



## 专题一 化学反应与能量变化

### 第一单元 化学反应的热效应

#### 知识梳理

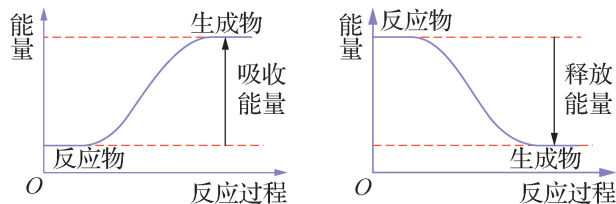
#### 知识点1 化学反应的焓变

##### 1. 焓和焓变

焓是与内能有关的物理量,符号为  $H$ 。焓变是在恒压条件下,化学反应过程中吸收或释放的热,符号为  $\Delta H$ ,单位通常为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

##### 2. 焓变( $\Delta H$ )与吸热反应和放热反应的关系

一个化学反应是吸收能量还是释放能量,取决于反应物总能量和生成物总能量之间的相对大小。若反应物的总能量小于生成物的总能量,则反应过程中吸收能量;若反应物的总能量大于生成物的总能量,则反应过程中释放能量。



$\Delta H = \text{生成物总能量} - \text{反应物总能量}$ 。

①吸收热的反应称为吸热反应,  $\Delta H > 0$ ;

②放出热的反应称为放热反应,  $\Delta H < 0$ 。

##### 3. 热化学方程式

(1)概念:能够表示反应热的化学方程式。

如  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  表示的意义是在  $25^\circ\text{C}$ 、 $101 \text{ kPa}$  下,  $1 \text{ mol}$  气态  $\text{H}_2$  与  $0.5 \text{ mol}$  气态  $\text{O}_2$  反应生成  $1 \text{ mol}$  液态  $\text{H}_2\text{O}$  时,放出的热量是  $285.8 \text{ kJ}$ 。

(2)热化学方程式书写的注意事项。

①标明物质的聚集状态:g、l、s,不用标“ $\uparrow$ ”或“ $\downarrow$ ”,水溶液用aq表示。

②注明必要的反应条件:焓变与温度和压强等测定条件有关,所以书写时必须在  $\Delta H$  后指明反应的温度和压强( $298 \text{ K}$ 、 $101 \text{ kPa}$  时,可不注明)。

③明确化学计量数的含义:化学计量数表示物质的量,可以用整数或简单分数表示。

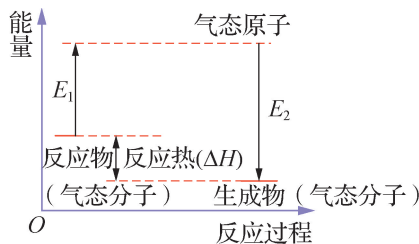
④ $\Delta H$  的单位及符号: $\Delta H$  的单位常采用  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H$  只能写在化学方程式的右边,表示正向反应的焓变。

⑤同一反应中化学计量数与  $\Delta H$  数值的关系:若化学方程式中各物质的化学计量数加倍,则  $\Delta H$  的数值也加倍;若反应逆向进行,则  $\Delta H$  的符号改变,但数值不变,若一个反应的焓变  $\Delta H = a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,则其逆反应的焓变  $\Delta H = -a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

⑥可逆反应的  $\Delta H$  表示的是当反应物按化学计量数完全反应时产生的热效应。

##### 4. 化学反应过程中能量变化的本质

化学反应中的能量变化,本质上是由于化学反应中断裂旧化学键时吸收的能量和形成新化学键时释放的能量不同造成的,化学键的断裂和形成是化学反应过程中伴随能量变化的根本原因。化学反应过程中形成化学键、断裂化学键的能量变化如图所示。



$E_1$  为反应物断裂化学键吸收的总能量,  $E_2$  为生成物形成化学键释放的总能量,  $E_1$  与  $E_2$  的差值表示反应热。上述反应过程表示该反应为放热反应。

##### 5. 用键能计算化学反应的焓变

用键能计算  $\Delta H$  时,  $\Delta H = \text{反应物的总键能} - \text{生成物的总键能}$ 。

键能越大,分子所具有的能量越低,物质越稳定。

#### 知识点2 中和反应的反应热

##### 1. 实质

中和反应的反应热的实质是  $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$  结合生成  $\text{H}_2\text{O}$  放出的热量。若反应过程中有其他物质生成(如生成沉淀或难电离的其他物质等),这部分反应热不应计

