

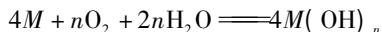
聚焦离子交换膜在电化学中的考查

河北省唐山市丰润车轴山中学 064001 常艳华

电化学的内容是历年高考重要考点之一,考查方式主要以选择题和电极反应式书写及计算的形式出现。近三年在电解池或原电池中涉及到离子交换膜的题目明显增多,部分考生由于对膜材料性质不会分析,题目的解答准确率明显下降。本文分类解析一下与离子交换膜有关的近两年的电化学高考题。

题型一:在原电池中的考查

例1 (2016年浙江卷)金属(M)-空气电池(如图1)具有原料易得、能量密度高等优点,有望成为新能源汽车和移动设备的电源。该类电池放电的总反应方程式为:



已知:电池的“理论比能量”指单位质量的电极材料理论上能释放出的最大电能。下列说法不正确的是()。

- A. 采用多孔电极目的是提高电极与电解质溶液的接触面积,并有利于氧气扩散至电极表面
- B. 比较Mg、Al、Zn三种金属-空气电池,Al-空气电池的理论比能量最高

C. M-空气电池放电过程的正极反应式:
 $4M^{n+} + nO_2 + 2nH_2O + 4ne^- \rightleftharpoons 4M(OH)_n$

D. 在M-空气电池中,为防止负极区沉积Mg(OH)₂,宜采用中性电解质及阳离子交换膜

解析 此题考查原电池工作原理。金属(M)-空气电池的总反应方程式: $4M + nO_2 + 2nH_2O \rightleftharpoons 4M(OH)_n$ 可知,金属(M)为负极,发生氧化反应,空气中的氧气在正极发生反应。A项多孔电极可以增加氧气与电极的接触,使氧气充分反应,故正确;B项24g镁失去2mol电子,27g铝失去3mol电子,65g锌失去2mol电子,所以铝-空气电池的理论比能量最高,故正确;C项根据题给放电的总反应: $4M + nO_2 + 2nH_2O \rightleftharpoons$

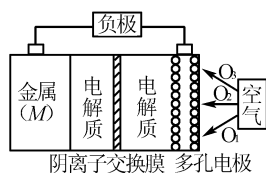


图1

$4M(OH)_n$,氧气在正极得电子,由于有阴离子交换膜,正极反应式为 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$,故错误;D项负极是金属失去电子生成金属阳离子,因为镁离子或铝离子或锌离子都可以和氢氧根离子反应生成氢氧化物沉淀,说明应采用中性电解质溶液及阳离子交换膜,防止正极产生的OH⁻移过来反应,故正确。答案选C。

例2 (2015年天津卷)铜锌原电池装置如图2所示,其中阳离子交换膜只允许阳离子和水分子通过,下列有关叙述正确的是()。

- A. 铜电极上发生氧化反应
- B. 电池工作一段时间后,甲池的 $c(SO_4^{2-})$ 减小
- C. 电池工作一段时间后,乙池溶液的总质量增加
- D. 阴阳离子分别通过交换膜向负极和正极移动,保持溶液中电荷平衡

解析 此题考查铜锌原电池工作原理。由图2可知,该原电池反应式为: $Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$ Zn为负极,发生氧化反应,Cu为正极,发生还原反应,故选项A错误;离子交换膜只允许阳离子和水分子通过,甲池中 $c(SO_4^{2-})$ 不变,故选项B错误;甲池中的Zn²⁺通过阳离子交换膜进入乙池(正极区),乙池中发生反应: $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$,保持溶液呈电中性,进入乙池的Zn²⁺与放电的Cu²⁺的物质的量相等,而Zn的摩尔质量大于Cu,故乙池溶液总质量增大,故选项C正确;D.甲池中的Zn²⁺通过阳离子交换膜进入乙池,以保持溶液电荷守恒,阴离子不能通过阳离子交换膜,故选项D错误。答案为C。

小结:原电池中,依据工作原理,电子从负极

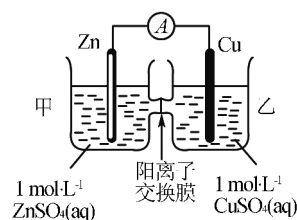


图2

流向正极,正极区集聚电子,电子带负电,根据异性相吸的原理,阳离子移向正极,阴离子移向负极。无论膜怎么变,移动原理不变,可以以不变应万变。

题型二:在电解池中的考查

例3 (2016年全国卷I)三室式电渗析法处理含 Na_2SO_4 废水的原理如图3所示,采用惰性电极,ab、cd均为离子交换膜,在直流电场的作用下,两膜中间的 Na^+ 和 SO_4^{2-} 可通

