



化学

巧用分析思路 攻克电化学难点

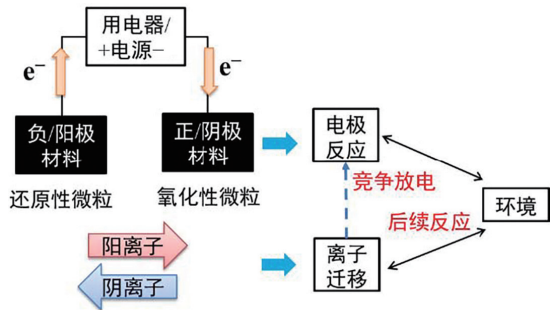
北京市第十二中学 梁杜娟 张青伟

电化学与生产生活联系非常紧密,是高中化学课程中的重要组成部分,也是高考热点。高中电化学在知识层面涉及原电池、电解池以及金属的腐蚀与防护等内容,在能力层面需要综合运用氧化还原反应、守恒关系等进行分析推理,解决实际问题。当多种微粒共存于同一体系时,考生在放电顺序、微粒浓度变化、守恒计算、离子交换膜分析等方面常会感到困惑。因此,提高学习效率、自主构建并熟练运用系统的分析思路,成为解决电化学问题的重点。

电化学问题的分析思路

电化学是研究化学能和电能相互转化的科学,虽然原电池中有用电器、电解池需要电源,但两者的学科本质是一致的,都是由还原性微粒发生氧化反应的一极(负极或阳极)、氧化性微粒发生还原反应的一极(正极或阴极)、离子导体(电解质溶液、离子交换膜等)、电子导体(导线、电极材料等)组成的。

在分析电化学问题时,首先需要寻找放电微粒,包括电极上多种微粒竞争放电,甚至定向迁移过来的微粒也可能参与竞争放电;其次是电极反应产物可能会与环境中其他微粒发生后续反应,影响微粒间的数量关系;最后还有结合真实情境的装置作用分析,例如离子交换膜的选择等。同学们可以参考下图对电化学问题进行结构性梳理。



电化学问题分析中的难点

1. 多微粒竞争放电

原电池需要自发的氧化还原反应,通常是还原性或氧化性强的微粒更易在电极放电;电解池中有电源,优先考虑阳极金属(除Au、Pt等)失电子且电极周围的多种微粒都有可能竞争放电。

【例题1】(2024年北京卷第18题节选)粗铜(杂质为Fe)经酸浸处理,再进行电解精炼;电解时用酸化的CuSO₄溶液做电解液,并维持一定的c(H⁺)和c(Cu²⁺)。粗铜若未经酸浸处理,消耗相同电量时,会降低得到纯铜的量,原因是_____。

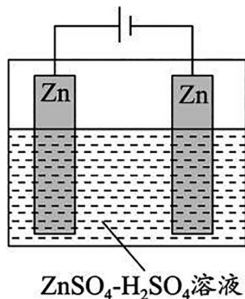
【答案】若粗铜未经酸浸,会残留较多Fe,在电解时,阳极会发生反应Fe-2e⁻=Fe²⁺,Fe²⁺易被O₂氧化为Fe³⁺,Fe³⁺在阴极发生反应Fe³⁺+e⁻=Fe²⁺。

【解析】消耗相同电量得到纯铜的量减少,说明阴极除了Cu²⁺得电子外,还有其他氧化性微粒竞争放电。粗铜中的杂质Fe经酸浸处理可以除去,但若未经酸浸处理,会残留较多的Fe,在阳极Fe-2e⁻=Fe²⁺。电解时电解液中c(Cu²⁺)维持一定,且Fe²⁺的氧化性较弱,故Fe²⁺不会在阴极与Cu²⁺竞争得电子。c(H⁺)维持一定,故H⁺放电也不会影响消耗相同电量时得到纯铜的量。Fe²⁺有还原性,易被O₂氧化为Fe³⁺,而Fe³⁺氧化性较强,迁移到阴极后Fe³⁺+e⁻=Fe²⁺,故消耗相同电量时会降低得到纯铜的量。

2. 定量分析

在电化学装置中,电路中电子转移的数目与两极得失电子的数目、溶液中迁移的阴阳离子所带的电荷数目相同。在多微粒放电体系中,微粒得/失电子数之和为电路中转移的电子数,也等于阴/阳离子定向迁移所带的电荷数目。

【例题2】酸性介质中电沉积制锌粉:以ZnSO₄和H₂SO₄混合液(pH为4~6)为电解质溶液,用下图装置电解制锌粉。一定条件下,实验测得电流效率为80%。



已知:电流效率 = $\frac{\text{实际上析出金属的量}}{\text{理论上析出金属的量}} \times 100\%$

- ① 阴极的电极反应有_____。
② 制得65g锌粉时,电解质溶液中Zn²⁺的物质的量至少增加_____mol。

【答案】① Zn²⁺+2e⁻=Zn, 2H⁺+2e⁻=H₂↑ ② 0.25

【解析】电解制Zn的电流效率为80%,说明除Zn²⁺+2e⁻=Zn,还存在2H⁺+2e⁻=H₂↑。生成65g Zn需要消耗1mol Zn²⁺,同时转移2mol e⁻,占总转移电子数的80%。故总转移电子数为2.5mol,阳极产生1.25mol Zn²⁺。综合消耗量和生成量,Zn²⁺增加0.25mol。若考虑Zn直接与H₂SO₄反应,Zn²⁺增加量还会更多。

