

问题讨论与思考



镁铝原电池数字化实验的意外

——再探铝与碱性溶液的反应

赵琦* 林肃浩²

(1. 杭州第九中学 浙江杭州 310020; 2. 杭州第二中学 浙江杭州 310053)

摘要 用电压传感器测得使用铝、镁作电极, 氢氧化钠溶液或氨水作电解质的原电池, 在放电过程中存在电极极性翻转现象, 说明铝片不仅能与强碱反应, 也能与氨水反应。该结论和铝片和氨水反应的试管实验的结果一致。换用碳酸钠溶液作电解质的原电池不存在电极极性翻转现象; 结合试管实验中铝片与碳酸钠溶液反应的产物分析, 发现有难溶于水的碱式碳酸铝生成, 推测其覆盖在铝片表面, 避免了电极极性翻转。

关键词 镁铝原电池 碱性溶液 数字化实验

DOI: 10.13884/j.1003-3807hxjy.2017030074

图 1 所示的用 NaOH 溶液作电解质, 铝、镁作电极的原电池是中学化学教学的常用案例。通常认为, Al 为负极: $\text{Al} - 3\text{e}^- + 4\text{OH}^- = \text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$, 镁为正极: $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$ 。由此说明电解质溶液对电池极性的重要影响。为了验证该结论的正确性, 我们进行了研究性学习, 遇到了 3 个意外, 深感“纸上得来终觉浅, 绝知此事要躬行”。

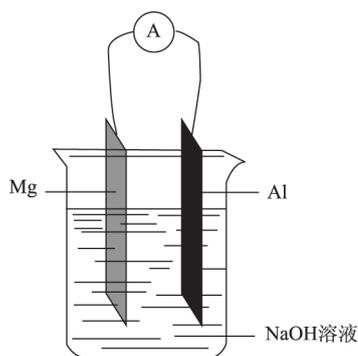


Fig. 1 Aluminum and magnesium primary battery device

图 1 铝、镁原电池装置

1 意外 1: 铝电极先作正极后转为负极

1.1 实验: 氢氧化钠溶液作电解质的镁、铝电池

剪取 8 cm 的镁条和铝片; 用砂纸打磨去膜后, 将镁条与电压传感器的负极相连, 铝片与传感器的正极相连。迅速将 2 个电极插入盛有 50 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液的小烧杯中。观察到电压变化如图 2 所示。反应初始阶段, 铝为正极, 镁条为负极, 电压迅速增大至峰值 0.30 V, 后逐渐减小;

约 45 s 后, 电极极性翻转, 电压继续减小至约 $-0.06 \sim -0.10 \text{ V}$ 后稳定。分别用 $0.1, 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液重复上述实验, 电压变化趋势相同; 电极极性翻转时间随 NaOH 浓度增大而缩短。实验过程中, 铝片表面有气体生成, 移近火源发生爆鸣, 可知是氢气。

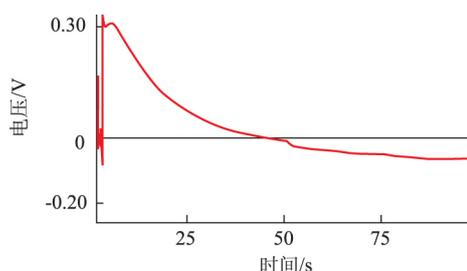


Fig. 2 Magnesium and aluminum battery with $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH as electrolyte solution

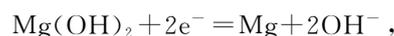
图 2 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 作电解质溶液的镁、铝电池

1.2 解释

镁、铝在碱性条件下的电极电势如下^[1]:



$$E^\ominus(\text{Al}(\text{OH})_4^- / \text{Al}) = -2.35 \text{ V}$$



$$E^\ominus(\text{Mg}(\text{OH})_2 / \text{Mg}) = -2.69 \text{ V}$$

在反应初始阶段, Al 为正极, Mg 为负极。

《低温镁/水反应特性及反应动力学研究》一文指出: 如图 3 所示, Mg/H₂O 反应表现出明显的快速反应和慢速反应 2 阶段特征:

