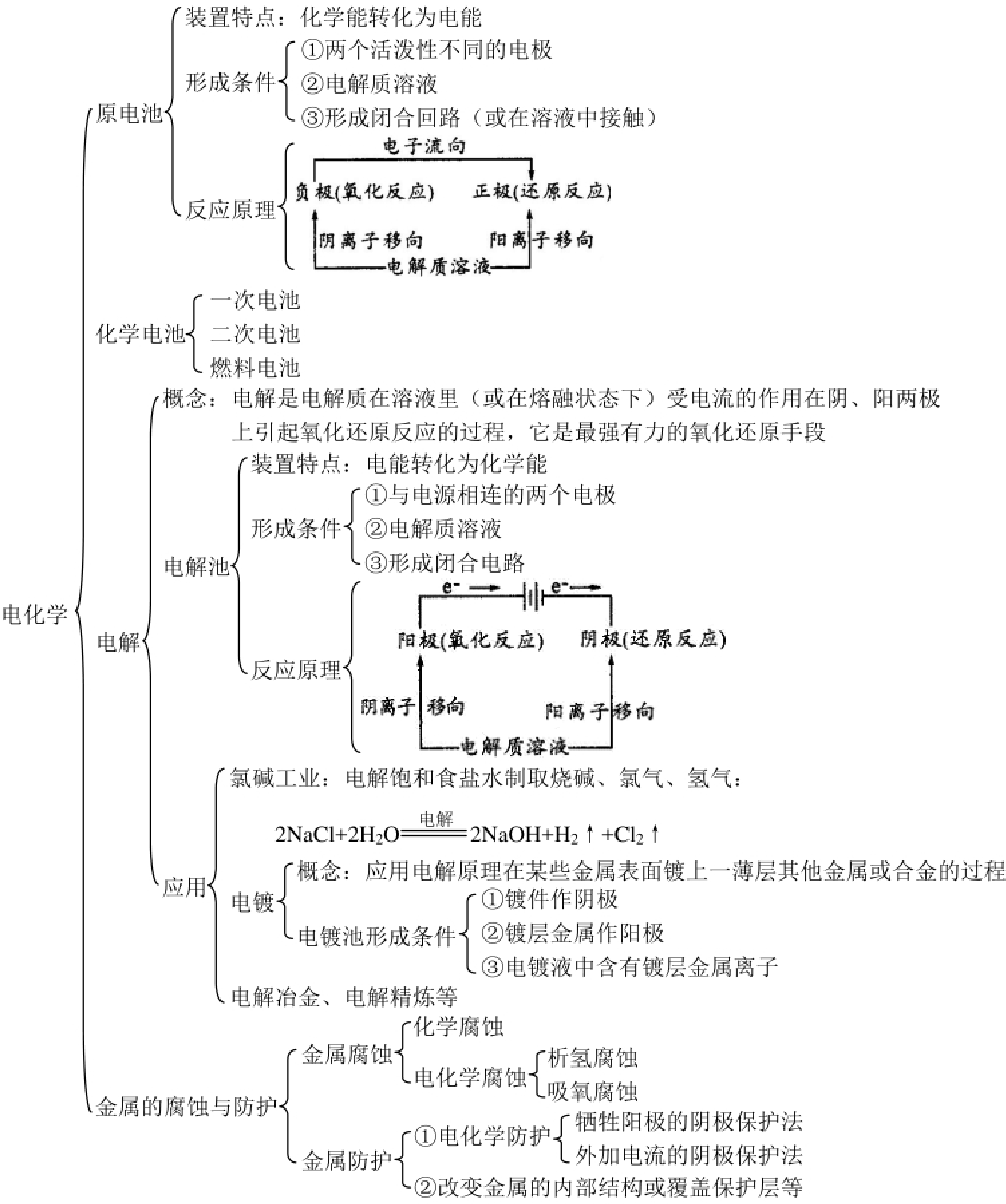


《电化学》单元复习与巩固

- 1、进一步了解原电池的工作原理，能写出其电极反应和电池反应方程式。
- 2、了解常见的化学电源的种类及其工作原理，知道它们在生产、生活和国防中的实际应用。
- 3、了解电解池的工作原理，知道电解在氯碱工业、电镀、电冶金方面的应用。
- 4、能解释金属发生电化学腐蚀的原因，认识金属腐蚀的危害，知道防护金属腐蚀的方法，并能从实验探究中获得体会。

【知识网络】



【要点梳理】

要点一、原电池、电解池、电镀池的比较。

	原电池	电解池	电镀池
定义	将化学能转化成电能的装置	将电能转化成化学能的装置	应用电解原理在某些金属表面镀上

2、阴极产物的判断。

直接根据溶液中阳离子放电顺序加以判断。阳离子放电顺序： $\text{Ag}^+ > \text{Hg}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > (\text{H}^+) > \text{Pb}^{2+} > \text{Sn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{H}^+ > \text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$

