

培优点二十一 电解电解质溶液的规律

一. 电解电解质溶液的规律类型

1. 惰性电极电解水型

典例 1. 用石墨作电极, 电解下列物质的水溶液, 其实质与电解水一致的是 ()

- A. NaCl B. CuCl_2 C. CuSO_4 D. NaOH

2. 惰性电极电解电解质型

典例 2. 用石墨做电极电解 CuCl_2 溶液, 下列说法正确的是 ()

- A. 在阳极上析出金属铜 B. 在阴极上产生有刺激性气味的气体
C. 在阴极上析出金属铜 D. 阳极上发生还原反应

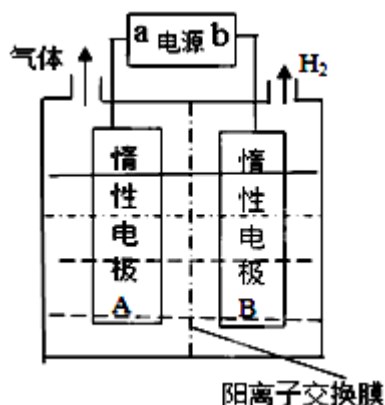
3. 惰性电极电解水和电解质型

典例 3. 下列有关用惰性电极电解 AgNO_3 溶液一段时间后的说法正确的是 ()

- A. 电解后两极产生的气体体积比为 2:1
B. 电解过程中溶液的 pH 不断升高
C. 此时向溶液中加入适量的 Ag_2CO_3 固体可使溶液恢复电解前的状况
D. 电解过程中阴极质量不断减少

二. 对点增分集训

1. LiOH 常用于制备锂离子电池正极材料。工业上常利用如图装置电解制备 LiOH , 两电极区电解液分别为 LiOH 和 LiCl 溶液。下列说法正确的是 ()



- A. a 是电源的负极
B. A 电极的电极反应式为 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$

C. B 极区电解液为 LiOH 溶液

D. 外电路中每通过 0.1mol 电子, 生成 1.12L 氢气

2. 用惰性电极电解下列溶液一段时间后再加入一定量的另一纯净物(方括号内), 一定不能使溶液恢复的是 ()

A. $\text{AgNO}_3[\text{Ag}_2\text{O}]$

B. $\text{CuCl}_2[\text{CuCl}_2]$

C. $\text{NaOH}[\text{NaOH}]$

D. $\text{CuSO}_4[\text{Cu}(\text{OH})_2]$

3. 500 mL KNO_3 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的混合溶液中 $c(\text{NO}_3^-) = 6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 用石墨做电极电解此溶液, 当通电一段时间后, 两极均收集到 22.4L 气体(标准状况), 假定电解后溶液体积仍为 500 mL, 下列说法正确的是 ()

A. 原混合溶液中 $c(\text{K}^+)$ 为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

B. 上述电解过程中共转移 6mol 电子

C. 电解得到的 Cu 的物质的量为 0.5mol

D. 电解后溶液中 $c(\text{H}^+)$ 为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

4. CuI 是一种不溶于水的白色固体, 它可由反应 $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI} + \text{I}_2$ 而得到。现以石墨为阴极, 以 Cu 为阳极电解 KI 溶液, 通电前向电解液中加入少量酚酞和淀粉溶液。电解开始不久阴极区溶液呈红色, 而阳极区溶液呈蓝色, 对这些现象的正确解释是 ()



①阳极 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$, O_2 将 I^- 氧化为 I_2 , I_2 遇淀粉变蓝 ②阳极 $2\text{I}^- - 2\text{e}^- = \text{I}_2$, I_2 遇淀粉变蓝 ③阳极 $2\text{Cu} - 4\text{e}^- + 4\text{I}^- = 2\text{CuI} + \text{I}_2$, I_2 遇淀粉变蓝 ④阴极 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow$, 使 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

A. ①②

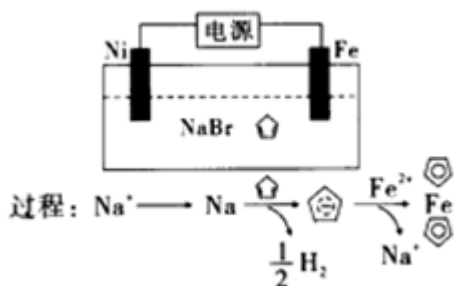
B. ①③

C. ②④

D. ③④

5. 环戊二烯 () 可用于制备二茂铁 ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$), 结构简式为  , 后者广泛用于

