基于电极电势视角分析高中化学实验探究题

陈建托
（首都师范大学附属中学，北京 100048）

摘　要：2021～2023年北京卷化学实验探究题在考查学生“证据推理与模型认知”和“科学探究与创新意识”等素养方面具有典型性和代表性，充分发挥了高考命题的育人功能和积极导向作用。结合电极电势简析考题，有助于多角度分析和解决真实问题，提升学生的化学学科关键能力。

关键词：实验探究；化学实验；电极电势；探究题
DOI：10.19935/j.cnki.1004-2326.2024.07.003

化学实验探究题在考查学生“证据推理与模型认知”和“科学探究与创新意识”等素养方面具有典型性和代表性，可以充分发挥高考命题的育人功能和积极导向作用，有效落实立德树人根本任务[1]。2021～2023年北京市普通高中学业水平等级性考试试卷（简称北京卷）中的化学实验探究题，均以物质氧化性、还原性变化为载体进行探究，将大学中的电极电势、能斯特方程等知识点纳入考查范围，并进行具象化考查。基于此，笔者简单介绍电极电势的相关知识，并从电极电势视角分析相关考题的解题方法。

1　电极电势

比较物质氧化性或还原性最直接且方便查询的参考数据是标准电极电势（符号E^θ）。电极电势的绝对值无法测量，只能选定某种电极作为标准（通常为标准氢电极），同其他电极进行比较，以求得电极电势的相对值。E^θ越大，电对中氧化型物质的氧化性越强，E^θ越小，电对中还原型物质的还原性越强。

标准状态是指温度为298 K，组成电极的离子浓度为1 mol/L，气体分压为100 kPa，液体或固体都是纯净物质。对于非标准状态，电极电势可以根据能斯特方程计算：

$$E = E^\theta + \frac{RT}{zF}\ln\frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]},$$

其中，E为电对的电极电势；E^θ为电对的标准电极电势；R为摩尔气体常数；T为热力学温度；z为电极反应中的转移电子数；F为法拉第常数。代入相关常数，该方程可以简化为：

$$E = E^\theta + \frac{0.059\,2}{z}\lg\frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}。$$

例如，对于电对$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$，

$$E(MnO_4^-/Mn^{2+}) = E^\theta(MnO_4^-/Mn^{2+}) + \frac{0.059\,2}{5}\lg\frac{\left\{\left[\frac{c(MnO_4^-)}{c^\theta}\right]\cdot\left\{\frac{c(H^+)}{c^\theta}\right\}^8\right\}}{\left\{\frac{c(Mn^{2+})}{c^\theta}\right\}}。$$

据此可知，电对电极电势，即物质氧化性、还原性的影响因素有以下3个。

（1）物质的本性，决定E^θ。

（2）氧化型物质和还原型物质的浓度、分压。

增大氧化型物质浓度、分压，或减小还原型物质的浓度、分压，E增大；反之，E减小。即：氧化剂（还原剂）的浓度越高，其氧化性（还原性）越强；对应产物的浓度越高，氧化剂（还原剂）的氧化性（还原性）越弱。

（3）若电极方程式中有H^+或OH^-，则H^+或OH^-的浓度对电极电势有影响。

例如，对于电对MnO_4^-/Mn^{2+}而言，当MnO_4^-、Mn^{2+}均为1.0 mol/L时，不同$c(H^+)$所对应的电极电势如表1所示。

表1　MnO_4^-的电极电势

$c(H^+)/(mol\cdot L^{-1})$	$E(MnO_4^-/Mn^{2+})/V$
1.0	+1.51
10.0	+1.62

2　北京卷化学实验探究题浅析

【例1】（2021年北京卷第19题）某小组探究卤素参与的氧化还原反应，从电极反应角度分析物质氧化性和还原性的变化规律（答案直接写在横线上）。

（1）浓盐酸与MnO_2混合加热生成氯气。当氯气不再逸出时，固液混合物A中仍存在盐酸和MnO_2。

①反应的离子方程式是$MnO_2 + 4H^+ + 2Cl^- \xlongequal{\Delta} Mn^{2+} + Cl_2\uparrow + 2H_2O$。