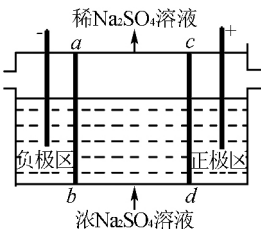


图3

过离子交换膜,而两端隔室中离子被阻挡不能进入中间隔室。下列叙述正确的是()。

- A. 通电后中间隔室的 SO_4^{2-} 向正极迁移,正极区溶液 pH 增大
- B. 该法在处理含 Na_2SO_4 废水时可以得到 NaOH 和 H_2SO_4 产品
- C. 负极反应为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, 负极区溶液 pH 降低
- D. 当电路中通过 1 mol 电子的电量时,会有 0.5 mol 的 O_2 生成

解析 此题考查电解池工作原理。与正极相连的为阳极,与负极相连的为阴极; H_2O 在阳(正)极区放电 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, 溶液中的 H^+ 浓度增大, pH 减小,故选项 A 错;为保持溶液中性,中间隔室中的 SO_4^{2-} 应向阳(正)极区移动,得到 H_2SO_4 产品,负(阴)极区 H_2O 放电 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, OH^- 浓度增大, pH 增大, Na^+ 向阴(负)极区移动,得到 NaOH,故 B 正确, C 错误; D 项当电路中通过 1 mol 电子的电量时,生成 $n(\text{O}_2) = 1 \div 4 = 0.25 \text{ mol}$, D 错误。答案为 B。

延伸 在直流电场的作用下,两膜中间的 Na^+ 和 SO_4^{2-} 可通过离子交换膜 ab 允许 Na^+ 向阴(负)极区移动,为阳离子交换膜; cd 允许 SO_4^{2-} 向阳(正)极区移动,为阴离子交换膜。

例4 (2016年高考天津卷节选)化工生产的副产物也是氢气的来源。电解法制取有广泛用途的 Na_2FeO_4 , 同时获得氢气: $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \xrightarrow{\text{通电}} \text{FeO}_4^{2-} + 3\text{H}_2 \uparrow$, 工作原理如图4所示。装置

通电后,铁电极附近生成紫红色的 FeO_4^{2-} , 镍电极有气泡产生。若氢氧化钠溶液浓度过高,铁电极区会产生红褐色物质。已知: Na_2FeO_4 只在强碱性条件下稳定,易被 H_2 还原。

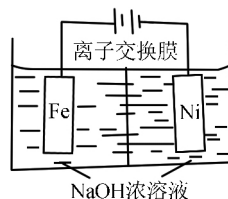


图4

①电解一段时间后, c(OH⁻) 降低的区域在 (填“阴极室”或“阳极室”)。

②电解过程中,须将阴极产生的气体及时排出,其原因是_____。

解析 此题考查电解原理在工业上的应用。①根据题意镍电极有气泡产生是 H^+ 放电生成 H_2 , 可知是阴极;铁电极发生氧化反应,为阳极,溶液中的 OH^- 减少,因此电解一段时间后, c(OH⁻) 降低的区域在阳极室。②由氢气具有还原性,根据题意 Na_2FeO_4 只在强碱性条件下稳定,易被 H_2 还原。电解过程中,须将阴极产生的气体及时排出,防止 Na_2FeO_4 与 H_2 反应使产率降低。

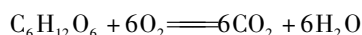
答案: (5) ①阳极室 ②防止 Na_2FeO_4 与 H_2 反应使产率降低

综述 离子交换膜在电化学中的考查方式主要有两种:原电池工作原理和电解池工作原理,记清原电池工作原理中阳离子向正极移动,阴离子向负极移动;电解池中阳离子向阴极移动,阴离子向阳极移动。离子交换膜按功能可以分为:阳离子交换膜、阴离子交换膜和质子交换膜。解题时只需结合题意,写出相关电极反应式,按要求让允许通过的离子通过。

【历年高考题链接】

1. (2015年全国I卷)微生物电池是指在微生物的作用下将化学能转化为电能的装置,其工作原理如图5所示。下列有关微生物电池的说法错误的是()。

- A. 正极反应中有 CO_2 生成
- B. 微生物促进了反应中电子的转移
- C. 质子通过交换膜从负极区移向正极区
- D. 电池总反应为:



