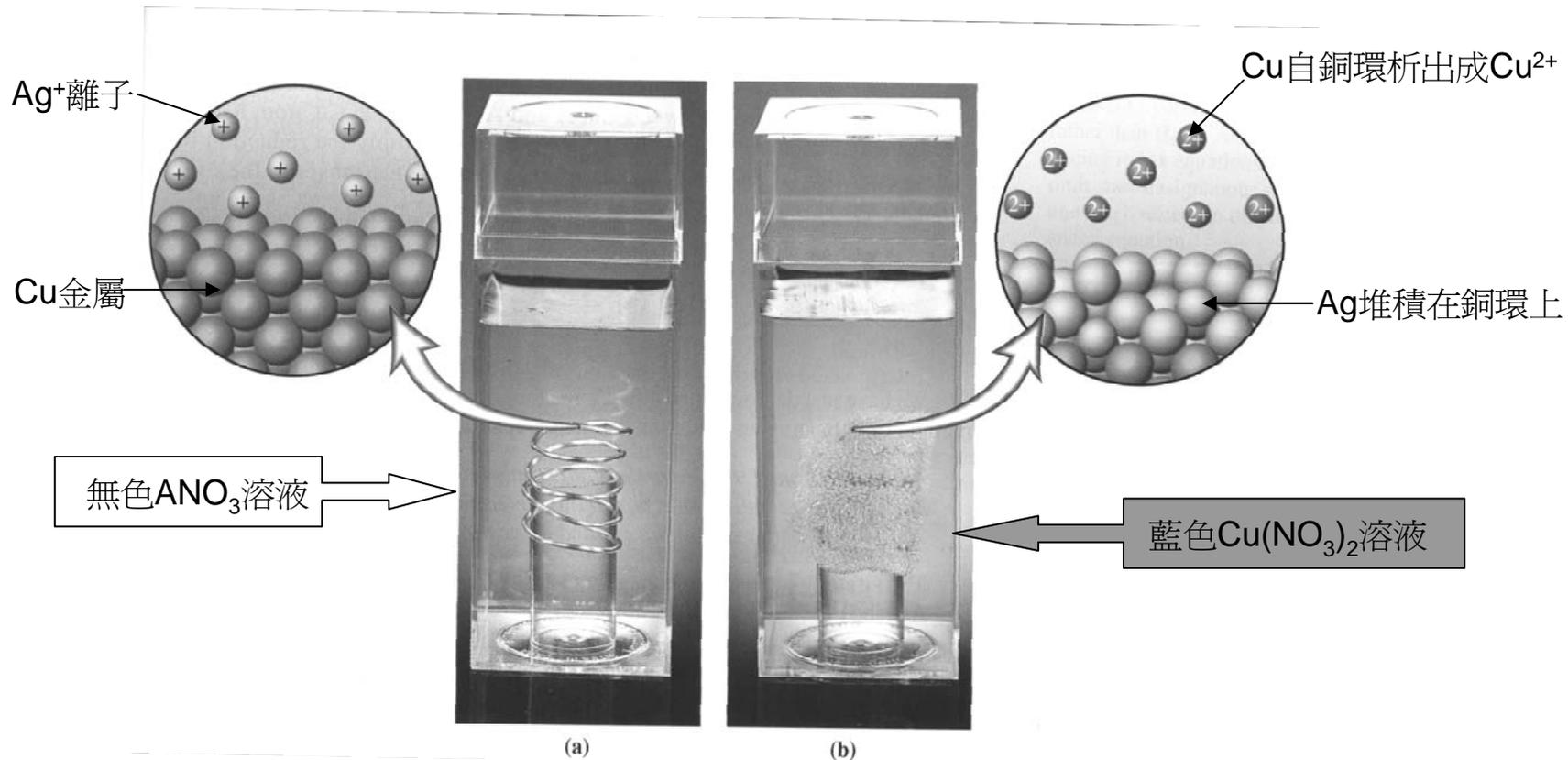


電化學

Electrochemistry

- 氧化還原反應
- 還原半反應之電位與標準電池電位
- 預測氧化還原反應自發性
- 由標準電位計算自由能與平衡常數
- 涅斯特公式的應用
- 常用原電池與蓄電池的化學反應
- 電鍍的計量化學
- 生鏽的化學