注意：①前一个 H^+ 指其浓度与其他离子的浓度相近，后一个 H^+ 指其浓度很小，即来自水的电离；② Fe^{3+} 得电子能力大于 Cu^{2+} ，但第一阶段只能被还原到 Fe^{2+} ；③ Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 在控制一定条件即电镀时也能在水溶液中放电； Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 只能在熔融状态下放电。

要点五、电解原理得出的推论。

- 1、在电解过程中，无论什么材料的电极，其阴极质量一定不会减少，阳极质量一定不会增加。
- 2、在电解过程中，若某电极质量减少，则该电极一定是与电源正极相连的活泼金属，若某电极质量增加。则该电极一定是与电源负极相连的阴极，此时溶液中一定存在氧化性强于 H^+ 的金属离子。
- 3、在电解过程中，若阳极质量不变，则阳极一定是惰性电极，且此电极上一定有气体产生。若阴极质量不变，则此电极上一定有气体产生，且该气体一定是 H_2 。
- 4、溶液中，若阳离子的放电能力强于 H^+ ，而阴离子的放电能力强于 OH^- 时，电解的实质是：电解电解质本身。
- 5、溶液中，若阳离子的放电能力强于 H^+ ，而阴离子的放电能力弱于 OH^- 时，电解的实质是：电解质的阳离子和水电离出的 OH^- 放电，溶液的 pH 一定变小。如电解 CuSO_4 溶液。
- 6、溶液中，若阳离子的放电能力弱于 H^+ ，而阴离子的放电能力强于 OH^- 时，电解的实质是：电解质的阴离子和水电离出的 H^+ 放电，溶液的 pH 一定变大。如电解 KCl 溶液。
- 7、溶液中，若阳离子的放电能力弱于 H^+ ，而阴离子的放电能力弱于 OH^- 时，电解的实质是：电解水，溶液的浓度一定变大。若原溶液呈酸性，则溶液的 pH 变小，如电解 H_2SO_4 溶液；若原溶液呈碱性，则溶液的 pH 变大，如电解 NaOH 溶液；若原溶液呈中性，则溶液的 pH 不变，如电解 Na_2SO_4 溶液。
- 8、在电解过程中，若电解质溶液的浓度保持不变，则阳极一定是由电解质阳离子的金属电极的材料构成，且阳极溶解，质量一定减少。而阴极一定有与阳极相同的金属单质析出。且两者（溶解与析出）的质量一定相等，即电镀。
- 9、在电解过程中，若电解质溶液的质量增加，则表明阳极一定是活性电极；若电解质溶液的质量减少，则表明阳极不溶解，或阳极虽溶解，但其金属的相对原子质量一定比原电解质溶液中阳离子对应的金属的相对原子质量小。

附：用惰性电极电解下列电解质溶液变化情况简析

类型	电极反应特点	实例	电解物质	电解质溶液浓度	pH	电解质溶液复原
电解水型	阴极： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$ 阳极： $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$	NaOH	水	增大	增大	水
		H_2SO_4	水	增大	减小	水
		Na_2SO_4	水	增大	不变	水
电解电解质型	电解质电离出的阴、阳离子分别在两极放电	HCl	电解质	减小	增大	氯化氢
		CuCl_2	电解质	减小	—	氯化铜
放 H_2 生碱型	阴极：放出 H_2 生成碱 阳极：电解质阴离子放电	NaCl	电解质和水	生成新电解质	增大	氯化氢
放 O_2 生酸型	阴极：电解质阳离子放电 阳极： OH^- 放电生成酸	CuSO_4	电解质和水	生成新电解质	减小	氧化铜

要点六、有关电解计算题的解题方法。

有关电解的计算通常是求电解后某产物的质量、生成气体的体积、某元素的化合价、电子转移的量。以及溶液的 pH、物质的量浓度、溶质的质量分数等。

解答此类问题的方法有两种：一是根据电解方程式或电极反应式，根据计量数关系列比例式求解；二是利用各电极、线路中转移的电子数目守恒的特征，列等式求解。其中应用电子守恒关系较为简便，在计算中运用较多。

【典型例题】

类型一、电极反应式的书写

例 1、铁镍蓄电池又称爱迪生电池，放电时的总反应为： $\text{Fe} + \text{Ni}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{Ni}(\text{OH})_2$