第 1 阶段是快速反应阶段, 镁与水的接触面积大, 在反应速率一定的前提下, 单位时间内参与反

* 通信联系人, E-mail: imply@126.com

应的 Mg 的质量大, 反应程度快速增加^[2]。

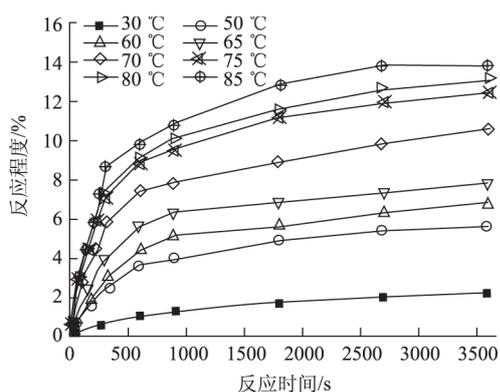


Fig. 3 Relationship between time and reaction degree of Mg and H₂O

图3 Mg与H₂O反应程度与时间的关系

在第2阶段, 随着反应的进行, 镁粉表面覆盖了一层水合镁分子或 Mg(OH)₂, 使镁粉与水的接触面积减小, 阻碍了反应的进一步进行, 反应程度增加缓慢, 直至反应停止^[3]。取出反应后的镁条, 观察颜色如图4所示。较未参与反应的镁条, 光泽度明显降低, 颜色较深; 用万用表1Ω档测量, 该部分导电性能良好。

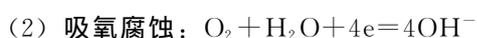
这说明镁条表面覆盖层虽然抑制了 Mg²⁺ 从镁条表面转移到溶液中, 镁条钝化, 但是该薄层仍然导电, 从而使镁电极电势正移, 直至高于铝电极而发生电极逆转。钝化的机理是: 水分子在镁表面吸附时, 氧原子先在表面成键, 进而水分子结构发生改变: 键长增加, 键角增大; 这样水分子内氢、氧原子间的相互作用减弱, 氧原子与表面镁作用而形成水合镁分子或 Mg(OH)₂。镁表面与吸附的水之间电荷转移使镁表面电位向正方向移动, 对镁有一定的保护作用, 使得镁在强碱性溶液中有较好的耐腐蚀性^[3]。



Fig. 4 The color of magnesium bar after reaction

图4 反应后镁条的颜色

在电极极性翻转前、后, 正极反应可能有2种情况:



为了说明析氢腐蚀的存在, 在已经煮沸除去溶解氧的水上倒一层煤油, 使水隔绝空气; 然后放入金属钠, 与水反应制得不含溶解氧的 NaOH 溶液。

放入电极, 存在电极翻转的现象。为了说明吸氧腐蚀的存在, 向溶液中持续鼓入氧气, 翻转前电池电动势更大, 翻转后电池电动势更小。由此可知极性翻转前、后的原电池中既存在析氢腐蚀, 也存在吸氧腐蚀。

2 意外2: 氨水也能与铝反应

室温下, 用 pH 计测得 0.01 mol · L⁻¹ NaOH 溶液的 pH 为 12; 1 mol · L⁻¹ 氨水的 pH 约为 11.6; 都呈中等强度碱性。使用氨水代替 NaOH 溶液, 反应能否发生呢?

2.1 实验: 氨水作电解质溶液的镁、铝电池

将实验1所用 NaOH 溶液换为 1 mol · L⁻¹ 氨水, 其余操作不变, 观察到原电池的电压变化如图5所示。与铝、镁电极在 NaOH 溶液中所构成原电池的表现类似, 即初始阶段, 铝为正极, 镁条为负极, 后电极极性翻转。

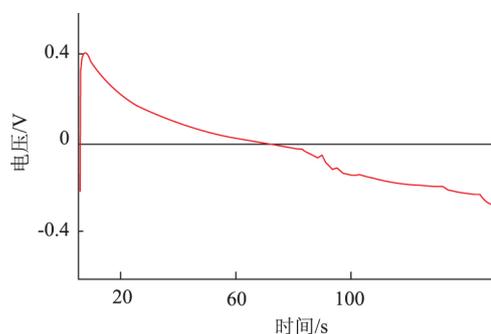


Fig. 5 Magnesium and aluminum battery with 1 mol · L⁻¹ ammonia as electrolyte solution

图5 1 mol · L⁻¹ 氨水作电解质溶液的镁、铝电池

图5说明, 铝片能与氨水反应。

$\text{Mg}^{2+} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+$
为得到更直接的证据, 设计实验3。