3. 与环境中微粒的后续反应

电极反应产物与电解质中的微粒会发生后续反应,在配平电极反应时应考虑溶液中其他微粒存在形式的变化,在分析微粒浓度变化时应综合考虑电极反应、离子迁移的总体影响。

【例题3】某小组模拟工业上处理含Cr₂O₇²⁻的废水,通过电解将Cr₂O₇²⁻转化为Cr³⁺后再转化难溶的Cr(OH)₃除去。实验:电解硫酸酸化的K₂Cr₂O₇溶液,电极材料为石墨,阴极产物为Cr³⁺。当把阳极材料换成铁棒时,Cr₂O₇²⁻还原率提高。

- ① 还原率提高的原因可能是阳极反应:_____,进而使Cr₂O₇²⁻被还原。
② 当电路中通过0.6mol电子时,理论上_____mol Cr₂O₇²⁻被还原。

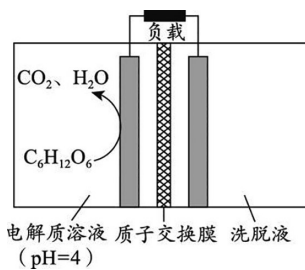
【答案】① Fe-2e⁻=Fe²⁺ ② 0.15

【解析】阴极反应14H⁺+Cr₂O₇²⁻+6e⁻=2Cr³⁺+7H₂O。当阳极为铁棒时,Fe-2e⁻=Fe²⁺,Fe²⁺可将Cr₂O₇²⁻还原为Cr³⁺,提高还原率。当电路中通过0.6mol电子时,阴极有0.1mol Cr₂O₇²⁻被还原;阳极产生0.3mol Fe²⁺,还原0.05mol

Cr₂O₇²⁻,总计有0.15mol Cr₂O₇²⁻被还原。

【例题4】工厂

尾气中含有少量SO₂,经Na₂CO₃溶液洗脱处理后,所得洗脱液主要成分为Na₂CO₃、NaHCO₃和Na₂SO₃。利用生物电池技术,可将洗脱液中的Na₂SO₃转化为单质硫(以S表示)回收。



- ① 该装置中,正极的电极反应式为_____。
② 一段时间后,若洗脱液中SO₃²⁻的物质的量减小了1mol,则理论上HCO₃⁻减小了_____mol。

【答案】① SO₃²⁻+4e⁻+6HCO₃⁻=S↓+3H₂O+6CO₃²⁻ ② 2

【解析】SO₃²⁻在正极得电子转化为S单质,同时产生OH⁻。由于电解液中含有NaHCO₃,OH⁻会与HCO₃⁻反应生成CO₃²⁻,故阴极反应为SO₃²⁻+4e⁻+6HCO₃⁻=S↓+3H₂O+6CO₃²⁻。洗脱液中SO₃²⁻物质的量减小1mol,则电极反应消耗6molHCO₃⁻,同时电路中转移4mol电子,有4molH⁺通过质子交换膜进入正极,CO₃²⁻+H⁺=HCO₃⁻,生成4molHCO₃⁻,故理论上HCO₃⁻减小了2mol。

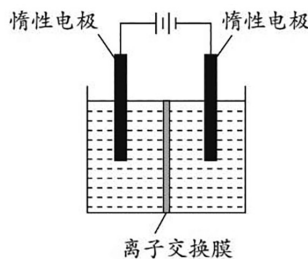
4. 离子交换膜的选择

在将电解饱和食盐水延伸到氯碱工业时,两个问题可能降低产率:Cl₂与NaOH反应,H₂与Cl₂接触会反应。为了防止OH⁻迁移到阳极以及气体产物接触,在装置中加入了阳离子交换膜,只允许阳离子通过,气体和阴离子不能通过,由此引入了离子交换膜这一离子导体。

除了阳离子交换膜,常见的离子交换膜还有阴离子交换膜(只允许阴离子通过)、质子交换膜(只允许H⁺通过)、双极膜(将水解离,在两侧分别得到H⁺和OH⁻)等。离子交换膜的作用是选择性通过某些微粒,防止其他副反应的发生,这也是有离子交换膜电化学装置的分析入手点。

【例题5】利用

膜电解技术,以Na₂CrO₄溶液为阳极室电解质溶液,NaOH溶液为阴极室电解质溶液可以制备Na₂Cr₂O₇。已知:2CrO₄²⁻+2H⁺⇌Cr₂O₇²⁻+H₂O。



- 离子交换膜应该选用_____。
A. 阴离子交换膜 B. 质子交换膜 C. 阳离子交换膜

【答案】C
【解析】阳极反应2H₂O-4e⁻=O₂+4H⁺,c(H⁺)增大,平衡正移,Na₂CrO₄转化为Na₂Cr₂O₇,同时有Na⁺剩余。离子交换膜的作用是防止H⁺迁移到阴极,同时使部分Na⁺迁移到阴极保持电中性,故选择阳离子交换膜。

通过上述试题的分析,我们可以发现,电化学题型多变、考点综合,但总体分析思路是一致的,从电化学的要素(两极反应、电子走向、离子走向)入手,可以做到“知其一而通晓全部”。在做题时,同学们应增强对电化学问题分析思路的熟练运用,如此便可以攻克电化学难点。