下列有关该电池的说法不正确的是（ ）

- A、电池的电解液为碱性溶液，正极为 Ni_2O_3 、负极为 Fe
- B、电池放电时，负极反应为 $\text{Fe} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$
- C、电池充电过程中，阴极附近溶液的 pH 降低
- D、电池充电时，阳极反应为 $2\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- = \text{Ni}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

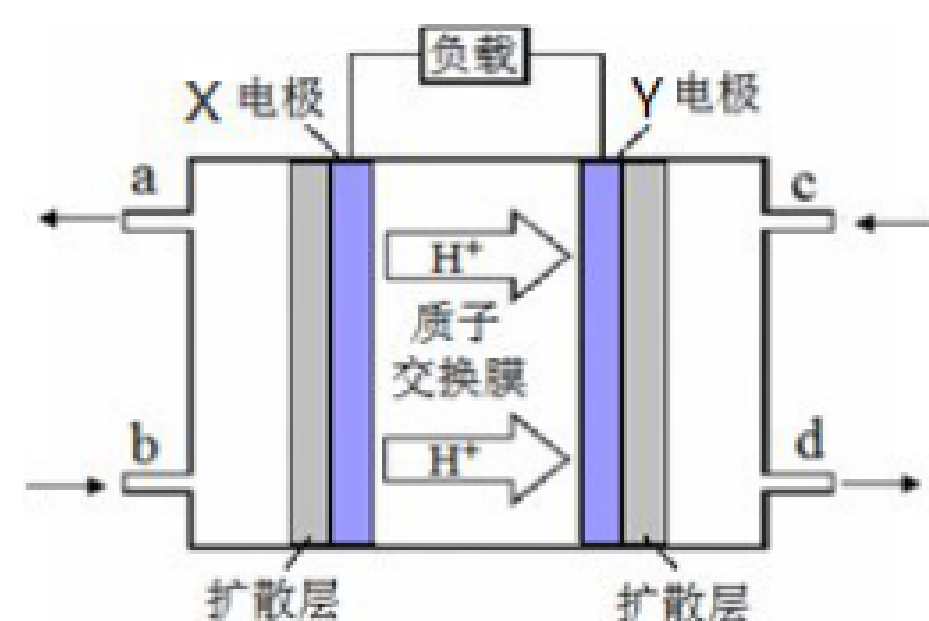
【思路点拨】根据放电时的总反应可判断溶液的酸碱性以及电极反应，注意充电时阳极反应与放电时正极反应存在对应关系。

【答案】C

【解析】由放电时的反应可以得出铁做还原剂失去电子， Ni_2O_3 做氧化剂得到电子，因此选项 AB 均正确；充电可以看作是放电的逆过程，即阴极为原来的负极，所以电池放电时，负极反应为： $\text{Fe} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$ ，所以电池充电过程时阴极反应为 $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Fe} + 2\text{OH}^-$ ，因此电池充电过程中，阴极附近溶液的 pH 会升高，C 不正确；同理分析选项 D 正确。

【总结升华】在书写电极反应时，注意元素化合价的变化及得失电子情况，需要特别注意的是正确判断溶液的酸碱性，防止酸性环境中生成氢氧根离子的情况等。

例 2、（2015 湖北七市二模）绿色电源“二甲醚-氧气燃料电池”的工作原理如下图所示，下列说话正确的是（ ）



- A、氧气应从 c 处通入，电极 Y 上发生的反应为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$
- B、电池在放电过程中，电极 X 周围溶液的 pH 增大
- C、二甲醚应从 b 处加入，电极 X 上发生的反应为 $(\text{CH}_3)_2\text{O} - 12\text{e}^- + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+$
- D、当该电池向外电路提供 2mol 电子时消耗 O_2 约为 11.2L

【思路点拨】本题考查原电池工作原理，题目难度不大，会书写电极反应式是解题的关键。

【答案】C

【解析】A、氧气应从 c 处通入，c 为正极，反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$ ，A 错误；B、电池在放电过程中，二甲醚应从 b 处加入，电极 X 上发生的反应为 $(\text{CH}_3)_2\text{O} - 12\text{e}^- + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+$ ，电极 X 周围溶液的 pH 减小，B 错误；C 正确，D、 O_2 没有指明状态，D 错误，选 C。

【总结升华】电极反应式书写常见错误类型：①不能正确判断原电池正负极；②不能正确判断电极产物；③忽视电极产物和电解质溶液反应；④忽视了电解质的状态；⑤忽视了金属单质与阴、阳离子的放电顺序。

