

有关电解计算的典型试题剖析

河北省迁安一中 郭向东 064400

解决电解池中计算题的核心方法就是两极电子转移总数相等,各种题型运用此法即可解得.可是电解过程复杂,产物随着电解质的不同而不同,随着电解质用量的多少和电解时间长短而变化.所以学生很容易误入陷阱.现将与电解有关的各类典型计算试题总结归纳如下,供参考.

1 计算金属的相对原子质量

例1 用石墨作电极电解400mL某不活泼金属的硫酸盐溶液.一段时间后,溶液的pH从6降到1,在一电极上析出金属1.28g.不考虑电解时溶液体积的变化.则该金属是().

A. Fe B. Cu C. Ag D. Zn

解析:设此金属为R,相对原子质量为M,化合价为+n.阴极: $R^{n+} + ne^- = R$,阳极: $4OH^- - 4e^- = 2H_2O + O_2 \uparrow$,根据得失电子守恒原理,得 $4R \sim 4ne^- \sim 4nOH^- \sim 4nH^+$,即 $R \sim nH^+$.列等式:

$$\frac{1.28n}{M} = 0.4 \times$$

0.1,解得 $M = 32n$.因为n为正整数,讨论:当 $n = 1$ 时, $M = 32$ (不合理,舍去);当 $n = 2$ 时, $M = 64$ (铜元素,合理).答案为B.

2 电解过程中溶液的pH变化

例2 用两支惰性电极插入500mL $AgNO_3$ 溶液中,通电电解.当电解液的pH值从6.0变为3.0时,设电解时阴极没有氢气逸出,且电解液在电解前后的体积变化可以忽略,电极上应析出的银的质量是().

A. 27mg B. 54mg

C. 108mg D. 216mg

解析:电极反应式,阴极: $Ag^+ + e^- = Ag$,阳极: $4OH^- - 4e^- = 2H_2O + O_2 \uparrow$,根据两极电子转移数相等,得 $4Ag \sim 4e^- \sim 4OH^- \sim 4H^+$,即:



$$0.5 \times 10^{-3} mol \quad n(Ag)$$

$\frac{1}{0.5 \times 10^{-3}} = \frac{1}{n(Ag)}$,则 $n(Ag) = 0.5 \times 10^{-3} mol$,电极上应析出Ag: $m(Ag) = 108g \cdot mol^{-1} \times 0.5 \times 10^{-3} mol = 108 \times 0.5 \times 10^{-3} g$,即54mg.答案为B.

3 电解过程中离子放电的先后顺序

例3 在100mL H_2SO_4 和 $CuSO_4$ 的混合溶液中,用石墨作电极电解,两极上均收集到2.24L气体(标准状况),则原混合溶液中 Cu^{2+} 物质的量浓度为().

A. $1mol \cdot L^{-1}$ B. $2mol \cdot L^{-1}$
C. $3mol \cdot L^{-1}$ D. $4mol \cdot L^{-1}$

解析:电极反应式,阴极: $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$, $2H^+ + 2e^- = H_2 \uparrow$,阳极: $4OH^- - 4e^- = 2H_2O + O_2 \uparrow$,根据两极电子转移数相等, $2n(Cu^{2+}) + 2 \times 0.1mol = 4 \times 0.1mol$,则 $n(Cu^{2+}) = 0.1mol$, $c(Cu^{2+}) = \frac{0.1mol}{0.1L} = 1mol \cdot L^{-1}$.答案为A.

4 电解后溶液浓度的计算

例4 用0.5L $1.0mol \cdot L^{-1}$ 的 $CuSO_4$ 溶液作电解液,用纯铜作阴极,粗铜(只含银和

锌两种杂质,且银的质量分数为35.9%,锌的质量分数为6.5%)作阳极进行电解.当阴极有32g铜析出时停止通电.若溶液的体积变化可以忽略不计,则电解后硫酸铜溶液的物质的量浓度为().

- A. $0.90\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ B. $0.45\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
C. $0.40\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ D. $0.20\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

解析:粗铜中铜的质量分数为 $1 - 35.9\% - 6.5\% = 57.6\%$,则铜与锌的质量之比为576:65.在电解过程中,设粗铜中溶解的铜的质量为 x ,则溶解的锌的质量为 $\frac{65x}{576}$,根据阳极上铜、锌溶解时失去的电子数与阴极上析出铜时得到的电子数相等,可列等式:
$$\frac{2x}{64} + 2 \times \frac{65x}{576 \times 65} = \frac{2 \times 32}{64}$$
,解得: $x = 28.8\text{g}$.

说明阳极溶解的铜的物质的量为 $\frac{28.8\text{g}}{64\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0.45\text{mol}$,而在阴极析出的铜的物质的量为 $\frac{32\text{g}}{64\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0.50\text{mol}$,推理可知,还有0.05mol铜来自原来的电解液,从而得出电解后硫酸铜溶液的物质的量浓度为 $c(\text{CuSO}_4) = \frac{0.50\text{mol} - 0.05\text{mol}}{0.05\text{L}} = 0.90\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

答案为A.

5 电解计算题中的“陷阱”

例5 向水中加入等物质的量的 Ag^+ , Pb^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- .将该溶液用惰性电极电解片刻,则氧化产物与还原产物的质量之比为().

- A. 35.5:108 B. 16:207
C. 8:1 D. 108:35.5

解析:本题中设有“陷阱”,同学们易错选A.由于离子之间会发生沉淀反应 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}\downarrow$, $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{PbSO}_4\downarrow$,电解质溶液实际上是硝酸钠溶液,电解时,实质上是

电解水.答案为C.