②电极反应式。

i.还原反应：$MnO_2 + 2e^- + 4H^+ = Mn^{2+} + 2H_2O$；

ii.氧化反应：$2Cl^- - 2e^- = Cl_2\uparrow$。

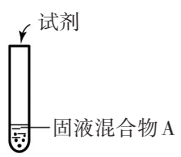
③根据电极反应式，分析A中仍存在盐酸和MnO_2的原因。

i.随着$c(H^+)$的降低或$c(Mn^{2+})$浓度的升高，MnO_2氧化性呈减弱趋势。

ii.随着$c(Cl^-)$的降低，Cl^-还原性呈减弱趋势。

④表2的补充实验证实了③中的分析。

表2 补充实验

序号	实验操作	试剂	产物
I		较浓H_2SO_4	有氯气
II		a	有氯气
III		a+b	无氯气

a是NaCl固体，b是$MnSO_4$固体。

（2）利用$c(H^+)$浓度对MnO_2氧化性的影响，探究卤素离子的还原性。相同浓度的KCl、KBr和KI溶液，能与MnO_2反应所需的最低$c(H^+)$由大到小的顺序是$c(H^+)_{KCl} > c(H^+)_{KBr} > c(H^+)_{KI}$，从原子结构角度说明理由：Cl、Br、I为同主族元素，电子层数I>Br>Cl，离子半径$I^- > Br^- > Cl^-$，失电子能力$I^- > Br^- > Cl^-$，还原性$I^- > Br^- > Cl^-$。

（3）根据（1）中结论推测：在酸性条件下，加入某种化合物可以提高溴的氧化性，从而将Mn^{2+}氧化为MnO_2。实验证实了推测，该化合物是$AgNO_3$。

（4）Ag分别与1 mol/L的盐酸、氢溴酸和氢碘酸混合，Ag只与氢碘酸发生置换反应，试解释原因：溶解度AgI<AgBr<AgCl，I^-、Br^-、Cl^-均可使氧化反应（$Ag - e^- = Ag^+$）中的$c(Ag^+)$降低，提高Ag的还原性，其中只有I^-能使Ag的还原性提高到将H^+还原。

（5）总结：物质氧化性和还原性变化的一般规律是在还原反应中，提高反应物浓度或降低生成物浓度，能够增强氧化剂的氧化性；在氧化反应中，提高反应物浓度或降低生成物浓度，能够增强还原剂的还原性。

【试题解析】

（1）固液混合物A中反应不再进行的原因，可能是氧化剂氧化性减弱，或者还原剂还原性减弱。结合电极电势、电极方程式的解题分析如表3所示。

表3 例1解题分析

直接因素	具体因素	实验设计及预期现象	可行性	对应考题
MnO_2氧化性减弱	$c(H^+)$浓度降低	取固液混合物A，提高$c(H^+)$，产生氯气	可行，加入浓硫酸（注意：不可加浓盐酸或通HCl气体，有Cl^-干扰！）	实验I：试剂为较浓的H_2SO_4
	$c(Mn^{2+})$浓度提高	取固液混合物A，降低$c(Mn^{2+})$，重新产生氯气	不可行，不容易降低$c(Mn^{2+})$	
		在混合物能产生氯气的情况下（实验II），增大$c(Mn^{2+})$，不再产生氯气	可行，加入$MnSO_4$固体	实验III：a为NaCl固体b为$MnSO_4$固体
Cl^-还原性减弱	$c(Cl^-)$降低	增大$c(Cl^-)$，产生氯气	可行，加入NaCl或KCl固体	实验II：a为NaCl固体
	Cl_2分压增大	实验中Cl_2分压变化不大，高中阶段不做要求		

此题b物质的判断难度比较高，实验II加入a产生氯气，实验III也加入了试剂a，但没有产生氯气，那一定是试剂b影响了实验，结合原因i可知：需在实验II产生氯气的基础上增大$c(Mn^{2+})$，以降低MnO_2氧化性，确定试剂b是$MnSO_4$固体。