举一反三：

【变式 1】氢能是最重要的新能源。储氢作为氢能利用的关键技术，是当前关注的热点之一。

（1）氢气是清洁能源，其燃烧产物为_____。

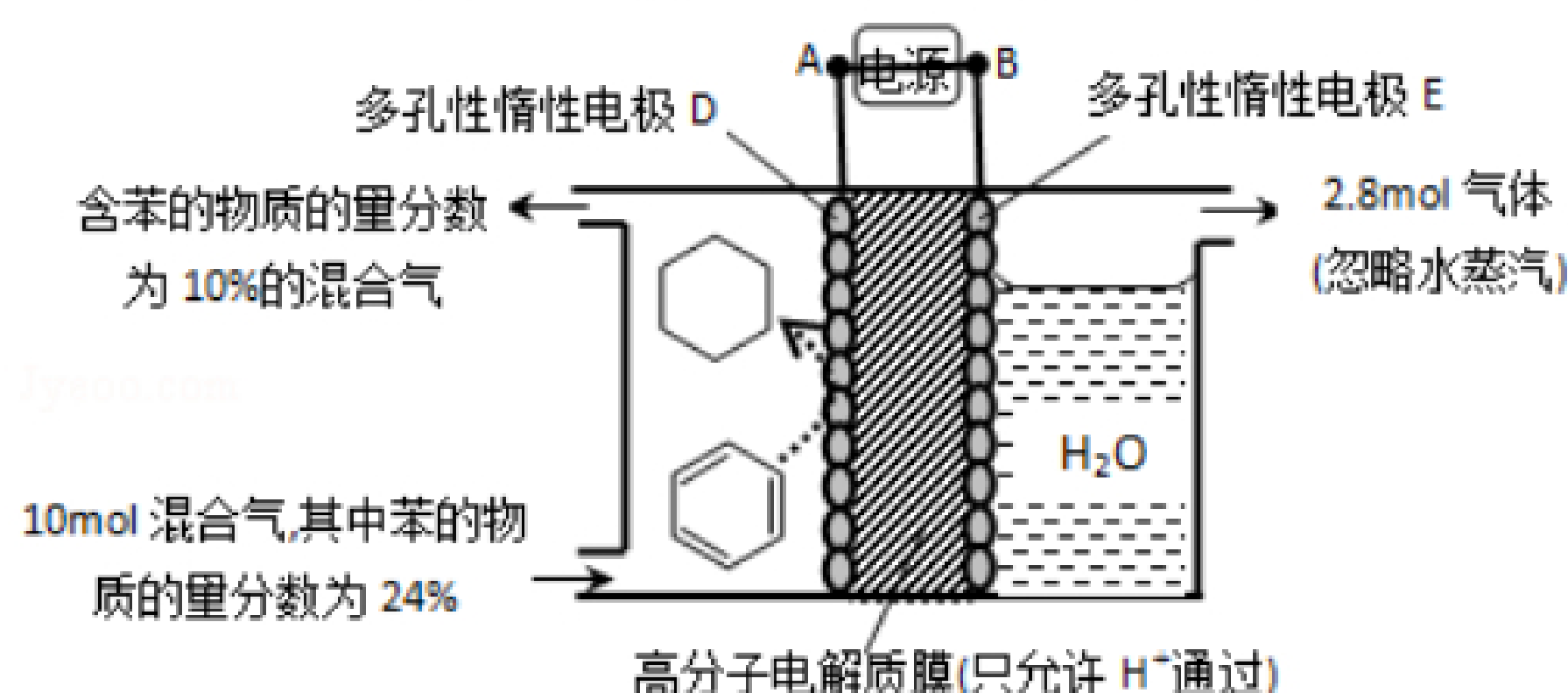
（2） NaBH_4 是一种重要的储氢载体，能与水反应生成 NaBO_2 ，且反应前后 B 的化合价不变，该反应的化学方程式为_____，反应消耗 1mol NaBH_4 时转移的电子数目为_____。

（3）储氢还可借助有机物，如利用环己烷和苯之间的可逆反应来实现脱氢和加氢。



在某温度下，向恒容密闭容器中加入环己烷，其起始浓度为 $a\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，平衡时苯的浓度为 $b\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，该反应的平衡常数 $K =$ _____。

(4) 一定条件下, 如图所示装置可实现有机物的电化学储氢(忽略其它有机物)。



①导线中电子转移方向为_____。(用 A、D 表示)

②生成目标产物的电极反应式为_____。

③该储氢装置的电流效率 η = _____。($\eta = \frac{\text{生成目标产物消耗的电子数}}{\text{转移的电子总数}} \times 100\%$, 计算结果保留小数点后 1 位。)

【答案】(1) H_2O ;

(2) $\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2\uparrow$; $4N_A$ 或 2.408×10^{24} ;

(3) $\frac{27b^4}{a-b} \text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}$;

(4) ① $\text{A} \rightarrow \text{D}$;

