

复习与练习

例谈电化学中的“离子交换膜”问题

黑龙江省宾县第一中学 150400 刘成宝

“离子交换膜”是一种含离子基团、对溶液里的离子具有选择透过能力的高分子膜,有广泛应用。

一、化学电源中的离子交换膜

例1 某新型电池以 NaBH_4 (B的化合价为+3价)和 H_2O_2 作原料,该电池可用作深水勘探等无空气环境电源,其工作原理如图1所示。下列说法正确的是()。

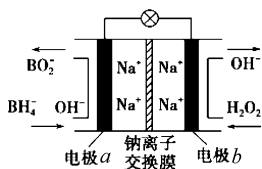


图1

- A. 电池工作时 Na^+ 从 b 极区移向 a 极区
- B. 每消耗 3 mol H_2O_2 转移 3 mol e^-
- C. b 极上的电极反应式为: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2e^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$
- D. a 极上的电极反应式为: $\text{BH}_4^- + 8\text{OH}^- - 8e^- \rightleftharpoons \text{BO}_2^- + 6\text{H}_2\text{O}$

解析 钠离子交换膜只允许 Na^+ 通过, Na^+ 的移动情况要结合电极反应式进行判断。该电池的总反应方程式为 $\text{NaBH}_4 + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NaBO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ a 电极(负极)反应式为 $\text{BH}_4^- + 8\text{OH}^- - 8e^- \rightleftharpoons \text{BO}_2^- + 6\text{H}_2\text{O}$ b 电极(正极)反应式为 $4\text{H}_2\text{O}_2 + 8e^- \rightleftharpoons 8\text{OH}^-$ 。因此 a 极区负电荷减少, b 极区负电荷增多, Na^+ 从 a 极区移向 b 极区。

例2 如图2装置 I 是一种可充电电池,装置 II 为电解池。装置 I 的离子交换膜只允许 Na^+ 通过,已知电池

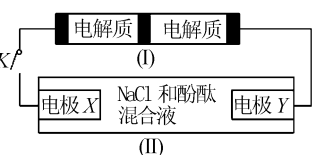


图2

放电的化学方程式为: $2\text{Na}_2\text{S}_2 + \text{NaBr}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S}_4 + 3\text{NaBr}$ 当闭合开关 K 时 X 电极附近溶液变红。下列说法正确的是()。

- A. 闭合开关 K 时,钠离子从右到左通过离子交换膜
- B. 闭合开关 K 时,负极反应式为: $3\text{NaBr} - 2e^- \rightleftharpoons \text{NaBr}_3 + 2\text{Na}^+$
- C. 闭合开关 K 时, X 电极反应式为: $2\text{Cl}^- -$



D. 闭合开关 K 时,当有 0.1 mol Na^+ 通过离子交换膜时 X 电极上放出标准状况下气体 1.12 L

解析 X 电极附近溶液变红,说明 X 极区产生 OH^- ,因此 X 为阴极,装置 I 的左端为负极。由该电池的总反应方程式可知,负极反应式为 $2\text{Na}_2\text{S}_2 - 2e^- \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S}_4 + 2\text{Na}^+$,正极反应式为 $\text{NaBr}_3 + 2e^- + 2\text{Na}^+ \rightleftharpoons 3\text{NaBr}$,则 Na^+ 从左通过离子交换膜移向右侧。当有 0.1 mol Na^+ 通过离子交换膜时,外电路中转移 0.1 mol 电子,则 X 电极上生成的 H_2 为 0.05 mol。

例3 人工光合作用能够借助太阳能,用 CO_2 和 H_2O 制备化学原料。图3是通过人工光合作用制备 HCOOH 的原理示意

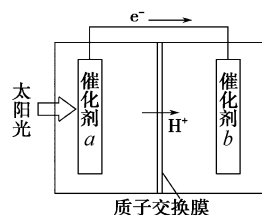


图3

- 图,下列说法不正确的是()。
- A. 该过程是将太阳能转化为化学能的过程
 - B. 催化剂 a 表面发生氧化反应,有 O_2 产生
 - C. 催化剂 a 附近酸性减弱,催化剂 b 附近酸性增强
 - D. 催化剂 b 表面的反应是 $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HCOOH}$

解析 光合作用在将化学能转化为电能的同时,将产生 O_2 ,因此该电池反应的方程式为 $2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCOOH} + \text{O}_2$ 。由电子的流动方向及 H^+ 的移动方向可知,左侧为负极,电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4\text{H}^+$,右侧为正极,电极反应式为 $2\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{HCOOH}$,因此催化剂 a 附近酸性增强。

例4 锂离子电池已经成为应用最广泛的可充电电池。某种锂离子电池的结构示意图如图4,其中两极区间的隔膜只允许 Li^+ 通过。电池充电时的总反应化学方程式为: $\text{LiCoO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}$ 。关于该电池的推论错误的是()。

- A. 放电时, Li^+ 主要从负极区通过隔膜移向正极区

- B. 放电时, 负极反应 $x\text{Li} - x\text{e}^- = x\text{Li}^+$
 C. 充电时, 将电能转化为化学能
 D. 充电时, 负极 (C) 上锂元素被氧化