2.2 实验: 铝与氨水的反应

将用砂纸打磨去膜的铝片放入 1 mol · L⁻¹ 氨水中, 10 °C 的环境温度中, 金属表面有微量气泡, 加热后气泡较多。用手指堵住试管口片刻, 移近酒精灯火焰, 实验反应生成的气体, 可见试管口有火球向试管下部移动, 很快熄灭, 未爆鸣; 扇闻, 有强烈氨味, 说明试管中充斥了氨气和氢气的混合气。《铝也能与氨水反应》一文中用排水法收集生成的气体(留有半试管空气)并点燃, 有尖锐的爆鸣声(排水法集气排除了氨气), 说明有氢气生成^[4]。试管内有微量沉淀生成, 加酸、碱均不溶。《铝跟氨水反应初探》一文推测产物为 α-Al₂O₃ 或其他氧化铝的水化物^[5]。再取反应后的溶液, 加适

量盐酸, 有少量白色絮状沉淀生成; 酸过量, 沉淀溶解, 推测溶液中存在少量 AlO_2^- 。

2.3 解释

为证明 AlO_2^- 存在的合理性, 可作如下分析:

首先是 $2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2 \uparrow$, 接着 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与氨水电离出来的 OH^- 结合, 生成 AlO_2^- 。总的方程式是: $2\text{Al} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{AlO}_2^- + 2\text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2 \uparrow$ 。

氢氧化铝是一种两性化合物, 可以发生酸式电离: $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + \text{AlO}_2^-$ ($\text{p}K_a = 12.2$)^[5]。

又由: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$; $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, $K_w = 10^{-14}$ 。

得到: $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} =$



$K = c(\text{AlO}_2^-) \cdot c(\text{NH}_4^+) / c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = K_a K_b / K_w = 10^{-12.2} \times 1.8 \times 10^{-5} / 10^{-14} = 1.136 \times 10^{-3}$ 。

设: 使用 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 有 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 反应, 生成 AlO_2^- 和 NH_4^+ ; 又有 $y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 发生电离; 则平衡时: $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = (1.0 - x - y) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{AlO}_2^-) = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{NH}_4^+) = (x + y) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{OH}^-) = y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

根据方程式: $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{AlO}_2^- + \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$;

列出: $K = x(x + y) / (1.0 - x - y) = 1.136 \times 10^{-3}$ 。

根据方程式: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$;

列出: $K_b = y(x + y) / (1.0 - x - y) = 1.8 \times 10^{-5}$ 。

解得: $x = 3.3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $y = 5.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

据此认为铝与水反应生成的少量氢氧化铝可以被氨水部分溶解掉, 铝片继续与氨水反应生成氢气。

3 意外 3: 饱和碳酸钠溶液与铝反应

用 pH 计测得常温下 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液的 pH 也约为 12。使用饱和 Na_2CO_3 溶液代替 NaOH 溶液, 反应又是否相同呢?

3.1 实验: 碳酸钠作电解质溶液的镁、铝电池

将实验 1 所用 NaOH 溶液换为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液, 其余操作不变。观察到原电池的电压变化如图 6 所示, 铝为正极, 镁条为负极, 电压

维持在 $0.3 \sim 0.4 \text{ V}$; 等待 10 min, 未见电池极性翻转。这是否意味着铝片不能与 Na_2CO_3 溶液反应?

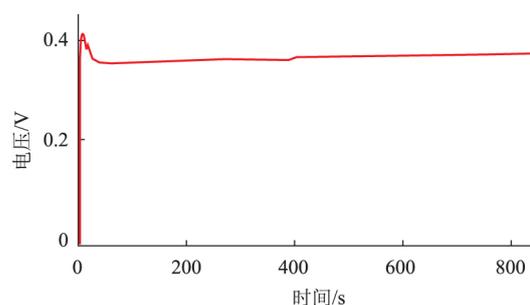


Fig 6 Magnesium and aluminum battery with sodium carbonate as electrolyte solution

图 6 碳酸钠作电解质溶液的镁、铝电池

3.2 实验: 铝与碳酸钠溶液的反应

取 1 支小试管, 倒入 3 mL 饱和 Na_2CO_3 溶液。将一片用砂纸打磨去膜的铝片放入试管中, 室温下观察到有极微量的气体生成。加热后, 反应明显加剧。试管中有大量气体产生, 用酒精灯火焰实验, 有爆鸣声, 用 CO_2 传感器测试试管内的气体, 没有检测到 CO_2 生成。