例6 在25℃时,将两个铂电极插入硫酸钠的饱和溶液中进行电解,通电一段时间后,阴极上逸出 $a\text{mol}$ 气体,同时有 $w\text{g}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 晶体析出,若温度不变,则剩余溶液中溶质的质量分数为().

- A. $\frac{w}{w + 18a} \times 100\%$
B. $\frac{w}{w + 36a} \times 100\%$
C. $\frac{71w}{161(w + 36a)} \times 100\%$
D. $\frac{71w}{161(w + 18a)} \times 100\%$

解析:铂为惰性电极,电解硫酸钠溶液,实为电解水,反应为 $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{H}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$.当阴极上逸出 $a\text{mol}$ 气体(氢气)时,消耗水的物质的量为 $a\text{mol}$,其质量为 $18a\text{g}$.又析出的 $w\text{g}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 晶体中含 Na_2SO_4 的质量为 $\frac{142w}{322} = \frac{71w}{161}\text{g}$,相当于把 $\frac{71w}{161}\text{g}$ Na_2SO_4 溶于水得到 $(w + 18a)\text{g}$ 饱和硫酸钠溶液.答案为D.

变式:在25℃时,将两个铜电极插入硫酸钠的饱和溶液中进行电解,通电一段时间后,阴极上逸出 $a\text{mol}$ 气体,同时有 $w\text{g}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 晶体析出,若温度不变,则剩余溶液中溶质的质量分数为().

- A. $\frac{w}{w + 18a} \times 100\%$
B. $\frac{w}{w + 36a} \times 100\%$
C. $\frac{71w}{161(w + 36a)} \times 100\%$
D. $\frac{71w}{161(w + 18a)} \times 100\%$

(下转第32页)

条件和结论的封闭型问题而言的.这类问题的知识覆盖面大,综合性较强,灵活选择方法的要求较高,再加上题意新颖,构思精巧,具有相当的深度和难度.集合中的开放型问题大多是结论不定性开放型问题.

例6 设集合 $A = \{(x, y) | y^2 - x - 1 = 0\}$, 集合 $B = \{(x, y) | 4x^2 + 2x - 2y + 5 = 0\}$, 集合 $C = \{(x, y) | y = kx + b\}$, 是否存在 $k, b \in \mathbb{N}$, 使得 $(A \cup B) \cap C = \emptyset$? 若存在, 请求出 k, b 的值; 若不存在, 请说明理由.

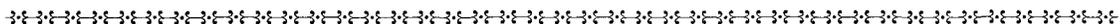
解: 因为 $(A \cup B) \cap C = \emptyset$, 即 $(A \cap C) \cup (B \cap C) = \emptyset$, 所以 $A \cap C = \emptyset$ 且 $B \cap C = \emptyset$. 将 $y = kx + b$ 代入 $y^2 - x - 1 = 0$, 得 $k^2 x^2 + (2kb - 1)x + b^2 - 1 = 0$, 因为 $A \cap C = \emptyset$, 所以 $\Delta_1 = (2kb - 1)^2 - 4k^2(b^2 - 1) < 0$, 即 $4k^2 - 4kb + 1 < 0$, 若此不等式有解, 应有 $16b^2 - 16 > 0$, 即 $b^2 > 1$ ①.

又将 $y = kx + b$ 代入 $4x^2 + 2x - 2y + 5 = 0$, 得 $4x^2 + (2 - 2k)x + (5 - 2b) = 0$, 因为 $B \cap C = \emptyset$, 所以 $\Delta_2 = (2 - 2k)^2 - 4k(5$

$- 2b) < 0$, 即 $k^2 - 2k + 8b - 19 < 0$, 若此不等式有解, 应有 $4 - 4(8b - 19) > 0$, 解得 $b < \frac{5}{2}$ ②.

由不等式 ①, ② 及 $b \in \mathbb{N}$, 得 $b = 2$. 将 $b = 2$ 代入由 $\Delta_1 < 0$ 和 $\Delta_2 < 0$ 组成的不等式组, 得 $\begin{cases} 4k^2 - 8k + 1 < 0 \\ k^2 - 2k - 3 < 0 \end{cases}$, 再注意到 $k \in \mathbb{N}$, 求得 $k = 1$. 故存在自然数 $k = 1, b = 2$ 使得 $(A \cup B) \cap C = \emptyset$.

评析: 在数学命题中, 常以适合某种性质的结论“存在(肯定型)”、“不存在(否定型)”、“是否存在(讨论型)”等形式出现.“存在”就是有适合某种条件或符合某种性质的对象, 对于这类问题无论用什么方法只要找出一个, 就说明存在.“不存在”就是无论用什么方法都找不出一个适合某种已知条件或性质的对象, 这类问题一般需要推理论证.“是否存在”结论有两种: 一种是可能或存在; 另一种是不存在, 则需要说明理由.



(上接第 25 页)

解析: 本题将例 6 中的“铂”电极改为了“铜”电极, 虽然只有一字之差, 但由于铜是活性电极(注: 铜、银尽管是不活泼金属, 但它们都是活性电极). 阳极: $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$, 阴极: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$, 总反应为 $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{H}_2 \uparrow$. 当阴极上逸出 $a \text{ mol}$ 气体(氢气)时, 消耗水的物质的量为 $2a \text{ mol}$, 其质量为 $36a \text{ g}$. 在析出的

$w \text{ g}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 晶体中含 Na_2SO_4 的质量为 $\frac{142w}{322} = \frac{71w}{161} \text{ g}$, 相当于把 $\frac{71w}{161} \text{ g}$ Na_2SO_4 溶于水得到 $(w + 36a) \text{ g}$ 饱和硫酸钠溶液. 答案为 C.

因此在审题时, 要看清题干中的每一个字, 特别是关键信息, 谨防粗心大意, 而落入“陷阱”.