将不断减少
- C. 为了提高 Ni 的产率, 电解过程中需要控制废水 pH
- D. 若将图中阳离子膜去掉, 将 A、B 两室合并, 则电解反应总方程式发生改变

解析 电极反应式为阳极:  $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$  阴极:  $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$ ,  $\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$

A 项正确; B 项, 由于 C 中  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{H}^+$  不断减少,  $\text{Cl}^-$  通过阴离子膜从 C 移向 B, A 中,  $\text{OH}^-$  不断减少,  $\text{Na}^+$  通过阳离子膜从 A 移向 B, 所以 B 中 NaCl 溶液的物质的量浓度不断增大, 错误; C 项, 由于  $\text{H}^+$  的氧化性大于  $\text{Ni}^{2+}$  (低浓度) 的氧化性, 所以为了提高 Ni 的产率, 电解过程需要控制废水 pH; D 项, 若去掉阳离子膜, 在阳极  $\text{Cl}^-$  放电生成  $\text{Cl}_2$ , 正确. 答案: B

2. 电解原理在“制备物质”中的不寻常应用

例6 根据  $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$  设计

图5所示装置(均为惰性电极)电解  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  溶液制取  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 图中右侧电极连接电源的\_\_\_\_极, 其电极反应式为\_\_\_\_.

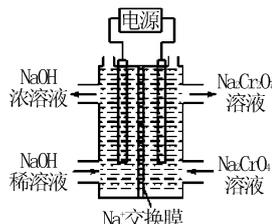


图5

解析 根据 NaOH

溶液浓度的变化及  $\text{Na}^+$  交换膜, 左侧为阴极区域, 右侧为阳极区域, 电极反应式为阴极:  $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2 \uparrow + 4\text{OH}^-$ , 阳极:  $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ . 在阳极区域:  $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ .

答案: 正极  $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .

考点四、金属腐蚀与防护的“两种比较”、“两种方法”

金属腐蚀的本质就是金属失电子被氧化, 金属腐蚀有化学腐蚀和电化学腐蚀两种类型. 判断金属腐蚀快慢的规律: 电解原理引起的腐蚀  $>$  原电池原理引起的腐蚀  $>$  化学腐蚀  $>$  有防护腐蚀措施的腐蚀 (电解原理的防护  $>$  原电池原理的防护)

1. 两种腐蚀的比较

例7 利用图6装置进行实验, 开始时 a、b 两处液面相平, 密封好, 放置一段时间. 下列说法不正确的是( ).

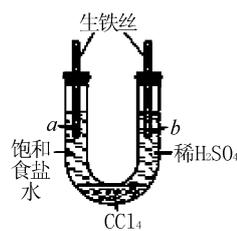
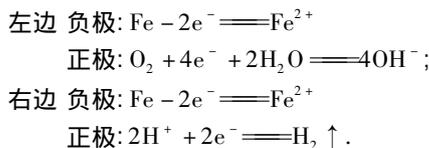


图6

- A. a 管发生吸氧腐蚀, b 管发生析氢腐蚀
- B. 一段时间后 a 管液面高于 b 管液面
- C. a 处溶液的 pH 增大 b 处溶液的 pH 减小
- D. a、b 两处具有相同的电极反应式:  $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$

解析 根据装置图判断, 左边铁丝发生吸氧腐蚀, 右边铁丝发生析氢腐蚀, 其电极反应为



a、b 处的 pH 均增大, C 错误. 答案: C

2. 腐蚀类型与防护方法

例8 利用图7装置, 能完成很多电化学实验. 下列有关此装置的叙述中, 错误的是( ).

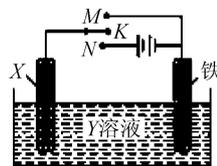


图7

- A. 若 X 为锌棒, Y 为 NaCl 溶液, 开关 K 置于 M 处, 可减缓铁的腐蚀, 这种方法称为牺牲阳极的阴极保护法
- B. 若 X 为碳棒, Y 为 NaCl 溶液, 开关 K 置于 N 处, 可减缓铁的腐蚀, 这种方法称为外加电流的阴极保护法
- C. 若 X 为铜棒, Y 为硫酸铜溶液, 开关 K 置于 M 处时, 铁电极上的电极反应式为  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$

D. 若  $X$  为铜棒,  $Y$  为硫酸铜溶液, 开关  $K$  置于  $N$  处时, 溶液中各离子浓度都不会发生变化

解析 A 项, 当开关  $K$  置于  $M$  处时,  $Zn$  作负极被腐蚀, 称作牺牲阳极的阴极保护法; B 项, 当开关  $K$  置于  $N$  处时,  $Fe$  作阴极被保护, 称作外加电流的阴极保护法; C 项, 铁作负极, 电极反应式为  $Fe - 2e^- = Fe^{2+}$ ; D 项, 该装置为电镀池, 溶液中各离子浓度不会发生变化. 答案: C

考点五、利用“电子守恒”思想突破电化学的计算

电化学计算的基本方法和技巧: 原电池和电解池的计算包括两极产物的定量计算、溶液 pH 的计算、相对原子质量和阿伏加德罗常数的计算、产物的量与电量关系的计算等.

1. 无明显“外接电源”的电解池“串联”的判断与计算

例 9 如图 8 所示, 其中甲池的总反应式为  $2CH_3OH + 3O_2 + 4KOH = 2K_2CO_3 + 6H_2O$ , 下列说法正确的是( ).