算在中和反应的反应热内。如使用浓硫酸或浓碱反应时,浓硫酸或浓碱稀释时会放出热量,生成等物质的量的水,放出的热量比稀溶液多;如使用弱酸或弱碱反应时,弱酸或弱碱电离吸热,生成等物质的量的水,放出的热量较少。

## 2. 中和热测定实验中产生误差的可能原因

①量取溶液的体积有误差(测量结果是按 50 mL 的酸、碱进行计算的,若实际量取时大于 50 mL 或小于 50 mL 都会造成误差)。

②温度计的读数有误。

③实验过程中有液体洒在外面。

④混合酸、碱溶液时,动作缓慢,导致实验误差。

⑤隔热操作不到位,致使实验过程中有热量损失而

导致误差。

⑥温度计在测量酸的温度后未用水清洗便立即去测量碱的温度,会使反应前的平均温度偏高而引起误差。

## 知识点3 盖斯定律

应用盖斯定律计算反应热时应注意:

①热化学方程式如果相加(或相减),则反应热就相应地相加(或相减)。

②反应热数值与各物质的化学计量数成正比:化学计量数乘以(或除以)某个数,则反应热就相应地乘以(或除以)这个数。

③可逆反应中,正、逆反应的反应热数值相等,符号相反。



## 释疑解惑

### 问题1 反应热是焓变吗?

**提示** 不一定。只有在等压条件下进行的化学反应(严格地说,除等压条件外,对反应体系做功还有限定,中学阶段一般不考虑),其反应热才等于反应的焓变。

**问题2** 化学反应是吸热反应还是放热反应,与反应条件和反应类型有直接关系吗?

**提示** 没有直接关系。任何化学反应在发生化学变化的同时都伴随着能量的变化,化学反应是吸热反应还是放热反应,与反应条件和反应类型没有直接因果关系。有的吸热反应在常温下就能进行,如  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  晶体与  $\text{NH}_4\text{Cl}$  反应,有的放热反应需要加热才能发生,如燃烧反应、铝热反应等。

**问题3** 中和热测定实验中若使用浓硫酸或浓碱会对实验结果有什么影响? 使用弱酸或弱碱会对实验结果有什么影响? 若分别使用 50 mL  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸和 50 mL  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  溶液,测得反应热的数值和原实验是否相同? 若取用的溶液的体积较少,对实验结果有什么影响?

**提示** 浓硫酸或浓碱稀释时会放出热量,使中和热测定的实验结果偏大;弱酸或弱碱电离时吸热,使中和热测定的实验结果偏小;理论上相同,因为反应热与化学方程式中的化学计量数相关,与实际反应的物质的物质的量无关,本实验中测得的反应热是生成 1 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  时的反应热;温度差变小,会造成系统误差增大。



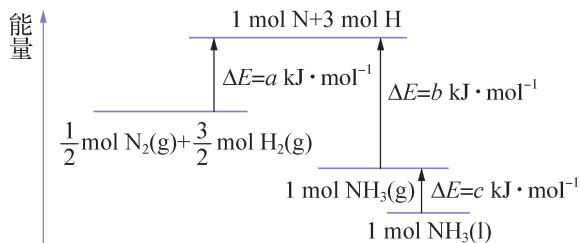
## 考问突破

**考向1** 从微观角度理解化学键与化学反应中能量变化的关系

**例1**  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  合成  $\text{NH}_3$  的能量变化如图所示。

该反应的热化学方程式是

( )



A.  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{l}) \quad \Delta H = 2(a - b - c) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

B.  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H = 2(b - a) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

C.  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{l}) \quad \Delta H = (b + c - a) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

D.  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H = (a + b) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

**探索过程** 由图可知, ①  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H = (a - b) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; ②  $\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{l}) \quad \Delta H = -c \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 根据盖斯定律, ①式+②式得  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{l}) \quad \Delta H_1 = (a - b - c) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{l}) \quad \Delta H_2 = 2\Delta H_1 = 2(a - b - c) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。故选 A。