② $\text{C}_6\text{H}_6 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{C}_6\text{H}_{12}$;

③ 64.3%。

【解析】(1) 氢气完全燃烧生成 H_2O ;

(2) NaBH_4 与水反应生成 NaBO_2 , 且反应前后 B 的化合价不变, NaBO_2 中 B 元素化合价为 +3 价, 所以 NaBH_4 中 H 元素的化合价为 -1 价, 所以 H 元素化合价由 -1 价、+1 价变为 0 价, 再结合转移电子守恒配平方程式为 $\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2\uparrow$, 反应消耗 1mol NaBH_4 时转移的电子数 = $1\text{mol} \times 4 \times (1 - 0) = 4\text{mol}$, 所以转移电子数为 $4N_A$ 或 2.408×10^{24} ;

(3) 环己烷的起始浓度为 $a \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 平衡时苯的浓度为 $b \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 同一容器中各物质反应的物质的量浓度之比等于其计量数之比, 所以根据方程式知, 环己烷的平衡浓度为 $(a - b) \text{mol/L}$, 氢气的浓度为 $3b \text{mol/L}$, 则平

$$\text{平衡常数 } K = \frac{c(\text{C}_6\text{H}_6) \cdot c^3(\text{H}_2)}{c(\text{C}_6\text{H}_{12})} \text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3} = \frac{b \times (3b)^3}{(a - b)} = \frac{27b^4}{a - b} \text{mol}^3 \cdot \text{L}^{-3};$$

(4) ①根据图知, 苯中的碳得电子生成环己烷, 则 D 作阴极, E 作阳极, 所以 A 是负极、B 是正极, 电子从负极流向阴极, 所以电子从 A 流向 D;

②该实验的目的是储氢, 所以阴极上发生的反应为生产目标产物, 阴极上苯得电子和氢离子生成环己烷, 电极反应式为 $\text{C}_6\text{H}_6 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{C}_6\text{H}_{12}$;

③阳极上氢氧根离子放电生成氧气, 阳极上生成 2.8mol 氧气转移电子的物质的量 = $2.8\text{mol} \times 4 = 11.2\text{mol}$, 生成 1mol 氧气时生成 2mol 氢气, 则生成 2.8mol 氧气时同时生成 5.6mol 氢气。

设参加反应的苯的物质的量是 $x \text{mol}$, 参加反应的氢气的物质的量是 $3x \text{mol}$, 剩余苯的物质的量为 $10\text{mol} \times 24\% - x \text{mol}$, 反应后苯的含量 = $\frac{10\text{mol} \times 24\% - x}{10\text{mol} - 3x\text{mol} + 5.6\text{mol}} \times 100\% = 10\%$,

$x = 1.2$, 苯转化为环己烷转移电子的物质的量为 $1.2\text{mol} \times 6 = 7.2\text{mol}$, 则 $\frac{7.2\text{mol}}{11.2\text{mol}} \times 100\% = 64.3\%$ 。

【变式 2】下列叙述不正确的是 ()。

A. 铁表面镀锌, 铁作阳极

B. 船底镶嵌锌块, 锌作负极, 以防船体被腐蚀

- C. 钢铁吸氧腐蚀的正极反应: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$
 D. 工业上电解饱和食盐水的阳极反应: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$