随着反应进行, 试管中生成大量沉淀, 其性状如图 7 左侧试管所示, 与氢氧化铝 (图 7 右侧试管所示) 不同。过滤, 取沉淀, 分成 2 份, 一份加 NaOH 溶液, 沉淀不溶解; 另一份加盐酸, 沉淀溶解, 生成大量气体, 用 CO_2 传感器测得试管内 CO_2 浓度超过 5×10^{-2} , 数值爆表, 该沉淀为碱式碳酸钠铝。取滤液, 逐滴滴加盐酸, 在剩余 Na_2CO_3 溶液与酸反应生成 CO_2 的同时, 有大量絮状白色沉淀生成; 继续加盐酸, 沉淀溶解; 再返滴 NaOH 至过量, 先生成白色沉淀, 后溶解。说明滤液中含有大量 AlO_2^- 。

3.3 解释

基于实验 5 推测铝片在碳酸钠溶液中发生如下反应:

(1) 铝片与水反应置换出氢气: $2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2 \uparrow$ 。

(2) 碳酸钠水解: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$ 。

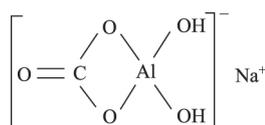
(3) 氢氧化铝与碳酸氢钠反应, 生成碱式碳酸钠铝, 又名双羟基铝碳酸钠, 其结构式见图 8^[6]; 方程式是: $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaHCO}_3 =$



(4) 氢氧化铝溶于碳酸钠水解生成的氢氧化

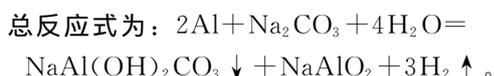
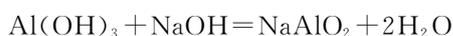


Fig 7 Comparison of precipitation
图7 沉淀的比较



ig 8 Structure of basic sodium aluminum carbonate
图8 碱式碳酸钠铝结构式

钠, 生成偏铝酸钠:



碱式碳酸钠铝是微细纤维状白色固体, 它较难溶于水。常温下十分稳定, 但加热至 340 °C 以上时迅速分解, 并产生大量的不燃性气体, 即 CO₂ 气

体和水蒸气, 是新一代阻燃剂^[7]。碱式碳酸钠铝可溶于盐酸: $\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3 + 4\text{HCl} = \text{NaCl} + \text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ 。笔者推测 $\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 沉淀覆盖在铝片表面, 抑制了 Al^{3+} 从铝片表面转移到溶液中, 从而避免了实验 4 中电池电极极性翻转。

4 思考

仅从镁、铝原电池电压变化的角度定性地进行了粗浅且不全面的研究。影响原电池电压的因素有很多, 情况非常复杂。叙述这个案例的目的是为了说明在中学化学教学中引进数字化实验以后, 由于仪器的高灵敏度和使用的便捷性, 能够便于发现和探索更多问题; 使用数字化实验和常规实验相互辅助, 协同分析, 让我们有更多的质疑、分析、探究、反思和创新实验的机会。

参 考 文 献

- [1] 任雪明, 吴文中. 高中化学教学疑难问题研析. 杭州: 浙江教育出版社, 2015: 67-69
- [2] 周星, 张炜, 郭洋, 等. 固体火箭技术, 2011 (1): 71-74
- [3] 罗志成, 张国英, 梁婷, 等. 沈阳师范大学学报: 自然科学版, 2010 (2): 189-192
- [4] 黄显连. 中学化学教学参考, 2016 (8): 56-57
- [5] 许国忠, 申于明. 化学教学, 2000 (5): 42-43
- [6] 林肃浩, 陆燕海. 化学教育, 2010, 31 (7): 74-75
- [7] 柴多里, 何建波, 韩效钊. 合肥工业大学学报, 1997 (6): 70-73

Unexpected Digital Experiment Phenomena of Magnesium and Aluminum Battery: Further Inquiry on Reaction of Aluminum and Alkaline Solution

ZHAO Qi^{1*} LIN Su-Hao²

(1. Hangzhou No. 9 High School, Hangzhou 310020, China; 2. Hangzhou No. 2 High School, Hangzhou 310053, China)

Abstract This paper used voltage sensor to measure the voltage of primary battery with aluminum and magnesium as electrode and sodium hydroxide solution or ammonia as electrolyte solution, it was found that electrode polarity reversed in the discharge process. This phenomenon indicated that aluminum could not only react with sodium hydroxide, but also react with ammonia, this conclusion was proved by the tube experiment. While using sodium carbonate solution as electrolyte solution, the electrode polarity did not reverse; the reaction between aluminum and sodium carbonate solution generated basic sodium aluminum carbonate which was difficult to dissolve in alkaline solution, it covered surface of aluminum to avoid the reverse of electrode polarity.

Keywords magnesium and aluminum battery; alkaline solution; digital experiment