航天、化工等领域。二茂铁的电化学制备原理如图所示, 下列说法正确的是 ()



A. Ni 为电解池的阳极

B. 电解质溶液可以是 NaBr 的水溶液

C. 电解池的总反应方程式为: $\text{Fe} + 2\text{C}_5\text{H}_6 \xrightarrow{\text{电解}} \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + \text{H}_2 \uparrow$

D. 电解质溶液中, 当有 0.2mol 的 Na^+ 向 Ni 电极移动时, 同时在 Ni 电极上产生了 22.4L 的氢气

6. 用石墨电极电解某酸溶液时, 在相同条件下, 阴、阳两极收集到的气体的体积比是 2:1, 则下列结论正确的是()

A. 阴极一定是 H_2 , 阳极一定是 O_2

B. 该酸可能是盐酸

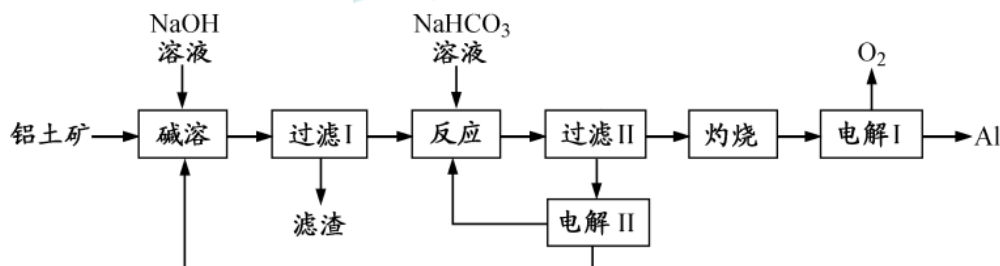
C. 电解后溶液的酸性减弱

D. 阳极的电极反应式为 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow$

7. NO_x (主要指 NO 和 NO_2) 是大气主要污染物之一。有效去除大气中的 NO_x 是环境保护的重要课题。

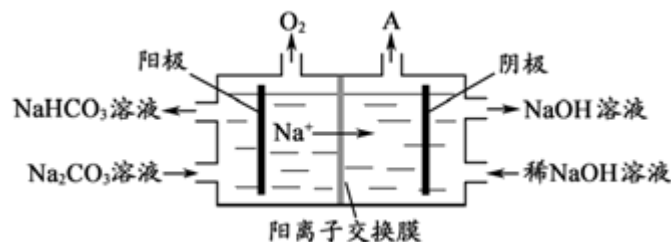
(1) 用稀硝酸吸收 NO_x , 得到 HNO_3 和 HNO_2 的混合溶液, 电解该混合溶液可获得较浓的硝酸。写出电解时阳极的电极反应式: _____。

8. 铝是应用广泛的金属。以铝土矿(主要成分为 Al_2O_3 , 含 SiO_2 和 Fe_2O_3 等杂质)为原料制备铝的一种工艺流程如下:



注: SiO_2 在“碱溶”时转化为铝硅酸钠沉淀。

(1) “电解 II”是电解 Na_2CO_3 溶液, 原理如图所示。阳极的电极反应式为_____, 阴极产生的物质 A 的化学式为_____。



9. 第三代混合动力车, 可以用电动机、内燃机或二者结合推动车轮。汽车上坡或加速

时,电动机提供推动力,降低汽油的消耗;在下坡时,电池处于充电状态。

(1)混合动力车目前一般使用镍氢电池,该电池中镍的化合物为正极,储氢金属(以 M 表示)为负极,碱液(主要为 KOH)为电解质溶液。镍氢电池充放电原理如图 1 所示,其总反应式为 $\text{H}_2 + 2\text{NiOOH} \xrightleftharpoons[\text{充电}]{\text{放电}} 2\text{Ni(OH)}_2$ 。根据所给信息判断,混合动力车上坡或加速时,乙电极周围溶液的 pH____(填“增大”、“减小”或“不变”),该电极的电极反应式为_____。