**答案** A

## 考向2 ▶ 测量中和热的实验操作

**例 2** 在测定中和热的实验中,下列说法正确的是 ( )

- A. 使用环形玻璃搅拌棒是为了加快反应速率,减小实验误差  
 B. 为了准确测定反应混合溶液的温度,实验中温度计水银球应与小烧杯底部接触  
 C. 用  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液分别与  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸、醋酸溶液反应,若所取的溶液体积相等,则测得的中和热数值相同  
 D. 在测定中和热的实验中需要使用的仪器有量筒、烧杯、酒精灯、温度计等

**探索过程** 反应速率越慢,完全反应所用的时间越长,热量散失得越多,所以使用环形玻璃搅拌棒是为了加快反应速率,以减小实验误差,A 正确;温度计水银球不能接触小烧杯底部,否则会使测定的温度偏低,B 错误;醋酸为弱酸,反应过程中醋酸会继续电离而吸收热量,会使测定的中和热数值偏小,C 错误;测定中和热实验中需要用温度计测定温度,用量筒量取酸、碱溶液,不需要烧杯和酒精灯,D 错误。

**答案** A

## 考向3 ▶ 盖斯定律的实际应用

**例 3** 丙烯是重要的有机化工原料。以丁烯和乙烯为原料反应生成丙烯的方法被称为“烯烃歧化法”,主要反应为  $\text{C}_4\text{H}_8(\text{g}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) \xrightleftharpoons{\text{一定条件}} 2\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})$ 。

已知: ①  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) +$

$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -1\,411 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

②  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \frac{9}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$\Delta H = -2\,049 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

③  $\text{C}_4\text{H}_8(\text{g}) + 6\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$\Delta H = -2\,539 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

下列说法不正确的是 ( )

- A. 消耗等物质的量的原料,反应③的放热最显著  
 B. 放出相等的热量,反应①产生的  $\text{CO}_2$  最少  
 C. “烯烃歧化”反应中消耗  $1 \text{ mol C}_4\text{H}_8(\text{g})$ ,放热  $148 \text{ kJ}$   
 D. “烯烃歧化”反应中反应物断键吸收的能量比生成物成键放出的能量多

**探索过程**  $1 \text{ mol C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 、 $1 \text{ mol C}_3\text{H}_6(\text{g})$ 、 $1 \text{ mol C}_4\text{H}_8(\text{g})$  燃烧分别放热  $1\,411 \text{ kJ}$ 、 $2\,049 \text{ kJ}$ 、 $2\,539 \text{ kJ}$ ,故反应③放热最多,A 正确;反应①②③各生成  $1 \text{ mol CO}_2(\text{g})$  时,分别放热  $705.5 \text{ kJ}$ 、 $683 \text{ kJ}$ 、 $634.75 \text{ kJ}$ ,则放出相等的热量时,反应①产生的  $\text{CO}_2$  最少,B 正确;根据盖斯定律,反应①+反应③-反应② $\times 2$  得  $\text{C}_4\text{H}_8(\text{g}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) \xrightleftharpoons{\text{一定条件}} 2\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) \quad \Delta H = +148 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,反应中消耗  $1 \text{ mol C}_4\text{H}_8(\text{g})$ ,吸热  $148 \text{ kJ}$ ,C 错误;“烯烃歧化”反应是吸热反应,反应热等于断裂反应物分子中的化学键吸收的总能量与形成生成物分子中的化学键释放的总能量之差,则反应物断键吸收的能量比生成物成键放出的能量多,D 正确。

**答案** C

第二单元 化学能与电能的转化



知识梳理

知识点1 原电池的工作原理

1. 原电池的工作原理

- (1)一般,原电池反应为自发的氧化还原反应,且 $\Delta H < 0$ 。
- (2)半反应:负极失去电子,发生氧化反应;正极得到电子,发生还原反应。
- (3)电子流向:电子由负极经导线流向正极。
- (4)离子流向:盐桥中的阳离子流向正极,阴离子流向负极。
- (5)盐桥的作用。

- ①将氧化还原反应的2个半反应隔开进行,提高电池效率。
- ②连接2个半电池,保持溶液的电中性,形成闭合回路。

2. 原电池正、负极的判断方法

- (1)看电极材料:一般情况下,2个活泼性不同的电极,相对活泼的金属作负极,较不活泼的金属或导电的非金属作正极。
- (2)看电极反应:负极发生氧化反应,正极发生还原反应。
- (3)看电子流向:电子从负极经导线流向正极。
- (4)看离子移动方向:阳离子向正极移动,阴离子向负极移动。
- (5)看电极产生的现象:负极参加反应时,负极材料不断溶解,质量减小,正极质量增加或质量不变。