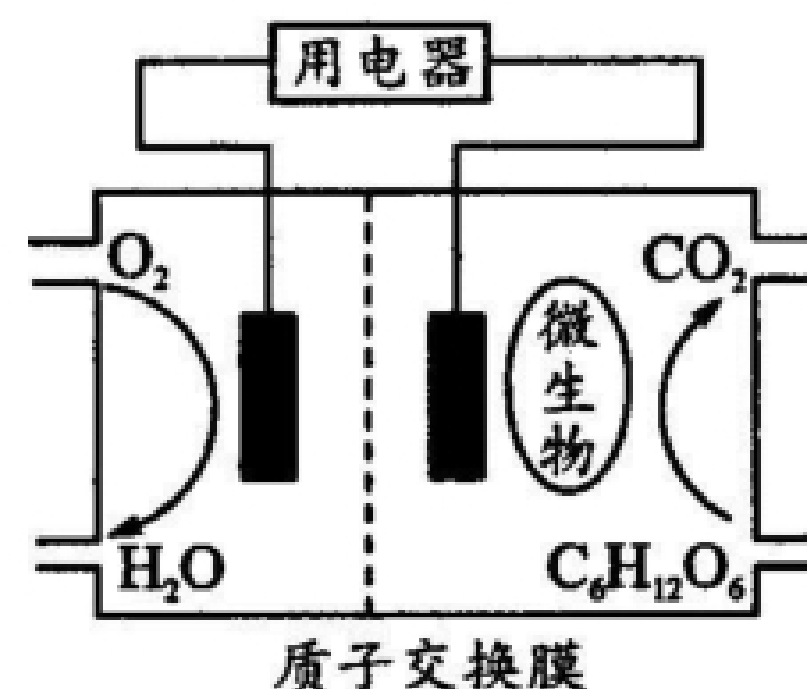
【答案】A

【解析】A 项, 铁表面镀锌是应用电解原理。镀件铁与电源的负极相连作阴极, 镀层金属锌与电源的正极相连作阳极, A 项错误; B 项, 船底镶嵌锌块是应用原电池原理, 活泼金属作负极被氧化, 铁作正极得到保护。

【总结升华】本题考查电化学基础知识, 注意弄清化学反应原理。

类型二、燃料电池

例 3 以葡萄糖为燃料的微生物燃料电池结构示意图如图所示。关于该电池的叙述正确的是 ()。



- A. 该电池能够在高温下工作
 B. 电池的负极反应为: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} - 24\text{e}^- = 6\text{CO}_2 \uparrow + 24\text{H}^+$
 C. 放电过程中, H^+ 从正极区向负极区迁移
 D. 在电池反应中, 每消耗 1 mol 氧气, 理论上能生成标准状况下 CO_2 气体

$$\frac{22.4}{6} \text{ L}$$

【思路点拨】在燃料电池中, 通入氧气的一极必然得电子而发生还原反应, 通入燃料的一极必然失电子而发生氧化反应。注意电子转移的物质的量。

【答案】B

【解析】该燃料电池的原理为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 = 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, 根据总反应方程式可书写出电极反应方程式, 负极为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} - 24\text{e}^- = 6\text{CO}_2 \uparrow + 24\text{H}^+$, 正极为 $6\text{O}_2 + 24\text{e}^- + 24\text{H}^+ = 12\text{H}_2\text{O}$, 从电极反应方程式易知 H^+ 应从负极区移向正极区, 从总反应方程式可知每生成 1 mol CO_2 消耗 1 mol O_2 。

【总结升华】燃料电池的实质是使燃烧反应 (总方程式) 在两极上进行, 燃料在负极失电子被氧化, O_2 在正极得电子被还原, 再根据电解质 (介质) 可写出两极反应式。

举一反三:

【变式 1】氢氧电池以氢气作还原剂, 氧气作氧化剂, 电极为多孔镍, 电解质溶液为 30% 的氢氧化钾溶液。以下有数种说法:

- ① 负极反应为 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-$ ② 负极反应为 $2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{H}_2\text{O}$
 ③ 电池工作时正极区 pH 升高, 负极区 pH 下降; ④ 电池工作时溶液中的阴离子移向正极。

正确的组合是 ()

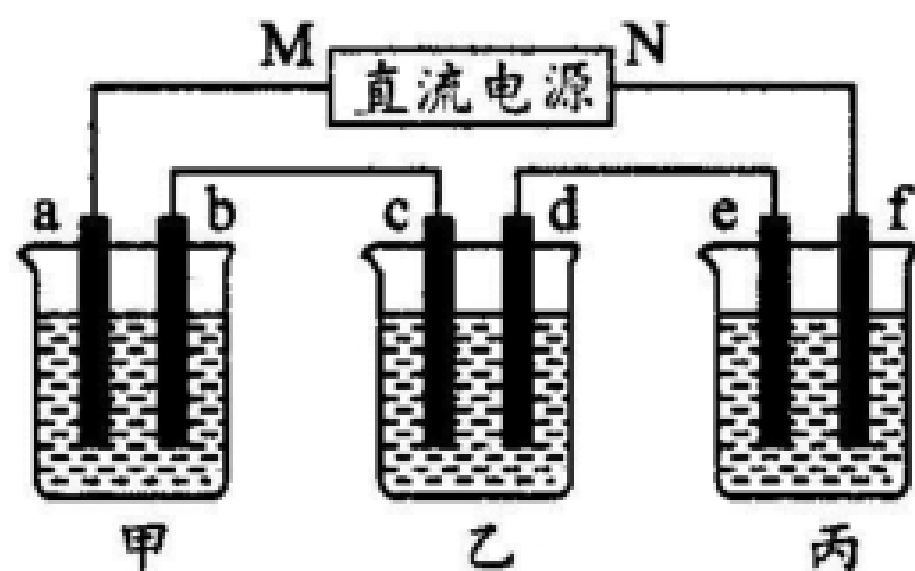
- A、①③④ B、②③ C、②④ D、①④

【答案】B

【解析】氢氧燃料电池可以看作是 H_2 在 O_2 中燃烧放出的热全部转化为电能, 其总反应为 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ 。同时应该注意到, 电解质溶液中的电解质会影响正、负极的电极反应。该燃料电池电解质为 KOH , 则负极反应为: $2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 4\text{H}_2\text{O}$, 正极反应为: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$ 。负极反应消耗 OH^- , $c(\text{OH}^-)$ 变小, pH 下降; 正极反应生成 OH^- , $c(\text{OH}^-)$ 变大, pH 升高。电池工作时, 阴离子移向负极。