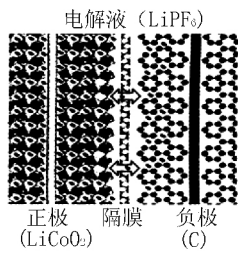


图 4

解析 由题知放电时的反应为: $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li} = \text{LiCoO}_2$, 则负极反应为 $x\text{Li} - x\text{e}^- = x\text{Li}^+$, 正极反应为 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{e}^- + x\text{Li}^+ = \text{LiCoO}_2$, Li^+ 从负极区通过隔膜移向正极区。

二、电解池中的离子交换膜

例 5 有一饱和 NaCl 溶液, 一种节能的氯碱工业新工艺, 将电解池与燃料电池相组合, 相关流程如图 5 所示 (电极未标)

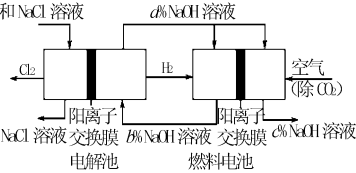


图 5

回答下列有关问题: (1) 燃料电池中阳离子的移动方向____ (填“从左向右”或“从右向左”)。
 (2) $a\%$ 、 $b\%$ 、 $c\%$ 的大小关系为: _____。

解析 燃料电池以 NaOH 溶液为电解质, 负极、正极的电极反应式分别为 $2\text{H}_2 - 4\text{e}^- + 4\text{OH}^- = 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$, 正极区负电荷增多, 则 Na^+ 通过离子交换膜从左向右移动。由于阳离子交换膜只允许阳离子通过, 在负极室内有 H_2O 生成, 导致负极室内 NaOH 溶液浓度减小, 即 $a\% > b\%$, 而正极室内 NaOH 溶液浓度增大, 即 $c\% > a\%$, 因此 $c\% > a\% > b\%$ 。在电解池中, 阴极的电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$, 因此 Na^+ 通过离子交换膜由阳极向阴极移动, 也可判断出 $a\% > b\%$ 。在电解池中, 由于阳离子交换膜只允许阳离子通过, 从而避免阳极产生的 Cl_2 与阴极产生的 H_2 、 NaOH 发生反应, 以确保安全及所得 NaOH 溶液的纯度。

例 6 人工肾脏可采用间接电化学方法除去代谢产物中的尿素, 原理如图 6 所示。电解结束后, 阴极室溶液的 pH 与电解前相比将____; 若两极共收集到气体 13.44 L (标准状况), 则除去的尿素为____ g (忽略气体的溶解)。

解析 电解时右端产生 H_2 , 左端生成 Cl_2 , 确定 A 为电源的正极, B 为负极。阳极室中发生的反应依次为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 \uparrow$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 3\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2 \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow +$

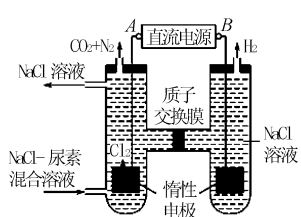


图 6

6HCl 阴极反应为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$ (或 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$)。由电子转移守恒关系可知在阴、阳极上产生的 OH^- 与 H^+ 的物质的量相等, 阳极室中反应产生的 H^+ 通过质子交换膜进入阴极室与 OH^- 恰好反应生成水, 所以阴极室中电解前后溶液的 pH 不变。计算略。

例 7 以铬酸钾为原料, 电化学法制备重铬酸钾的实验装置示意图如图 7, 下列说法不正确的是()。

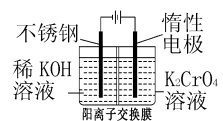


图 7

- A. 在阴极室, 发生的电极反应为: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$
 B. 在阳极室, 通电后溶液逐渐由黄色变为橙色, 是因为阳极区 H^+ 浓度增大, 使平衡 $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 向右移动
 C. 该制备过程中总反应的化学方程式为: $4\text{K}_2\text{CrO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{KOH} + 2\text{H}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$
 D. 测定阳极液中 K 和 Cr 的含量, 若 K 与 Cr 的物质的量之比 ($n(\text{K})/n(\text{Cr})$) 为 d , 则此时铬酸钾的转化率为 $1 - d/2$

解析 阴极反应为 $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^- + 2\text{H}_2 \uparrow$, 阳极反应为 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \uparrow$, 溶液中的阳离子通过交换膜由阴极室进入阳极室。在阳极室由于 H^+ 浓度增大, 使平衡 $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 右移, 从而得到 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。由电子转移守恒关系及电荷守恒关系可知, 每有 2 mol K_2CrO_4 反应或 1 mol $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 生成时, 将有 2 mol K^+ 由阴极室进入阳极室。故设最初阳极室中的 K_2CrO_4 为 1 mol, 转化的 K_2CrO_4 为 x mol, 则阳极室 $n(\text{K}) = (2 - x)$ mol, $n(\text{K})/n(\text{Cr}) = (2 - x) \text{ mol} / 1 \text{ mol} = d$, 计算出 K_2CrO_4 的转化率为: $\frac{2-d}{1} \times 100\%$ 。(收稿日期: 2014-12-10)