知识点2 化学电源

1. 化学电池的分类

| 种类   | 特点(分类依据)            | 实例                          |
|------|---------------------|-----------------------------|
| 一次电池 | 放电以后不能再使用           | 普通锌锰电池、碱性锌锰电池               |
| 二次电池 | 放电后可再充电,可多次重复使用     | 铅蓄电池、镍氢电池等                  |
| 燃料电池 | 可不断从外部充入燃料、氧化剂,连续使用 | 氢氧燃料电池、CH <sub>4</sub> 燃料电池 |

2. 常见化学电池的比较

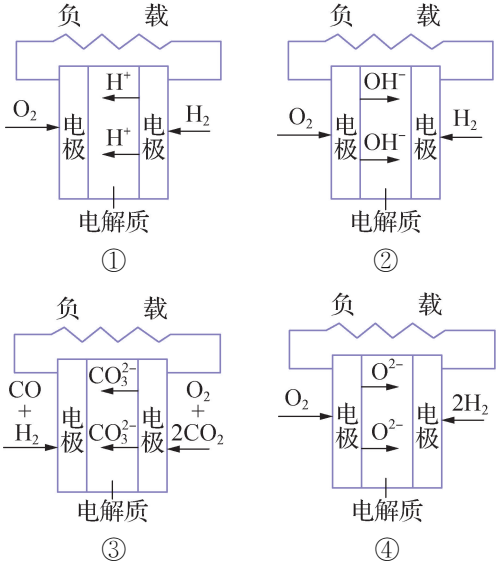
- (1)一次电池:活泼金属作负极,参与电极反应,放电完成后,不能再使用。
- (2)二次电池:两电极都参与电极反应,放电后可再充电,可多次重复使用。

(3)燃料电池:两电极都不参与电极反应,不断充入的氧化剂和还原剂分别在两极发生反应,可连续使用。

3. 燃料电池的工作原理

一般的燃料电池大多是可燃性物质(主要是可燃性气体)与氧化剂(一般是O<sub>2</sub>)及电解质溶液共同组成的原电池。可燃性物质在原电池负极发生氧化反应,O<sub>2</sub>在原电池正极发生还原反应。燃料电池的正极都是氧化剂(如O<sub>2</sub>),负极都是燃料。

4. 常见四种类型的氢氧燃料电池



| 名称         | 电解质                            | 电极反应式和总反应式                                                                                                                                                                                                                                                         |
|------------|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ①酸性氢氧燃料电池  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 负极: H <sub>2</sub> - 2e <sup>-</sup> = 2H <sup>+</sup><br>正极: O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> = 2H <sub>2</sub> O<br>总反应: 2H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> = 2H <sub>2</sub> O                                                                  |
| ②碱性氢氧燃料电池  | KOH                            | 负极: H <sub>2</sub> - 2e <sup>-</sup> + 2OH <sup>-</sup> = 2H <sub>2</sub> O<br>正极: O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O + 4e <sup>-</sup> = 4OH <sup>-</sup><br>总反应: 2H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> = 2H <sub>2</sub> O                                            |
| ③熔融盐氢氧燃料电池 | 熔融碳酸盐                          | 负极: H <sub>2</sub> - 2e <sup>-</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> = CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O<br>正极: 2CO <sub>2</sub> + 4e <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> = 2CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup><br>总反应: 2H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> = 2H <sub>2</sub> O |
| ④固体氧化物燃料电池 | 固体氧化物                          | 负极: H <sub>2</sub> - 2e <sup>-</sup> + O <sup>2-</sup> = H <sub>2</sub> O<br>正极: O <sub>2</sub> + 4e <sup>-</sup> = 2O <sup>2-</sup><br>总反应: 2H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> = 2H <sub>2</sub> O                                                                  |

知识点3 电解池的工作原理

1. 电极反应规律

- (1)阴极:无论是惰性电极还是活性电极都不参与

电极反应,发生反应的一般是溶液中的阳离子。

阳离子放电顺序

|                                                                                   |                                                                     |                                                                                   |                             |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| Ag <sup>+</sup> Hg <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> Cu <sup>2+</sup> H <sup>+</sup> | Pb <sup>2+</sup> Sn <sup>2+</sup> Fe <sup>2+</sup> Zn <sup>2+</sup> | Al <sup>3+</sup> Mg <sup>2+</sup> Na <sup>+</sup> Ca <sup>2+</sup> K <sup>+</sup> | 氧化性<br>(减弱)<br>放电能力<br>(减弱) |
| 溶液中只考虑此部分                                                                         | 浓度很大时排在水电离的H <sup>+</sup> 前                                         | 只在熔融状态下放电                                                                         |                             |

