

把握电化学原理 突破思维定式

一、电极上阴阳离子放电的顺序

【一般规律】

(1) 阳极放电顺序及对应的氧化产物：

活性电极 (Zn、Fe、Cu、Ag 等) >  $S^{2-}$  >  $I^-$  >  $Br^-$  >  $Cl^-$  >  $OH^-$  > 含氧酸根离子 >  $F^-$

阳极溶解，质量减轻

S I<sub>2</sub> Br<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub> O<sub>2</sub>

在水溶液中不放电

(2) 阴极放电 (阳离子得电子被还原) 顺序及对应的还原产物 (一般与金属活动性顺序相反)

$Ag^+$  > ( $Fe^{3+}$ ) >  $Hg^{2+}$  >  $Cu^{2+}$  > ( $H^+$ ) >  $Pb^{2+}$  >  $Sn^{2+}$  >  $Fe^{2+}$  >  $Zn^{2+}$  > ( $H^+$ ) >  $Al^{3+}$  >  $Mg^{2+}$  >  $Na^+$  >  $Ca^{2+}$  >  $K^+$

析出金属单质 ( $Fe^{2+}$ )

H<sub>2</sub>

析出金属单质

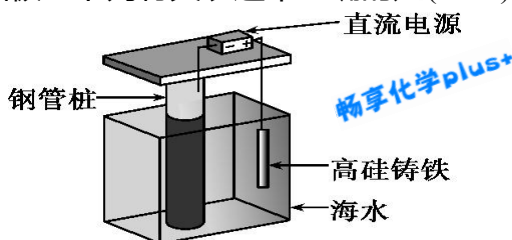
H<sub>2</sub>

水溶液中不放电

当  $C(Zn^{2+})$  或  $C(Fe^{2+}) \gg C(H^+)$  时， $Zn^{2+}$  或  $Fe^{2+}$  优先于  $H^+$  放电。若在酸溶液中， $H^+$  优先放电。

二、突破常规

【2017·全国 I】支撑海港码头基础的钢管桩，常用外加电流的阴极保护法进行防腐，工作原理如图所示，其中高硅铸铁为惰性辅助阳极。下列有关表述不正确的是( )

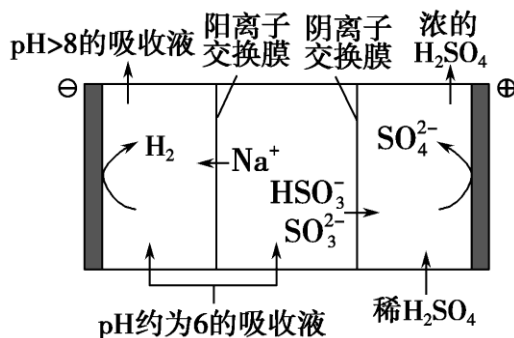


- A. 通入保护电流使钢管桩表面腐蚀电流接近于零
- B. 通电后外电路电子被强制从高硅铸铁流向钢管桩
- C. 高硅铸铁的作用是作为损耗阳极材料和传递电流
- D. 通入的保护电流应该根据环境条件变化进行调整

**突破：**部分学生因为审题不细致，没有领会提示惰性辅助阳极，想当然的认为铁作阳极而损耗。

【2012·北京】直接排放含 SO<sub>2</sub> 的烟气会形成酸雨，可利用 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 溶液作为吸收液，写出相应化学方程式：\_\_\_\_\_。当吸收液的 pH 降至约为 6 时，需送至电解槽再生。

再生示意图如下，则阳极电极反应式\_\_\_\_\_。阴极电极反应式是\_\_\_\_\_。

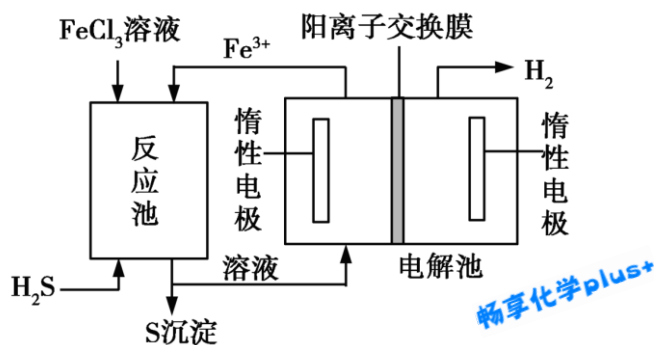


答案： $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHSO}_3$ ； $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- = \text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$ 、 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow$ 。

突破：含氧酸根（ $\text{HSO}_3^-$ ）先于  $\text{OH}^-$  在阳极失电子；

本质： $\text{HSO}_3^-$  中+4 价的 S 失电子能力（还原性）比  $\text{OH}^-$  强。

【2013·福建】利用  $\text{H}_2\text{S}$  废气制取氢气来的方法有多种。如电化学法：该法制氢过程的示意图如下。反应池中发生反应的化学方程式为\_\_\_\_\_。反应后的溶液进入电解池，电解总反应的离子方程式为\_\_\_\_\_。

