

# 电化学中有关计算涉及技巧和解题方法

■万 勇

涉及原电池和电解池的计算既是重点也是难点,主要包括两极产物的定量计算、溶液的 pH 计算、根据转移电子的量求产物的量或根据产物的量求转移电子的量、相对原子质量的计算等。

## 一、基础规律

例 1 如图

1 所示,a、b、c、d 均为石墨电极,通电一段时间后,各电极上生成物的物质的量之比依次为 4 :

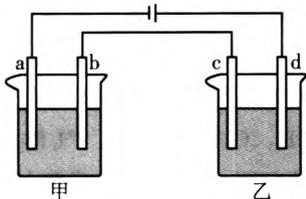


图 1

1 : 2 : 2, 则甲、乙两池中的电解质是( )。

- A.  $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{KBr}$
- B.  $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{NaNO}_3$
- C. 稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
- D.  $\text{NaOH}$ 、稀盐酸

解析:根据电解规律可知,A 项中 a、b、c、d 各电极上的电极反应式分别为: $4\text{Ag}^+ + 4\text{e}^- = 4\text{Ag}$ ,  $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$ ,  $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2 \uparrow$ ,  $4\text{Br}^- - 4\text{e}^- = 2\text{Br}_2$ 。根据电子得失守恒关系,得出产物及其比例为  $n(\text{Ag}) : n(\text{O}_2) : n(\text{H}_2) : n(\text{Br}_2) = 4 : 1 : 2 : 2$ 。同理可得,B 项中  $n(\text{Cu}) : n(\text{O}_2) : n(\text{H}_2) : n(\text{O}_2) = 2 : 1 : 2 : 1$ ;C 项中  $n(\text{H}_2) : n(\text{O}_2) : n(\text{Cu}) : n(\text{O}_2) = 2 : 1 : 2 : 1$ ;D 项中  $n(\text{H}_2) : n(\text{O}_2) : n(\text{H}_2) : n(\text{Cl}_2) = 2 : 1 : 2 : 2$ 。A 项正确。

总结:借得失电子守恒关系建立各产物之间的直接关联,计算所需的关系式,从而达到解题的目的。

## 二、综合应用

例 2 电解装置如图 2 所示,图中 B 装置盛有  $1\text{ L } 2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液,A 装置盛有  $1\text{ L } 2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{AgNO}_3$  溶液,通电后,湿润的淀粉 KI 试纸的 C 端变蓝色,电解一段时间后,试回答:

(1) A 中发生反应的化学方程式为\_\_\_\_\_。

(2) 在 B 中观察到的现象是\_\_\_\_\_。

(3) 室温下,若电解开始到时间  $t$  秒时,A、B 装置中共收集到气体  $0.168\text{ L}$  (标准状况),且电解过程无其他副反应,溶液的体积变化忽略不计,则在  $t$  时刻,A 溶液的  $c(\text{H}^+) =$ \_\_\_\_\_。

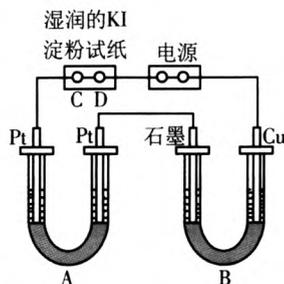


图 2

解析:(1)用惰性电极电解  $\text{AgNO}_3$  溶液,阳极反应为  $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$ ,阴极反应为  $4\text{Ag}^+ + 4\text{e}^- = 4\text{Ag}$ ,总反应式为  $4\text{AgNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{通电}} 4\text{Ag} + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{HNO}_3$ 。

(2)由通电后湿润的淀粉 KI 试纸的 C 端变蓝色知,C 端的电极反应为  $2\text{I}^- - 2\text{e}^- = \text{I}_2$ ,C 端为阳极,D 端为阴极,B 中 Cu 极为阳极,电极反应为  $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$ ,石墨为阴极,电极反应为  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$ , $\text{H}^+$  在阴极放电,促进了水的电离,产生  $\text{OH}^-$ ,一段时间后,扩散到 U 形管底部的  $\text{OH}^-$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  反应生成  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀。

(3)A、B 中共收集到气体的物质的量为:  
 $\frac{0.168\text{ L}}{22.4\text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.0075\text{ mol}$ ,电路中电子转移数目相等,且  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$  物质的量之比为 2 : 1,B 中石墨极上放出  $n(\text{H}_2) = 0.005\text{ mol}$ ,A 中阳极上放出  $n(\text{O}_2) = 0.0025\text{ mol}$ ,由  $\text{O}_2 \sim 4\text{H}^+$  得  $n(\text{H}^+) = 0.0025\text{ mol} \times 4 = 0.01\text{ mol}$ , $c(\text{H}^+) = 0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,故  $\text{pH} = 2$ 。

总之,解答好此类题目的关键是熟记电极反应式,灵活运用每种解题方法,这样就能快速解决常见的电化学计算类问题。

作者单位:江苏省南京市高淳区湖滨高级中学