(2)阳极:溶液中还原性强的阴离子失去电子被氧化,或者电极材料(电极活性电极)本身失去电子被氧化进入溶液中。

阴离子放电顺序

|                                                                                |      |                |                     |
|--------------------------------------------------------------------------------|------|----------------|---------------------|
| S <sup>2-</sup> I <sup>-</sup> Br <sup>-</sup> Cl <sup>-</sup> OH <sup>-</sup> | 含氧酸根 | F <sup>-</sup> | 还原性(减弱)<br>放电能力(减弱) |
| 在溶液中只考虑此部分                                                                     |      |                |                     |

2. 用惰性电极电解电解质溶液的规律

| 类型     | 电解质溶液                                                     | 电极反应特点                                                                                                                                                           | pH变化 | 复原加入的物质          |
|--------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------------------|
| 电解水型   | 含氧酸溶液(如 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 溶液)                | 阴极: 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> == H <sub>2</sub> ↑<br>阳极: 2H <sub>2</sub> O - 4e <sup>-</sup> == O <sub>2</sub> ↑ + 4H <sup>+</sup>                       | 减小   | H <sub>2</sub> O |
|        | 强碱溶液(如 NaOH 溶液)                                           | 阴极: 2H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> == H <sub>2</sub> ↑ + 2OH <sup>-</sup><br>阳极: 4OH <sup>-</sup> - 4e <sup>-</sup> == 2H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> ↑ | 增大   | H <sub>2</sub> O |
|        | 活泼金属的含氧酸盐溶液(如 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 溶液)         | 阴极: 2H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> == H <sub>2</sub> ↑ + 2OH <sup>-</sup><br>阳极: 2H <sub>2</sub> O - 4e <sup>-</sup> == O <sub>2</sub> ↑ + 4H <sup>+</sup>  | 不变   | H <sub>2</sub> O |
| 电解电解质型 | 无氧酸溶液、不活泼金属的无氧酸盐溶液(如 HCl 溶液、CuCl <sub>2</sub> 溶液)         | 电解质电离出的阴、阳离子分别在两极放电                                                                                                                                              | 增大   | 电解质              |
| 放氢生碱型  | 活泼金属的无氧酸盐溶液(如 NaCl 溶液)                                    | 阴极: 2H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> == H <sub>2</sub> ↑ + 2OH <sup>-</sup><br>阳极: 电解质电离出的阴离子放电                                                               | 增大   | 无氧酸              |
| 放氧生酸型  | 不活泼金属的含氧酸盐溶液(如 AgNO <sub>3</sub> 溶液、CuSO <sub>4</sub> 溶液) | 阴极: 电解质电离出的阳离子放电<br>阳极: 2H <sub>2</sub> O - 4e <sup>-</sup> == O <sub>2</sub> ↑ + 4H <sup>+</sup>                                                                | 减小   | 金属氧化物或碳酸盐        |

3. 根据实验现象判断阴、阳极和电极产物

实际题目中往往不给出电解池的电源,而是给出一些实验现象,要根据实验现象先判断是何种离子放电,从而确定电源的正、负极和电解池的阴、阳极,再结合具体问题分析。

(1)滴入酚酞试剂显红色的一极(说明该电极上 H<sup>+</sup> 放电,电极附近溶液显碱性)是阴极,连接电源的负极。

(2)电极减重的一极(说明该电极是活泼金属,电极放电溶解)是阳极,连接电源的正极。

(3)电极增重的一极(说明溶液中的金属阳离子在该极放电析出金属)是阴极,连接电源的负极。

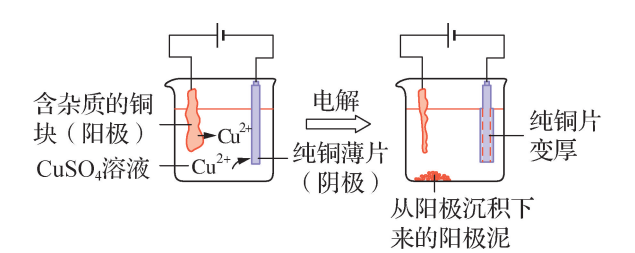
知识点 4 电解原理的应用

1. 电解饱和食盐水的工作原理

(1)电解过程中,阳极室 Cl<sup>-</sup> 浓度减小,Na<sup>+</sup> 通过阳离子交换膜进入阴极室,NaCl 溶液浓度减小;阴极室 OH<sup>-</sup> 浓度增大,形成 NaOH 浓溶液。