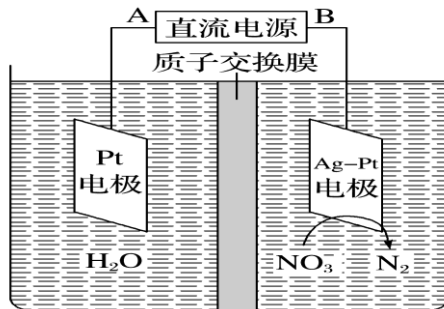


答案： $\text{H}_2\text{S} + 2\text{FeCl}_3 = 2\text{FeCl}_2 + \text{S}\downarrow + 2\text{HCl}$ ； $2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\uparrow$ 。

突破：金属阳离子（ $\text{Fe}^{2+}$ ）先于  $\text{Cl}^-$  在阳极上失电子。

本质： $\text{Fe}^{2+}$  的失电子能力（还原性）比  $\text{Cl}^-$  强。

【2013·重庆】电化学降解法治理水中硝酸盐的污染原理如图所示。



则电源正极为\_\_\_\_\_ A \_\_\_\_\_（填“A”或“B”），阴极反应式为\_\_\_\_\_。

答案： $2\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e}^- = \text{N}_2\uparrow + 12\text{OH}^-$

突破：阴离子（ $\text{NO}_3^-$ ）先于  $\text{H}^+$  在阴极上得电子。

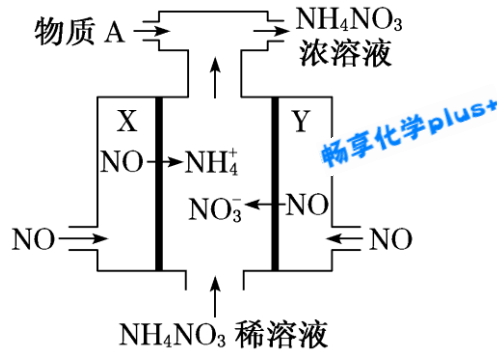
本质：一定条件下， $\text{NO}_3^-$  的得电子能力（氧化性）比  $\text{H}^+$  强。

【综合点评】以上三道题，在信息的指引下应该能够判断并书写出相应的电极反应式，但需要注



意突破思维定式，比如阳离子在阳极上放电，阴离子在阴极上放电，需要明确我们通常所讲顺序是在一定条件下的，牢牢抓住氧化还原反应本质，即要抓住局部（电解反应式）又要把握整体（总反应方程式），结合电子移动、离子移动、电解质溶液的酸碱性等信息综合全面分析。

【2014·北京】电解 NO 制备  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ，其工作原理如图所示，回答下列问题：



- (1) 阳极电极反应式：\_\_\_\_\_；阴极电极反应式：\_\_\_\_\_；  
 (2) 为使电解产物全部转化为  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ，需补充物质 A。  
 A 是 \_\_\_\_\_，说明理由：\_\_\_\_\_。

答案： $3\text{NO} + 15\text{e}^- + 18\text{H}^+ = 3\text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ ； $5\text{NO} - 15\text{e}^- + 10\text{H}_2\text{O} = 5\text{NO}_3^- + 20\text{H}^+$ ；

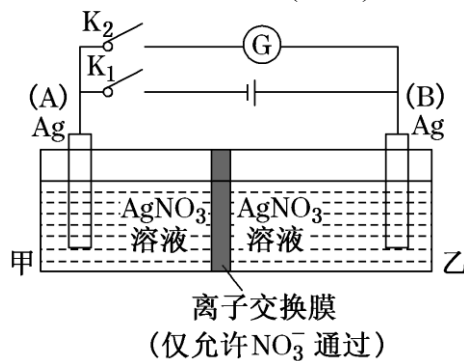
$\text{NH}_3$ ，总反应式为  $8\text{NO} + 7\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 3\text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{HNO}_3$ ，为了使电解产生的  $\text{HNO}_3$  全部转化为  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ，应补充  $\text{NH}_3$ 。

突破：参与电极反应的是气体且物质相同。

本质：通电情况下，NO 发生歧化反应（特殊的氧化还原反应）。

### 三、继续突破

1. 利用如图装置进行实验，甲、乙两池中均为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{AgNO}_3$  溶液，A、B 均为 Ag 电极。实验开始时先闭合  $\text{K}_1$ ，断开  $\text{K}_2$ 。一段时间后，断开  $\text{K}_1$ ，闭合  $\text{K}_2$ ，形成浓差电池，电流表指针偏转 ( $\text{Ag}^+$  浓度越大氧化性越强)。下列说法不正确的是( )