类型三、电解原理及其应用

例 4 如图所示装置中, 甲、乙、丙三个烧杯依次分别盛放 100 g 5.00% 的 NaOH 溶液、足量的 CuSO_4 溶液和 100 g 10.00% 的 K_2SO_4 溶液, 电极均为石墨电极。



- (1) 接通电源, 经过一段时间后, 测得丙中 K_2SO_4 浓度为 10.47%, 乙中 c 电极质量增加。据此回答问题:
- ①电源的 N 端为_____极;
 - ②电极 b 上发生的电极反应为_____;
 - ③列式计算电极 b 上生成的气体在标准状况下的体积: _____
 - ④电极 c 的质量变化是_____g;
 - ⑤电解前后各溶液的酸、碱性大小是否发生变化, 简述其原因:
甲溶液_____; 乙溶液_____; 丙溶液_____;

(2) 如果电解过程中铜全部析出, 此时电解能否继续进行, 为什么?

【思路点拨】图中三个装置属于串联, 通电时各电极转移电子的物质的量必然相同。c 电极质量增加说明电极上有 Cu 析出, 即该电极上发生了还原, 由此可判断 c 电极为阴极, 对应 M 电极应该为电源的负极。

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

$$\text{③水减少的质量: } 100\text{g} \times \left(1 - \frac{10.00\%}{10.47\%}\right) = 4.5\text{g},$$

$$\text{在标准状况下生成氧气的体积: } \frac{4.5\text{g}}{18\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1}{2} \times 22.4\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.8\text{L}。$$

④16 ⑤碱性增大, 因为电解水后, 水量减少, 溶液中 NaOH 浓度增大 酸性增大, 因为阳极上 OH^- 生成 O_2 , H^+ 浓度增大 酸、碱性大小没有变化, 因为 K_2SO_4 是强酸强碱盐, 浓度增加不影响溶液的酸碱性


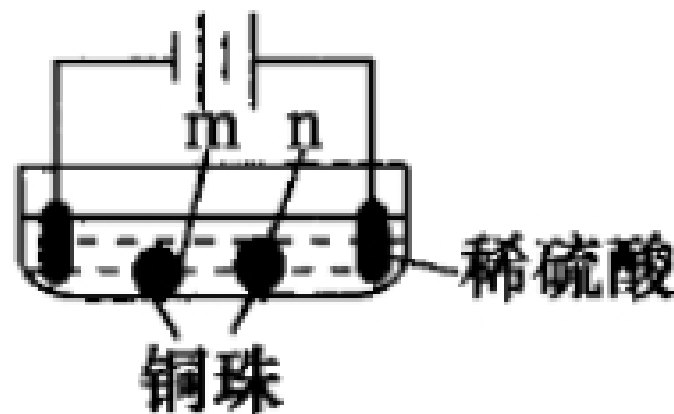
(2) 能继续进行, 因为 CuSO_4 溶液已转变为 H_2SO_4 溶液, 反应也就变为水的电解反应。

【解析】(1) 乙中 c 电极质量增加, 则 c 处发生的反应为: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$, 即 c 为阴极, 由此可推出 b 为阳极, a 为阴极, M 为负极, N 为正极。丙中为电解 K_2SO_4 溶液相当于电解水, 设电解的水的质量为 x g。由电解前后溶质质量相等有 $100 \times 10.00\% = (100 - x) \times 10.47\%$, 得 $x = 4.5\text{g}$, 故为 0.25 mol。由方程式 $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$ 可知, 消耗 2 mol H_2O , 转移 4 mol 电子, 所以整个反应中转移 0.5 mol 电子, 而整个电路是串联的, 故每个烧杯中的电极上转移电子数是相等的。甲中为 NaOH, 相当于电解 H_2O , 阳极 b 处为阴离子 OH^- 放电。即 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$ 。转移 0.5 mol 电子, 则生成 O_2 为 $0.5 / 4 = 0.125\text{mol}$, 标准状况下的体积为 $0.125\text{mol} \times 22.4\text{L} / \text{mol} = 2.8\text{L}$ 。 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$, 转移 0.5 mol 电子, 则生成的 $m(\text{Cu}) = 0.5 / 2 \times 64 = 16\text{g}$ 。甲中相当于电解水, 故 NaOH 的浓度增大, 碱性增大。乙中阴极为 Cu^{2+} 放电, 阳极为 OH^- 放电, 所以 H^+ 增多, 故酸性增大。丙中为电解水, 对于 K_2SO_4 而言。其 pH 几乎不变。(2) 铜全部析出, 可以继续电解 H_2SO_4 , 有电解液即可电解。