(2)阳极产物为 Cl<sub>2</sub>,阴极产物为 NaOH、H<sub>2</sub>。

2. 电解精炼铜的工作原理



(1)阳极反应

金属铜和比铜活泼的锌、铁等金属转化为阳离子进入溶液中,不如铜活泼的银、金等金属在阳极沉积下来,形成阳极泥。

(2)阴极反应

溶液中的 Cu<sup>2+</sup> 比 Zn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup> 等离子优先得到电子,转化为金属铜析出。

(3)电解质溶液中 Cu<sup>2+</sup> 浓度先减小后不变。

3. 电解精炼铜和电镀铜的比较

| 类型       | 电镀铜                                      | 精炼铜                                                                                      |
|----------|------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| 能量转化     | 电能转化为化学能                                 |                                                                                          |
| 阳极材料     | 纯铜                                       | 粗铜(含锌、银、金等)                                                                              |
| 阴极材料     | 镀件                                       | 纯铜                                                                                       |
| 阳极反应     | Cu - 2e <sup>-</sup> == Cu <sup>2+</sup> | Zn - 2e <sup>-</sup> == Zn <sup>2+</sup> ;<br>Cu - 2e <sup>-</sup> == Cu <sup>2+</sup> 等 |
| 阴极反应     | Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> == Cu |                                                                                          |
| 电解后溶液的变化 | 电解后 CuSO <sub>4</sub> 溶液的浓度保持不变          | 电解后溶液中混有 Zn <sup>2+</sup> 等, c(Cu <sup>2+</sup> ) 减小                                     |

## 释疑解惑

**问题 1** 双液原电池中盐桥的作用是什么? 与单液原电池相比, 双液原电池有何优点?

**提示** 将 2 个半电池连接, 形成闭合回路; 避免还原剂和氧化剂直接接触造成能量损耗, 提高了电池效率; 原电池工作时, 盐桥中的阴、阳离子分别移向 2 个半电池的电解质溶液中, 分别中和过剩的电荷, 使溶液保持电中性, 使反应可以继续进行。避免能量损耗, 提高电池效率。

**问题 2** 电解后溶液 pH 的变化有什么规律?

**提示** (1) 电解区域: ①当阴极是  $H^+$  放电产生  $H_2$  时, 阴极区 pH 变大。②当阳极是  $OH^-$  放电产生  $O_2$  时, 阳极区 pH 变小。(2) 电解质溶液: ①电解过程中既产生  $H_2$ , 又产生  $O_2$ , 实质是电解水, 溶液浓度增大(饱和溶液除外), 原溶液若呈酸性, 则 pH 变小; 原溶液若呈碱性, 则 pH 变大; 原溶液若呈中性, 则 pH 不变。②电解过程中无  $H_2$  和  $O_2$  产生, pH 几乎不变。③电解过程中只产生  $H_2$ , 溶液中  $OH^-$  浓度增大, pH 变大。④电解过

程中只产生  $O_2$ , 溶液中  $H^+$  浓度增大, pH 变小。

**问题 3** 电解饱和食盐水时为什么要用离子交换膜?

**提示** 电解饱和食盐水的过程中, 阳极产物  $Cl_2$  和阴极产物  $H_2$  和  $NaOH$  均会发生反应, 因此工业上常采用特殊的电解槽电解饱和食盐水; 一般用阳离子交换膜将电解槽分隔成两部分, 以避免电解产物之间发生反应。

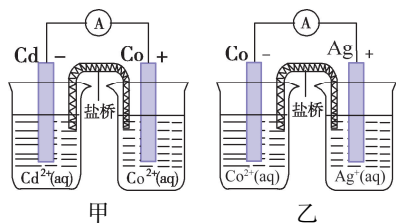
**问题 4** 电镀铜和电解精炼铜时, 阴、阳极的质量变化相等吗? 得、失电子数是否相等?