2. (2013年江苏化学) $\text{Mg} - \text{H}_2\text{O}_2$ 电池可用于驱动无人驾驶的潜航器。该电池以海水为电解质

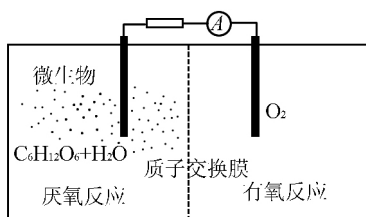


图 5

溶液结构示意图如图 6。该电池工作时,下列说法正确的是()。

- A. Mg 电极是该电池的正极
- B. H₂O₂ 在石墨电极上发生氧化反应
- C. 石墨电极附近溶液的 pH 增大
- D. 溶液中 Cl⁻ 向正极移动

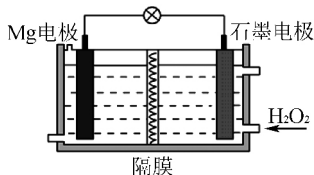


图 6

3. (2013 年浙江理综) 电解装置如图 7 所示,电解槽内装有 KI 及淀粉溶液,中间用阴离子交换膜隔开。在一定的电压下通电,发现左侧溶液变蓝色,一段时间后,蓝色逐渐变浅。

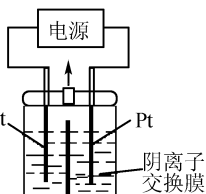


图 7

已知: $3I_2 + 6OH^- \rightleftharpoons IO_3^- + 5I^- + 3H_2O$ 。下列说法不正确的是()。

- A. 右侧发生的电极方程式:
 $2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \uparrow + 2OH^-$
- B. 电解结束时,左侧溶液中含有 IO₃⁻
- C. 电解槽内发生反应的总化学方程式:
 $KI + 3H_2O \rightleftharpoons KIO_3 + 3H_2 \uparrow$
- D. 如果用阳离子交换膜代替阴离子交换膜,电解槽内发生的总化学方程式不变

4. (2014 年全国卷 I 节选) 次磷酸(H₃PO₂)是一种精细磷化工产品,具有较强还原性。回答下列问题:

(4) 也可用电渗析法制备,“四室电渗析法”工作原理如图 8 所示(阳膜和阴膜分别只允许阳离子、阴离子通过):

- ① 写出阳极的电极反应式_____。
- ② 分析产品室可得到 H₃PO₂ 原因_____。

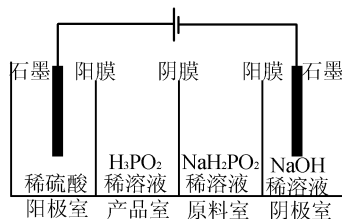


图 8

③ 早期采用“三室电渗析法”制备 H₃PO₂:

将“四室电渗析法”中阳极室的稀硫酸用 H₃PO₂ 稀溶液代替,并撤去阳极室与产品室之间的阳膜,从而合并了阳极室与产品室。其缺点是产品中混有_____杂质。该杂质产生的原因是_____。

5. (2015 年上海) 氯碱工业以电解精制饱和食盐水的方法制取氯气、氢气、烧碱和氯的含氧酸盐等系列化工产品。图 9 是离子交换膜法电解食盐水的示意图,图中

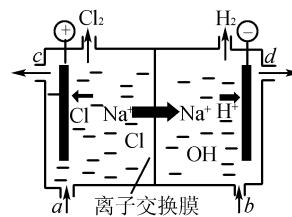


图 9

的离子交换膜只允许阳离子通过。完成下列填空:

- (1) 写出电解饱和食盐水的离子方程式_____;
- (2) 离子交换膜的作用为_____。
- (3) 精制饱和食盐水从图中_____位置补充,氢氧化钠溶液从图中_____位置流出。(选填“a”、“b”、“c”或“d”)

【历年高考链接答案】

- 1. A 2. C 3. D
- 4. (4) ① $2H_2O - 4e^- \rightleftharpoons O_2 \uparrow + 4H^+$

② 阳极室的 H⁺ 穿过阳膜扩散至产品室,原料室的 H₂PO₂⁻ 穿过阴膜扩散至产品室,二者反应生成 H₃PO₂ ③ PO₄³⁻、H₂PO₂⁻ 或 H₃PO₂ 被氧化。

5. (1) $2Cl^- + 2H_2O \xrightarrow{\text{通电}} Cl_2 \uparrow + H_2 \uparrow + 2OH^-$

(2) 阻止 OH⁻ 进入阳极室,与 Cl₂ 发生副反应: $2NaOH + Cl_2 \rightleftharpoons NaCl + NaClO + H_2O$; 阻止阳极产生的 Cl₂ 和阴极产生的 H₂ 混合发生爆炸。

- (3) a; d;

(收稿日期: 2017 - 03 - 10)