（2）根据电极方程式及能斯特方程可知：该氧化还原反应与$c(H^+)$有关，离子还原性越强，所需MnO_2的氧化性越弱，即反应所需的氢离子浓度越低，故顺序是$c(H^+)_{KCl} > c(H^+)_{KBr} > c(H^+)_{KI}$。

（3）溴体现氧化性：$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$，降低$c(Br^-)$可以提高Br_2的氧化性。如何降低$c(Br^-)$？可以想到将Br^-转化为沉淀，即加$AgNO_3$将Br^-转化为AgBr。

【例2】（2022年北京卷第19题）某小组同学探究不同条件下氯气与二价锰化合物的反应（答案直接写在横线上）。

资料：i.Mn^{2+}在一定条件下可被Cl_2或ClO^-氧化成MnO_2（棕黑色）、MnO_4^{2-}（绿色）、MnO_4^-（紫色）。

ii.在浓碱性条件下，MnO_4^-可被OH^-还原为MnO_4^{2-}。

iii.Cl_2的氧化性与溶液的酸碱性无关，NaClO的氧化性随碱性增强而减弱。

实验装置见图1（夹持装置略），实验现象见表4。

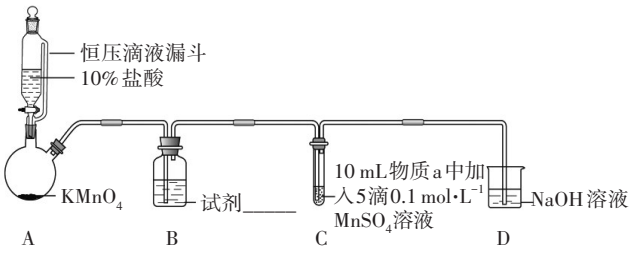


图1 例2实验装置

表4 例2实验现象

序号	物质a	C中实验现象	
		通入Cl_2前	通入Cl_2后
I	水	得到无色溶液	产生棕黑色沉淀，且放置后不发生变化
II	5%NaOH溶液	产生白色沉淀，在空气中缓慢变成棕黑色沉淀	棕黑色沉淀增多，放置后溶液变为紫色，仍有沉淀
III	40%NaOH溶液	产生白色沉淀，在空气中缓慢变成棕黑色沉淀	棕黑色沉淀增多，放置后溶液变为紫色，仍有沉淀

（1）B中试剂是饱和NaCl溶液。

（2）通入Cl_2前，II、III中沉淀由白色变为棕黑色的化学方程式为：$2Mn(OH)_2+O_2=2MnO_2+2H_2O$。

（3）对比实验I、II通入Cl_2后的实验现象，可得出对于二价锰化合物还原性的认识：二价锰化合物在中性或弱酸性条件下只能被氧化成MnO_2，而在碱性条件下可以被氧化到更高价态。

（4）根据资料ii，III中应得到绿色溶液，实验中得到紫色溶液，分析现象与资料不符的原因有以下两点。

原因一：可能是通入Cl_2导致溶液的碱性减弱。

原因二：可能是氧化剂过量，导致氧化剂将MnO_4^{2-}氧化为MnO_4^-。

①用化学方程式表示可能导致溶液碱性减弱的原因：$2NaOH+Cl_2=NaCl+NaClO+H_2O$，但通过实验测定发现：溶液的碱性变化很小。

②取III中放置后的1 mL悬浊液，加入4 mL 40% NaOH溶液，溶液紫色迅速变为绿色，且绿色缓慢加深。溶液紫色迅速变为绿色的离子方程式为：$4MnO_4^-+4OH^-=4MnO_4^{2-}+O_2\uparrow+2H_2O$。溶液绿色缓慢加深的原因是，$MnO_2$被NaClO（填“化学式”）氧化，由此可证明III的悬浊液中氧化剂过量。

③取III中放置后的1 mL悬浊液，加入4 mL水，溶液紫色缓慢加深，发生的反应是：$3ClO^-+2MnO_2+2OH^-=2MnO_4^-+3Cl^-+H_2O$。