**提示** 电镀过程中, 阳极减小的质量等于阴极增加的质量, 而电解精炼过程中, 阳极减小的质量与阴极增加的质量不相等, 因为粗铜中比铜活泼的金属会优先放电。由得失电子守恒可知, 不论电镀铜还是电解精炼铜, 阳极失去电子的物质的量与阴极得到电子的物质的量一定相等。

## 考问突破

**考向 1** ▶ 利用原电池工作原理判断电极材料的活性

**例 1** 根据如图所示装置可判断, 下列离子方程式错误的是 ( )



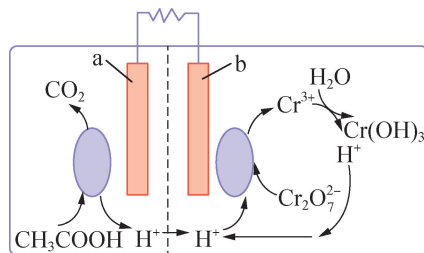
- A.  $2Ag(s) + Cd^{2+}(aq) \rightleftharpoons 2Ag^+(aq) + Cd(s)$   
 B.  $Co^{2+}(aq) + Cd(s) \rightleftharpoons Co(s) + Cd^{2+}(aq)$   
 C.  $2Ag^+(aq) + Cd(s) \rightleftharpoons 2Ag(s) + Cd^{2+}(aq)$   
 D.  $2Ag^+(aq) + Co(s) \rightleftharpoons 2Ag(s) + Co^{2+}(aq)$

**探索过程** 原电池装置中, 作负极的金属的活泼性要强于作正极的金属, 由图甲可知, 该装置中 Cd 失电子, Cd 电极作负极, Co 电极上  $Co^{2+}$  得电子, 作正极, 则 Cd 的金属性强于 Co; 由图乙可知, Co 失电子, Co 电极作负极, Ag 电极上  $Ag^+$  得电子, 作正极, 则 Co 的金属性强于 Ag, 故三者的金属性强弱顺序为  $Cd > Co > Ag$ , 在氧化还原反应中, 活泼性强的金属能将活泼性较弱的金属从其盐溶液中置换出来, 则 Ag 不能将  $Cd^{2+}$  置换为 Cd。故选 A。

**答案** A

**考向 2** ▶ 原电池原理在新型燃料电池中的综合应用

**例 2** 某污水处理厂利用微生物电池将镀铬废水中的  $Cr_2O_7^{2-}$  催化还原, 其工作原理如图所示。下列说法错误的是 ( )



- A. 电池工作过程中, 电子由 a 极经外电路流向 b 极  
 B. b 极的电极反应式为  $Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$   
 C. 电池工作过程中, a 极区附近溶液的 pH 减小  
 D. 每生成 33.6 L  $CO_2$ , 处理 1 mol  $Cr_2O_7^{2-}$

**探索过程** 由图可知, a 极上乙酸转化为  $CO_2$  和  $H^+$ , 发生氧化反应, 作负极, 电极反应式为  $CH_3COOH - 8e^- + 2H_2O \rightleftharpoons 2CO_2 \uparrow + 8H^+$ ; b 极上  $Cr_2O_7^{2-}$  转化为  $Cr^{3+}$ , 发生还原反应, 作正极, 电极反应式为  $Cr_2O_7^{2-} +$

$6e^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$ 。电池工作过程中,电子由负极经外电路流向正极,则电子由 a 极经外电路流向 b 极,A 正确;由分析可知,b 极发生还原反应,电极反应式书写正确,B 正确;由分析可知,电池工作过程中,a 极区生成  $H^+$ ,溶液的 pH 减小,C 正确;未指明气体所处的状态,不能用  $22.4 L \cdot mol^{-1}$  计算气体的物质的量,D 错误。