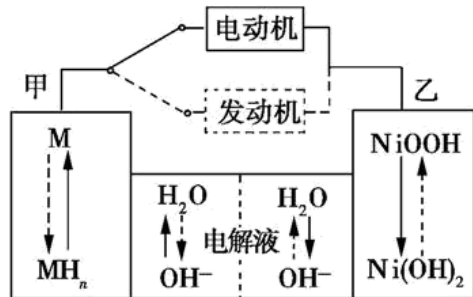


图 1

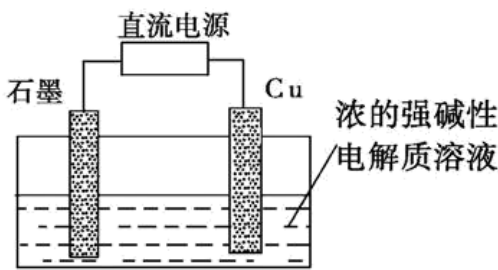
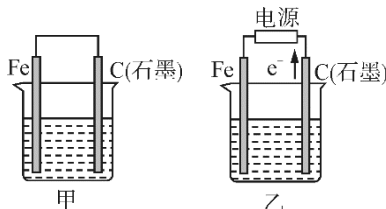


图 2

(2) Cu_2O 是一种半导体材料,可通过如图 2 所示的电解装置制取,电解总反应式为 $2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\uparrow$, 阴极的电极反应式是_____。用镍氢电池作为电源进行电解,当电池中有 1mol H_2 被消耗时, Cu_2O 的理论产量为_____g。

10. 下图所示甲、乙是电化学实验装置。



(1) 若甲、乙两烧杯中均盛有 NaCl 溶液。

- ①甲中石墨棒上的电极反应式为_____。
- ②乙中总反应的离子方程式为_____。

③将湿润的淀粉 KI 试纸放在乙烧杯上方,发现试纸先变蓝后褪色,这是因为过量的 Cl_2 氧化了生成的 I_2 。若反应中 Cl_2 和 I_2 的物质的量之比为 $5:1$,且生成两种酸,该反应的化学方程式为_____。

(2) 若甲、乙两烧杯中均盛有 CuSO_4 溶液。

- ①甲中铁棒上的电极反应式为_____。
- ②如果起始时乙中盛有 $200\text{mL pH} = 5$ 的 CuSO_4 溶液(25°C),一段时间后溶液的 pH 变为

1, 若要使溶液恢复到电解前的状态, 可向溶液中加入_____ (填写物质的化学式)_____g。



参考答案

一、电解电解质溶液的规律类型

典例 1. 【答案】D

【解析】电解 NaCl 溶液，阳离子是氢离子放电，阴离子是氯离子放电，电解的是电解质与水型，A 项错误；电解 CuCl_2 溶液，阳离子是铜离子放电、阴离子是氯离子放电，电解的是电解质型，B 项错误；电解 CuSO_4 溶液，阳离子是铜离子放电、阴离子是氢氧根放电，电解的是电解质与水型，C 项错误；电解 NaOH 溶液，阳离子是氢离子放电、阴离子是氢氧根离子放电，其实质是电解水，D 项正确。

典例 2. 【答案】C

【解析】根据电解原理，阳极发生氧化反应： $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2\uparrow$ ，阴极发生还原反应： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ 。因此阳极上产生有刺激性气味的气体——氯气，在阴极上析出铜。故 C 项正确。本题答案为 C。

典例 3. 【答案】C

【解析】A. 电解时阳极生成氧气，阴极 Ag^+ 放电生成 Ag，阴极没有气体产生，选项 A 错误；B. 由 $4\text{AgNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 4\text{Ag} + \text{O}_2\uparrow + 4\text{HNO}_3$ ，生成硝酸，溶液的酸性增强，pH 不断降低，选项 B 错误；C. 由电解反应可知，从溶液中析出单质 Ag 和氧气，则可向溶液中加入适量的 Ag_2CO_3 固体与酸反应，相当于增加 Ag_2O ，可使溶液恢复电解前的状况，选项 C 正确；D. 电解过程中阴极银离子放电，生成单质 Ag，则阴极质量增加，选项 D 错误；答案选 C。