④从反应速率的角度，分析实验III未得到绿色溶液的可能原因：溶液中存在反应：i. $4MnO_4^- + 4OH^- = 4MnO_4^{2-} + O_2\uparrow+2H_2O$；ii. $2MnO_4^{2-} + ClO^- + H_2O = 2MnO_4^- + Cl^- + 2OH^-$。在浓碱性条件下，$c(OH^-)$和$c(ClO^-)$均很大时，反应ii速率快于反应i。

【试题解析】

解题分析如表5所示。

表5 例2解题分析

改变条件	实验现象	微粒变化	性质分析
	溶液的紫色迅速变为绿色	$MnO_4^-\rightarrow MnO_4^{2-}$	结合题给资料“浓碱条件下，MnO_4^-可被OH^-还原为MnO_4^{2-}”，可知III中悬浊液再加入浓碱可以使MnO_4^-还原为MnO_4^{2-} 分析电极方程式：$4OH^--4e^-=O_2+2H_2O$，$c(OH^-)$升高，OH^-还原性增强，可以还原MnO_4^-
加入4 mL 40% NaOH溶液	绿色缓慢加深	唯一可能的转化：$MnO_2\rightarrow MnO_4^{2-}$	何种物质氧化MnO_2？体系中氧化剂有两种可能：Cl_2和NaClO。但“溶液的碱性变化很小”，因此体系中几乎没有Cl_2，氧化剂只能是NaClO “NaClO的氧化性随碱性增强而减弱”，为何加浓碱反而促进NaClO氧化MnO_2？分析电极方程式：$MnO_2-2e^-+4OH^-=MnO_4^{2-}+2H_2O$可知，加碱增强$MnO_2$的还原性，使得即使NaClO氧化性减弱，也可以氧化MnO_2（虽然NaClO氧化性减弱，但MnO_2还原性增强得更多）
加入4 m水	溶液的紫色缓慢加深	唯一可能的转化：$MnO_2\rightarrow MnO_4^-$	氧化剂只能是NaClO。加水悬浊液碱性减弱，MnO_2还原性减弱，但NaClO氧化性增强得更多，可以氧化MnO_2

（1）去除Cl_2中的HCl，用饱和NaCl溶液。

（2）“在空气中”是明显的信息提示，O_2氧化白色$Mn(OH)_2$生成黑色MnO_2。

（3）对比实验I、II通入Cl_2后的实验现象，II中“放置后溶液变为紫色”，显然碱性条件下二价锰化合物可以被氧化到更高价态（MnO_4^-）。

（4）①Cl_2与NaOH反应导致溶液碱性减弱；②③的III中放置后的悬浊液中存在的微粒有MnO_2、MnO_4^-、ClO^-等；④题目提示“从反应速率的角度”分析，未得到绿色溶液就

是实验条件下生成MnO_4^{2-}的速率慢、消耗MnO_4^{2-}的速率快，也就是反应ii速率快于反应i，溶液中几乎没有MnO_4^{2-}。

【例3】(2023年北京卷第19题)资料显示，I_2可以将Cu氧化为Cu^{2+}。某小组同学设计实验探究Cu被I_2氧化的产物及铜元素的价态。

已知：I_2易溶于KI溶液，发生反应$I_2+I^- \rightleftharpoons I_3^-$(红棕色)；$I_2$和$I_3^-$氧化性几乎相同。

(1)将等体积KI溶液加入m mol铜粉和n mol I_2($n>m$)的固体混合物中，振荡。实验记录如表6所示。

表6 实验记录

序号	c(KI)/(mol·L^{-1})	实验现象
Ⅰ	0.01	极少量I_2溶解，溶液为淡红色；充分反应后，红色的铜粉转化为白色沉淀，溶液仍为淡红色
Ⅱ	0.1	部分I_2溶解，溶液为红棕色；充分反应后，红色的铜粉转化为白色沉淀，溶液仍为红棕色
Ⅲ	4	I_2完全溶解，溶液为深红棕色；充分反应后，红色的铜粉完全溶解，溶液为深红棕色