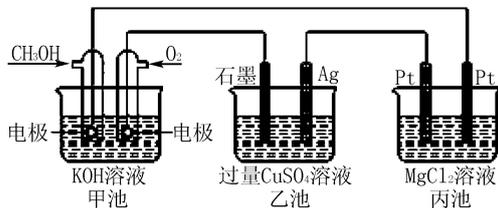


图 8

A. 甲池是电能转化为化学能的装置, 乙、丙池是化学能转化电能的装置

B. 甲池通入  $CH_3OH$  的电极反应式为  $CH_3OH - 6e^- + 2H_2O = CO_3^{2-} + 8H^+$

C. 反应一段时间后, 向乙池中加入一定量  $Cu(OH)_2$  固体能使  $CuSO_4$  溶液恢复到原浓度

D. 甲池中消耗 280 mL (标准状况下)  $O_2$ , 此时丙池中理论上最多产生 1.45 g 固体

解析 甲池为原电池, 作为电源, 乙池、丙池为两个电解池. 根据原电池的形成条件, 通入  $CH_3OH$  的一极为负极, 通入  $O_2$  的一极为正极, 所以石墨、Pt (左) 作阳极, Ag、Pt (右) 作阴极; B 项, 负极反应:  $CH_3OH - 6e^- + 8OH^- = CO_3^{2-} + 6H_2O$ ; C 项, 应加入  $CuO$  或  $CuCO_3$ ; D 项, 丙池中:  $MgCl_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{电解}} Mg(OH)_2 \downarrow + Cl_2 \uparrow + H_2 \uparrow$ , 消耗 0.0125 mol  $O_2$ , 转移 0.05 mol 电子, 生成 0.025 mol  $Mg(OH)_2$ , 其质量为 1.45 g.

答案: D

2. 有明显“外接电源”的电解池“串联”的判断

与计算

例 10 在如图 9 所示的装置中, 若通直流电 5 min 时, 铜电极质量增加 2.16 g. 试回答下列问题.

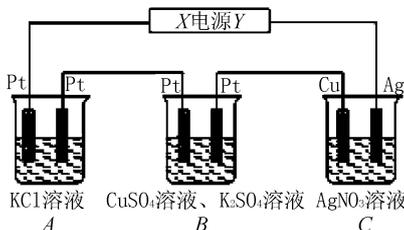


图 9

(1) 电源中  $X$  电极为直流电源的\_\_\_\_极.

(2) pH 变化: A: \_\_\_\_\_, B: \_\_\_\_\_, C: \_\_\_\_\_ (填“增大”、“减小”或“不变”)

(3) 通电 5 min 时  $B$  中共收集 224 mL (标准状况下) 气体, 溶液体积为 200 mL, 则通电前  $CuSO_4$  溶液的物质的量浓度为\_\_\_\_ (假设电解前后溶液体积无变化).

(4) 若  $A$  中  $KCl$  足量且溶液的体积也是 200 mL, 电解后, 溶液的 pH 为\_\_\_\_ (假设电解前后溶液体积无变化).

解析 (1) 三个装置是串联的电解池. 电解  $AgNO_3$  溶液时,  $Ag^+$  在阴极发生还原反应变为  $Ag$ , 所以质量增加的铜电极是阴极, 则银电极是阳极,  $Y$  是正极,  $X$  是负极. (2) 电解  $KCl$  溶液生成  $KOH$ , 溶液 pH 增大; 电解  $CuSO_4$  溶液生成  $H_2SO_4$ , 溶液 pH 减小; 电解  $AgNO_3$  溶液, 银为阳极, 不断溶解,  $Ag^+$  浓度基本不变, pH 不变. (3) 通电 5 min 时,  $C$  中析出 0.02 mol  $Ag$ , 电路中通过 0.02 mol 电子.  $B$  中共收集 0.01 mol 气体, 若该气体全为氧气, 则电路中需通过 0.04 mol 电子, 电子转移不守恒. 因此,  $B$  中电解分为两个阶段, 先电解  $CuSO_4$  溶液, 生成  $O_2$ , 后电解水, 生成  $O_2$  和  $H_2$ .  $B$  中收集到的气体是  $O_2$  和  $H_2$  的混合物. 设电解  $CuSO_4$  溶液时生成  $O_2$  的物质的量为  $x$ , 电解  $H_2O$  时生成  $O_2$  的物质的量为  $y$ , 则  $4x + 4y = 0.02$  mol (电子转移守恒),  $x + 3y = 0.01$  mol (气体体积之和), 解得  $x = y = 0.0025$  mol, 所以  $n(CuSO_4) = 2 \times 0.0025$  mol = 0.005 mol,  $c(CuSO_4) = 0.005$  mol / 0.2 L = 0.025 mol · L<sup>-1</sup>. (4) 通电 5 min 时,  $A$  中放出 0.01 mol  $H_2$ , 溶液中生成 0.02 mol  $KOH$ ,  $c(OH^-) = 0.02$  mol / 0.2 L = 0.1 mol · L<sup>-1</sup>, pH = 13.

答案: (1) 负; (2) 增大、减小、不变;

(3) 0.025 mol · L<sup>-1</sup>; (4) 13.

(收稿日期: 2015 - 08 - 12)