二、对点增分集训

1. 【答案】C

【解析】根据图知，B 电极上有氢气生成，则 B 为电解池阴极，A 为阳极，a 为正极、b 为负极，阴极电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2\uparrow$ ，阳极反应式为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2\uparrow$ ，根据以上分析知，a 是正极、b 是负极，故 A 错误；A 电极上氯离子放电，电极反应式为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2\uparrow$ ，故 B 错误；A 极区是阳极区、B 极区是阴极区，B 电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2\uparrow$ ，有氢氧根离子生成，所以 B 极区电解液为 LiOH 溶液，A 极区电解质溶液为 LiCl 溶液，所以 C 选项是正确的；阴极电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2\uparrow$ ，所以有 0.1 mol 电子转移，根据电子守恒知，生成氢气 0.05 mol，标准状况下体积为： $0.05\text{mol} \times 22.4\text{L/mol} = 1.12\text{L}$ ，但温度压强不知，不能计算气体体积，故 D 错误。

2. 【答案】C

【解析】电解硝酸银溶液时， OH^- 和 Ag^+ 分别在阳极和阴极放电，要使其复原，需加入适量的氧化银，故A项正确；电解氯化铜溶液时， Cl^- 和 Cu^{2+} 分别在阳极和阴极放电，要使其复原，需加入适量的氯化铜，故B项正确；电解氢氧化钠溶液时， OH^- 和 H^+ 分别在阳极和阴极放电，要使其复原，需加入适量的水，故C项错误；电解硫酸铜溶液时， OH^- 和 Cu^{2+} 分别在阳极和阴极放电，要使其复原，需加入适量的氧化铜，电解一段时间后，若硫酸铜被消耗尽，此时开始电解水，要使其复原，需加入适量的氢氧化铜，故D项正确。

3. 【答案】A

【解析】 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的物质的量是1mol，根据N守恒可得 $n(\text{KNO}_3)=6.0\text{mol/L}\times 0.5\text{L}-2\text{mol}=1\text{mol}$ ，所以 $c(\text{K}^+)=c(\text{KNO}_3)=\frac{1\text{mol}}{0.5\text{L}}=2\text{mol/L}$ ，选项A正确；电解 KNO_3 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的混合溶液，在阳极发生反应： $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$ 。 $n(\text{O}_2)=\frac{22.4\text{L}}{22.4\text{L/mol}}=1\text{mol}$ 。则转移电子4mol，因此选项B错误；在阴极首先发生反应： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ ，然后发生： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow$ 。由于产生氢气的物质的量是1mol，得到电子2mol，则产生Cu转移的电子也是2mol，产生Cu 1mol。所以选项C错误；因为在反应过程中放电的 OH^- 的物质的量与 H^+ 及电子的物质的量相等，因为电子转移4mol，所以电解后溶液中 H^+ 的物质的量也是4mol，所以 $c(\text{H}^+)=\frac{4\text{mol}}{0.5\text{L}}=8\text{mol/L}$ ，所以选项D错误。

4. 【答案】D

【解析】石墨为阴极，以Cu为阳极电解KI溶液，通电后，溶液中的 H^+ 、 K^+ 移向阴极，而 H^+ 的氧化性强于 K^+ ，所以 H^+ 得电子被还原，电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ ，破坏了水的电离平衡，使 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ，酚酞试液变红； I^- 和 OH^- 移向阳极，而失电子能力 $\text{Cu} > \text{I}^- > \text{OH}^-$ ，故Cu失电子产生 Cu^{2+} ，阳极发生反应： $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$ ；由信息可以知道，阳极区溶液呈蓝色，有碘生成，因此阳极发生反应 $2\text{Cu} - 4\text{e}^- + 4\text{I}^- = 2\text{CuI} + \text{I}_2$ ，生成 I_2 ， I_2 遇淀粉变蓝，同时有白色CuI沉淀生成；结合以上分析可知，正确解释是③④；D正确；故答案选D。

5. 【答案】C

【解析】根据转化关系可知，需要获得 Fe^{2+} ，则阳极为Fe电极，阴极为Ni，阴极上钠离子先得到电子生成金属Na，然后钠与环戊二烯反应生成氢气，实质为氢离子得到电子，阳极上Fe失去电子生成亚铁离子，中间产物Na与水反应，且水解水时生成的氢氧根离子