答案 D

### 考向 3 ▶ 电解原理的理解

**例 3** 用惰性电极进行下列电解,有关说法正确的是 ( )

①电解稀硫酸;②电解  $Cu(NO_3)_2$  溶液;③电解 KOH 溶液;④电解熔融 NaCl

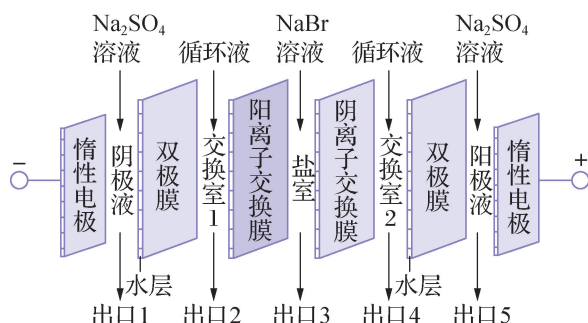
- A. 电解进行一段时间后,4 份溶液的 pH 均增大  
 B. 反应②中电解溶液一段时间后,颜色变浅,加入一定质量的  $Cu(OH)_2$  能使溶液恢复到原来的成分和浓度  
 C. 反应③中阳极消耗  $OH^-$ ,故溶液浓度变小  
 D. 反应④中阴、阳两极上产物的物质的量之比为 2 : 1

**探索过程** 电解稀硫酸时,阳极水电离出的  $OH^-$  放电,阴极  $H^+$  放电,实质是电解水,溶液酸性增强,pH 减小,电解  $Cu(NO_3)_2$  时,阴极  $Cu^{2+}$  放电,阳极水电离出的  $OH^-$  放电,溶液中  $H^+$  浓度增大,酸性增强,pH 减小,电解 KOH 溶液时,阳极  $OH^-$  放电,阴极水电离出的  $H^+$  放电,实质是电解水,溶液碱性增强,pH 增大,A 错误;反应②的离子方程式为  $2Cu^{2+} + 2H_2O \xrightarrow{\text{通电}} 2Cu + O_2 \uparrow + 4H^+$ ,即  $Cu^{2+}$  被还原为 Cu,电解一段时间,溶液颜色变浅,加入一定质量的  $Cu(OH)_2$  发生反应  $4H^+ + 2Cu(OH)_2 \rightleftharpoons 2Cu^{2+} + 4H_2O$ ,水的量增多,无法使溶液恢复到原来的成分和浓度,B 错误;电解 KOH 溶液的实质是电解水,溶液浓度增大,C 错误;电解熔融 NaCl 的化学方程式为  $2NaCl(\text{熔融}) \xrightarrow{\text{通电}} 2Na + Cl_2 \uparrow$ ,阴极产物为 Na,阳极产物为  $Cl_2$ ,阴、阳两极上产物的物质的量之比为 2 : 1,D 正确。

答案 D

### 考向 4 ▶ 电解原理的应用

**例 4** 双极膜由阳离子交换膜和阴离子交换膜复合而成。双极膜内层为水层,工作时水层中的  $H_2O$  解离成  $H^+$  和  $OH^-$ ,并分别通过离子交换膜向两侧发生迁移,除此以外,双极膜中不存在其他离子进出的情况。工业上通过 NaBr 溶液的电渗析制备 HBr 溶液和 NaOH 溶液的装置如图所示。



下列说法正确的是 ( )

- A. 出口 4 的产物为 HBr 溶液  
 B. 出口 1 的溶液一定显碱性  
 C. 出口 5 的溶液中可能含有  $Br^-$   
 D. 出口 2 溶液中溶质浓度比交换室 1 进口循环液的小

**探索过程** 由图可知,阳极发生的电极反应式为  $2H_2O - 4e^- \rightleftharpoons 4H^+ + O_2 \uparrow$ ,右侧双极膜上解离出的  $OH^-$  向阳极移动, $H^+$  向交换室 2 移动,盐室中的  $Br^-$  通过阴离子交换膜向交换室 2 移动,在交换室 2 中生成 HBr,由出口 4 流出;阴极发生的电极反应式为  $2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^- + H_2 \uparrow$ ,左侧双极膜上解离出的  $H^+$  向阴极移动, $OH^-$  向交换室 1 移动,盐室中的  $Na^+$  通过阳离子交换膜向交换室 1 移动,在交换室 1 中生成 NaOH,由出口 2 流出。由分析可知,出口 4 的产物为 HBr 溶液,A 正确;由分析可知,出口 1 的溶液为  $Na_2SO_4$  溶液,为强酸强碱盐,呈中性,B 错误;出口 5 的溶液为  $Na_2SO_4$  溶液, $Br^-$  不能透过双极膜,故不含  $Br^-$ ,C 错误;由于在交换室 1 中生成了 NaOH,故出口 2 溶液中溶质浓度比交换室 1 进口循环液的要大,D 错误。

答案 A