【总结升华】有关电解的计算通常是求电解后某产物的质量、气体的体积、某元素的化合价以及溶液的 pH、物质的量浓度等。解答此类题的方法有两种: 一是根据电解方程式或电极反应式, 列比例式求解; 二是利用各电极、线路中转移的电子数目守恒, 列等式求解。以电子守恒较为简便, 应注意运用。

举一反三:

【变式 1】(2016 北京高考) 用石墨电极完成下列电解实验。

	实验一	实验二
装置		
现象	a、d 处试纸变蓝; b 处变红, 局部褪色; c 处无明显变化	两个石墨电极附近有气泡产生; n 处有气泡产生;

下列对实验现象的解释或推测不合理的是 ()。

的闭合回路易知 OH^- 向负 (Cd) 极移动, D 错。

【总结升华】充、放电电池中, 充电和放电时的电极反应相反, 具体对应关系为: 充电时的阴极反应是放电时负极反应的逆反应, 充电时的阳极反应是放电时正极反应的逆反应。

举一反三:

【变式 1】北京奥运会“祥云”火炬燃料是丙烷 (C_3H_8), 亚特兰大奥运会火炬燃料是丙烯 (C_3H_6)。

(1) 丙烷脱氢可得丙烯。

已知: $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g}) + \text{HC}\equiv\text{CH}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1 = +156.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g}) + \text{HC}\equiv\text{CH}(\text{g}) \quad \Delta H_2 = +32.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

则相同条件下, 反应 $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) = \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H =$ _____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 以丙烷为燃料制作新型燃料电池, 电池的正极通入 O_2 和 CO_2 , 负极通入丙烷, 电解质是熔融碳酸盐。电池反应方程式为 _____; 放电时, CO_3^{2-} 移向电池的 _____ (填“正”或“负”) 极。

(3) 碳氢化合物完全燃烧生成 CO_2 和 H_2O 。常温常压下, 空气中的 CO_2 溶于水, 达到平衡时, 溶液的 $\text{pH} = 5.60$, $c(\text{H}_2\text{CO}_3) = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。若忽略水的电离及 H_2CO_3 的第二级电离, 则 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ 的平衡常数 $K_1 =$ _____。(已知: $10^{-5.60} = 2.5 \times 10^{-6}$)

(4) 常温下, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 溶液的 pH 大于 8, 则溶液中 $c(\text{H}_2\text{CO}_3)$ _____ (填“>”“=”或“<”) $c(\text{CO}_3^{2-})$, 原因是 _____ (用离子方程式和必要的文字说明)。

【答案】(1) +124.2 (2) $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 = 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ 负

(3) $4.2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (4) > $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$,

$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$, 溶液的 pH 大于 8, 所以 HCO_3^- 的水解程度大于电离程度

【解析】(1) 由 $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g}) + \text{HC}\equiv\text{CH}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1 = +156.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ①

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g}) + \text{HC}\equiv\text{CH}(\text{g}) \quad \Delta H_2 = +32.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ②

①-②可以得到

$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) = \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 = (+156.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (+32.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = +124.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) 电池反应为: $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 = 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

原电池负极失电子, 正极得电子, 电解质溶液中阴离子移向负极, 阳离子移向正极。

(3) 由 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ 得平衡常数

$$K_1 = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}, \text{ 其 } \text{pH} = 5.60,$$

则 $c(\text{H}^+) = 2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} / \text{L} = c(\text{HCO}_3^-)$ 。

$$\text{因此 } K_1 = \frac{2.5 \times 10^{-6} \times 2.5 \times 10^{-6}}{1.5 \times 10^{-5}} = 4.2 \times 10^{-7}。$$

(4) 由于 NaHCO_3 溶液中 HCO_3^- 的水解使 pH 大于 8, 又因 HCO_3^- 也存在电离, 即存在两个平衡:

$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_2\text{CO}_3$

$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

由于 $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$

因此 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{CO}_3^{2-})$, 即 HCO_3^- 的水解程度大于电离程度。

【总结升华】本题考查了热化学反应方程式焓变的求法、燃料电池反应方程式的书写及电解质溶液中离子的流向、弱电解质的电离平衡和盐类水解等知识, 重点考查学生知识的运用能力。