①初始阶段，Cu被氧化的反应速率：实验Ⅰ____(填“>”“<”或“=”)实验Ⅱ。

②实验Ⅲ所得溶液中，被氧化的铜元素的可能存在形式有$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$(蓝色)或$[CuI_2]^-$(无色)，进行以下实验探究：

步骤a. 取实验Ⅲ的深红棕色溶液，加入CCl_4，多次萃取、分液。

步骤b. 取分液后的无色水溶液，滴入浓氨水。溶液颜色变浅蓝色，并逐渐变深。

ⅰ. 步骤a的目的是____。

ⅱ. 查阅资料，$2Cu^{2+}+4I^-=2CuI\downarrow+I_2$，$[Cu(NH_3)_2]^+$(无色)容易被空气氧化。用离子方程式解释步骤b的溶液中发生的变化：____。

③结合实验Ⅲ，推测实验Ⅰ和Ⅱ中的白色沉淀可能是CuI，实验Ⅰ中铜被氧化的化学方程式是____。分别取实验Ⅰ和Ⅱ充分反应后的固体，洗涤后得到白色沉淀，加入浓KI溶液，____(填实验现象)，观察到少量红色的铜。分析铜未完全反应的原因是____。

(2)上述实验结果显示，I_2仅将Cu氧化为+1价。在隔绝空气的条件下进行电化学实验，证实了I_2能将Cu氧化为Cu^{2+}。实验装置如图2所示，a、b分别是____。

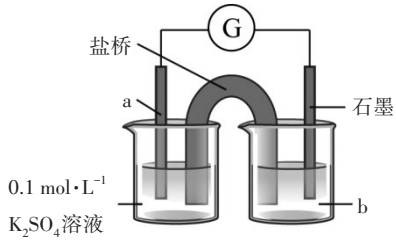


图2 例3实验装置

(3)运用氧化还原反应规律，分析在上述实验中Cu被I_2氧化的产物中价态不同的原因：____。

【试题解析】

本题涉及的标准电极电势(E^θ)如表7所示。

表7 标准电极电势

序号	电极反应	E^θ/V
1	$Cu^++e^-=Cu$	0.521
2	$Cu^{2+}+2e^-=Cu$	0.342
3	$CuI+e^-=Cu+I^-$	−0.185
4	$CuI_2^-+e^-=Cu+2I^-$	0
5	$Cu^{2+}+I^-+e^-=CuI$	0.860
6	$I_2+2e^-=2I^-$	0.535
7	$I_3^-+2e^-=3I^-$	0.536

对比标准电极电势可知：一方面，由$E^\theta(Cu^{2+}/CuI)>E^\theta(I_2/I^-)>E^\theta(Cu^{2+}/Cu)>E^\theta(CuI_2^-/Cu)>E^\theta(CuI/Cu)$可知，$I_2$有可能将Cu氧化，且生成$CuI_2^-$、CuI的趋势更大($E^\theta$相差越大，反应趋势越明显)；另一方面，$E^\theta(Cu^{2+}/CuI)>E^\theta(I_2/I^-)$，即$Cu^{2+}$可与$I^-$反应而不能大量共存，故实验Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ中存在$I^-$(aq)，不会生成$Cu^{2+}$。

3 结语

科学探究是进行科学解释和发现、创造和应用的科学实践活动[1]。2021～2023年北京卷实验探究题具有较强的开放性、灵活性，以实际问题为载体，以必备知识为基础，以关键能力为统摄，以核心素养为引领，紧扣立德树人根本任务，对高中化学教学具有重要的导向意义。3道例题均以物质氧化性、还原性变化为载体，对于此类问题，教师应引导学生结合电极电势进行分析，丰富学生思考问题的视角，有助于学生多角度、多维度解决真实问题，更好地提升学生化学学科的关键能力。

作者简介：陈建托(1987—)，男，一级教师，研究方向：化学教育教学，E-mail：shijingcaijing@126.com。

参考文献

[1] 中华人民共和国教育部.普通高中化学课程标准(2017年版2020年修订)[S].北京：人民教育出版社，2020.