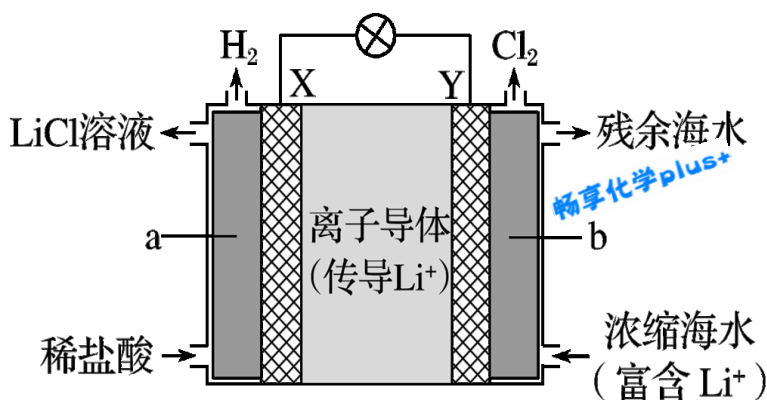
- A. 闭合  $\text{K}_1$ ，断开  $\text{K}_2$  后，B 极发生氧化反应

- B. 闭合  $K_1$ , 断开  $K_2$  后, 乙池溶液浓度增大
- C. 断开  $K_1$ , 闭合  $K_2$  后,  $\text{NO}_3^-$  向 B 极移动
- D. 断开  $K_1$ , 闭合  $K_2$  后, 当转移  $0.1 \text{ mol e}^-$  时, 乙池质量减少  $17.0 \text{ g}$

**分析:** A 极发生反应:  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$ , B 极发生反应:  $\text{Ag} - \text{e}^- = \text{Ag}^+$ , 甲池中  $c(\text{Ag}^+)$  减小, 乙池中  $c(\text{Ag}^+)$  增大,  $\text{NO}_3^-$  通过离子交换膜由甲池进入乙池, 乙池溶液浓度增大。

**突破:** 电极、电解质溶液相同 (浓度不同, 产生电势差), 该电池未发生净的化学变化, 利用离子的浓度差异扩散带动电极反应产生电流。

2. 浓差电池中的电动势是由于电池中存在浓度差而产生的。某浓差电池的原理如图所示, 该电池从浓缩海水中提取  $\text{LiCl}$  的同时又获得了电能。

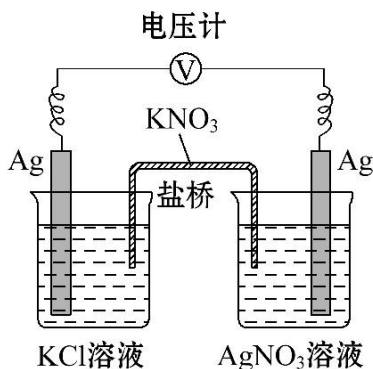


- ① X 反应式为 \_\_\_\_\_, Y 极反应式为 \_\_\_\_\_。
- ② Y 极生成  $1 \text{ mol Cl}_2$  时, \_\_\_\_\_  $\text{mol Li}^+$  移向 \_\_\_\_\_ (填“X”或“Y”)极。

**答案:** ①  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow$      $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2\uparrow$     ② 2    X

**本质:** 该浓差电池也是通  $\text{Li}^+$  扩散带动电极反应产生电流, 与上一道题不同的是, 两极区的电解质不同而发生了化学反应, 总反应式是什么?

3. 一定条件下, 实验室利用右图所示装置, 通过测电压求算  $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$ 。工作一段时间后, 两电极质量均增大。下列说法错误的是 ( )



- A. 该装置工作时化学能转化为电能



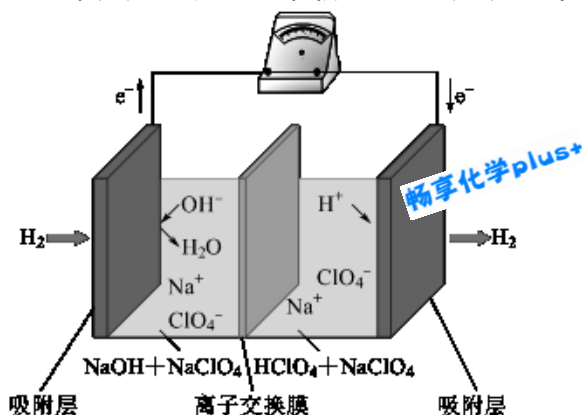
B. 左池中的银电极作正极

C. 总反应为  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgCl}(\text{s})$

D. 盐桥中的  $\text{K}^+$  向右池方向移动

**突破：电池总反应为  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgCl}(\text{s})$ ，利用非氧化还原反应也可以设计原电池？**

4. 最近，科学家研发了“全氢电池”，其工作原理如图所示。下列说法不正确的是（ ）



A. 右边吸附层中发生了还原反应

B. 负极的电极反应是  $\text{H}_2 - 2\text{e}^- + 2\text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$

C. 电池的总反应是  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$

D. 电解质溶液中  $\text{Na}^+$  向右移动， $\text{ClO}_4^-$  向左移动

**突破：阴极电极反应式为  $\text{H}_2 - 2\text{e}^- + 2\text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ ；**

**阳极电极反应式为  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow$ ，相加得电池总反应为  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ ，什么情况？**

**本质：该电池能量变化的实质是把强酸(高氯酸)与强碱(氢氧化钠)反应的中和能转化为电能。**

**【综合点评】同学们一定存在困惑，上述两道题都是利用非氧化还原反应设计原电池的，这样真的可以？其实不然，装置的电极反应依然是氧化和还原反应。**