与亚铁离子反应,影响了反应产物。依据反应过程,可发现铁做阳极, $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, Ni 做阴极,故 A 错误;在整个过程中, Na^+ 做催化剂,由于有钠单质生成,因此,必须是无水的环境,故 B 错误; Na^+ 得到电子转化为钠单质,钠单质再与环戊二烯发生反应,环戊二烯失去电子和 Fe^{2+} 结合生成二茂铁,故 C 正确;没有标明气体的状态,故 D 错误。

6. 【答案】 A

【解析】由题意分析可得在电解池的阴极电极反应为: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow$, 阳极电极反应为: $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$, 则在阴极得到氢气,在阳极得到氧气,故 A 正确;若该酸为盐酸,则阳极为氯离子放电产生氯气,由电子转移守恒可得两极产生气体和体积之比为 1:1,故 B 错误;电解过程相当于电解水,电解后酸溶液的浓度会增大,溶液的酸性增强,故 C 错误;阳极为阴离子放电,电极反应式为: $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, 故 D 错误。

7. 【答案】 (1) $\text{HNO}_2 - 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}^+ + \text{NO}_3^-$

【解析】(1) 根据电解原理,阳极发生失电子的氧化反应,阳极反应为 HNO_2 失去电子生成 HNO_3 , 1mol HNO_2 反应失去 2mol 电子,结合原子守恒和溶液呈酸性,电解时阳极电极反应式为 $\text{HNO}_2 - 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ 。

8. 【答案】 $4\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = 4\text{HCO}_3^- + \text{O}_2\uparrow$ H_2

【解析】(4)由图可知,阳极反应为 $4\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = 4\text{HCO}_3^- + \text{O}_2\uparrow$, 阴极上氢离子得到电子生成氢气,则阴极产生的物质 A 的化学式为 H_2 。

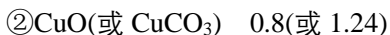
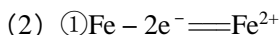
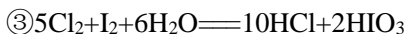
9. 【答案】 (1) 增大 $\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$

(2) $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow$ 144

【解析】(1) 混合动力车上坡或加速时,发生的是放电过程,在乙电极,发生电极反应: $\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$, 该极附近氢氧根浓度增大,所以碱性增强,电极周围溶液的 pH 增大,故答案为: 增大; $\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$; (2) 在电解池中,阴极是阳离子氢离子发生得电子得还原反应,即 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow$, 根据电子守恒,当蓄电池中有 1mol H_2 被消耗时,转移电子是 2mol,当转移 2mol 电子时,根据电解反应: $2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\uparrow$, Cu_2O 的生成量为 1mol, 质量为 144g, 故答案为: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow$; 144。

10. 【答案】 (1) ① $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$

② $2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{通电}} \text{H}_2\uparrow + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$



【解析】(1) 若甲、乙两烧杯中均盛有 NaCl 溶液。①甲为铁的吸氧腐蚀，石墨是正极，石墨棒上的电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-$ 。②根据电子流向，石墨是阳极，乙为用惰性电极电解氯化钠溶液，乙中总反应的离子方程式为 $2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{通电}} \text{H}_2\uparrow + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ 。③根据电子守恒，5mol 氯气失电子 10mol，2mol I_2 得电子 10mol，碘的化合价升高为 +5 价，该反应的化学方程式为 $5\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 10\text{HCl} + 2\text{HIO}_3$ 。(2) 若甲、乙两烧杯中均盛有 CuSO_4 溶液。①甲为原电池，铁为负极，铁棒上的电极反应式为 $\text{Fe} - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$ 。②由 $2\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{通电}} 2\text{Cu} + \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ ，要使溶液恢复原状态，可加入 CuO (或 CuCO_3)，一段时间后溶液的 pH 变为 1，则 $c(\text{H}^+) = 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $n(\text{H}^+) = 0.2\text{L} \times 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0.02\text{mol}$ ，则由电解反应可知析出的 Cu 的物质的量为 0.01mol，由 Cu 原子守恒可知， $m(\text{CuO}) = 0.01\text{mol} \times 80\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.8\text{g}$ ，或 $m(\text{CuCO}_3) = 0.01\text{mol} \times 124\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} = 1.24\text{g}$ 。