氧化還原現象



電化學的一些基本定義

- 氧化Oxidation 失去電子



銅失去電子, 形成兩價銅離子進入溶液中,
銅的氧化數從0變為+2, 稱為氧化

- 還原Reduction 獲得電子



銀離子接受電子, 變成銀原子, 銀的氧化數從+1變為0, 稱為還原

- 氧化反應與還原反應是電子移轉的反應。必須同時發生。氧化還原反應, 英文簡稱為Redox reaction

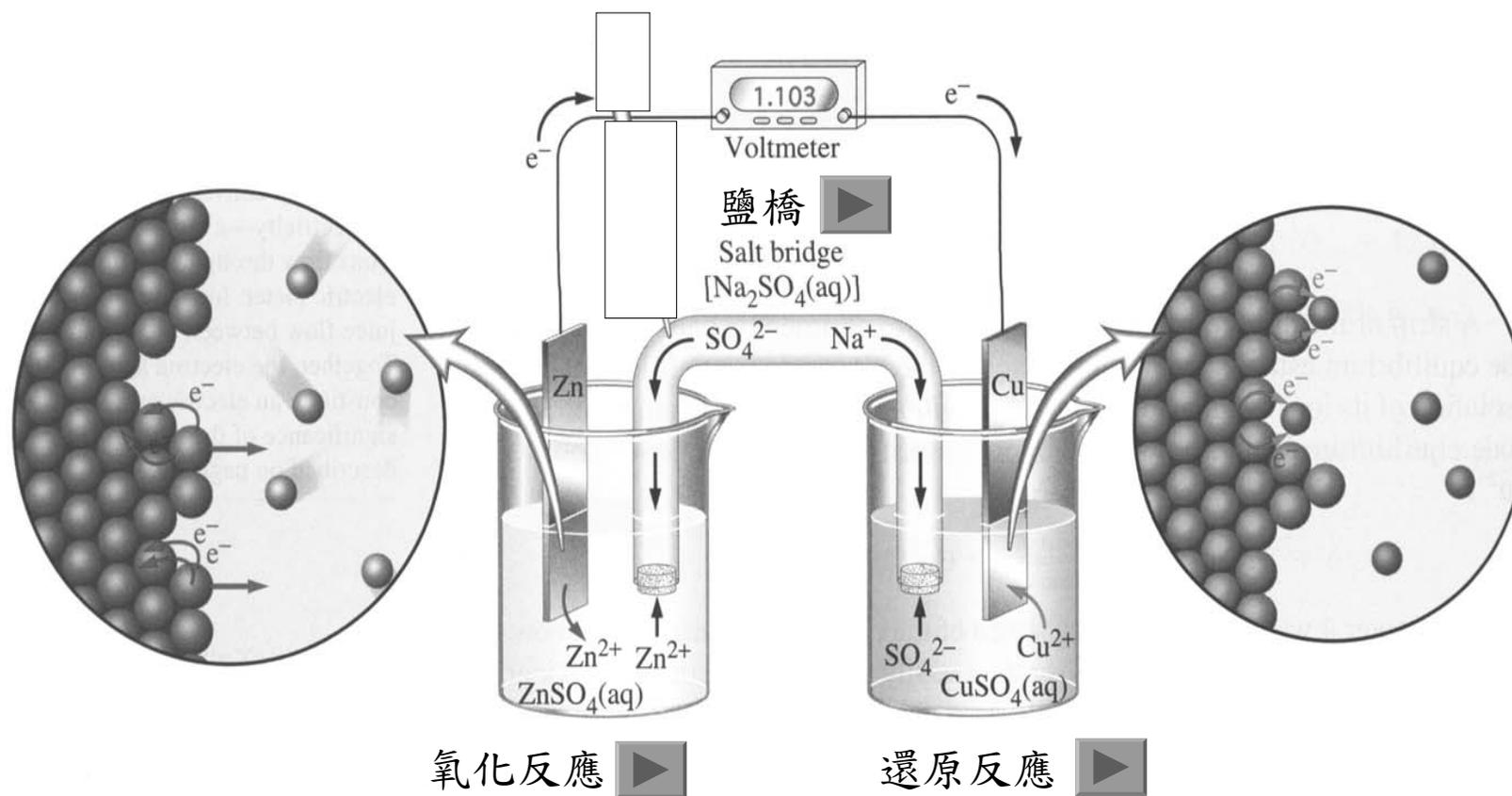
- 發生氧化反應的電極, 稱為陽極。英文稱為Anode。

陰離子(anion) 往陽極移動

發生還原反應的電極, 稱為陰極。英文稱為Cathode。

陽離子(cation) 往陰極移動

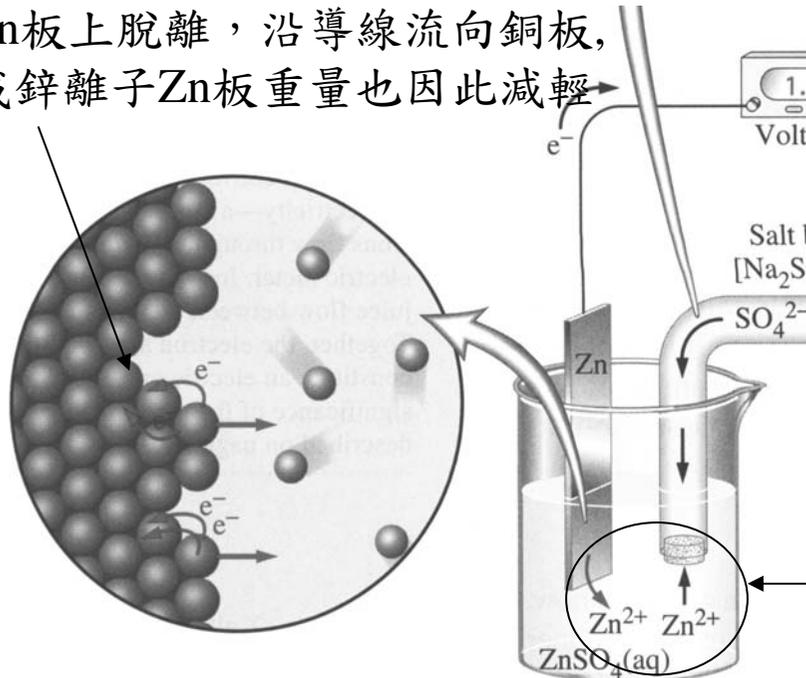
簡易鋅銅電池裝置



鋅銅電池的氧化反應部分

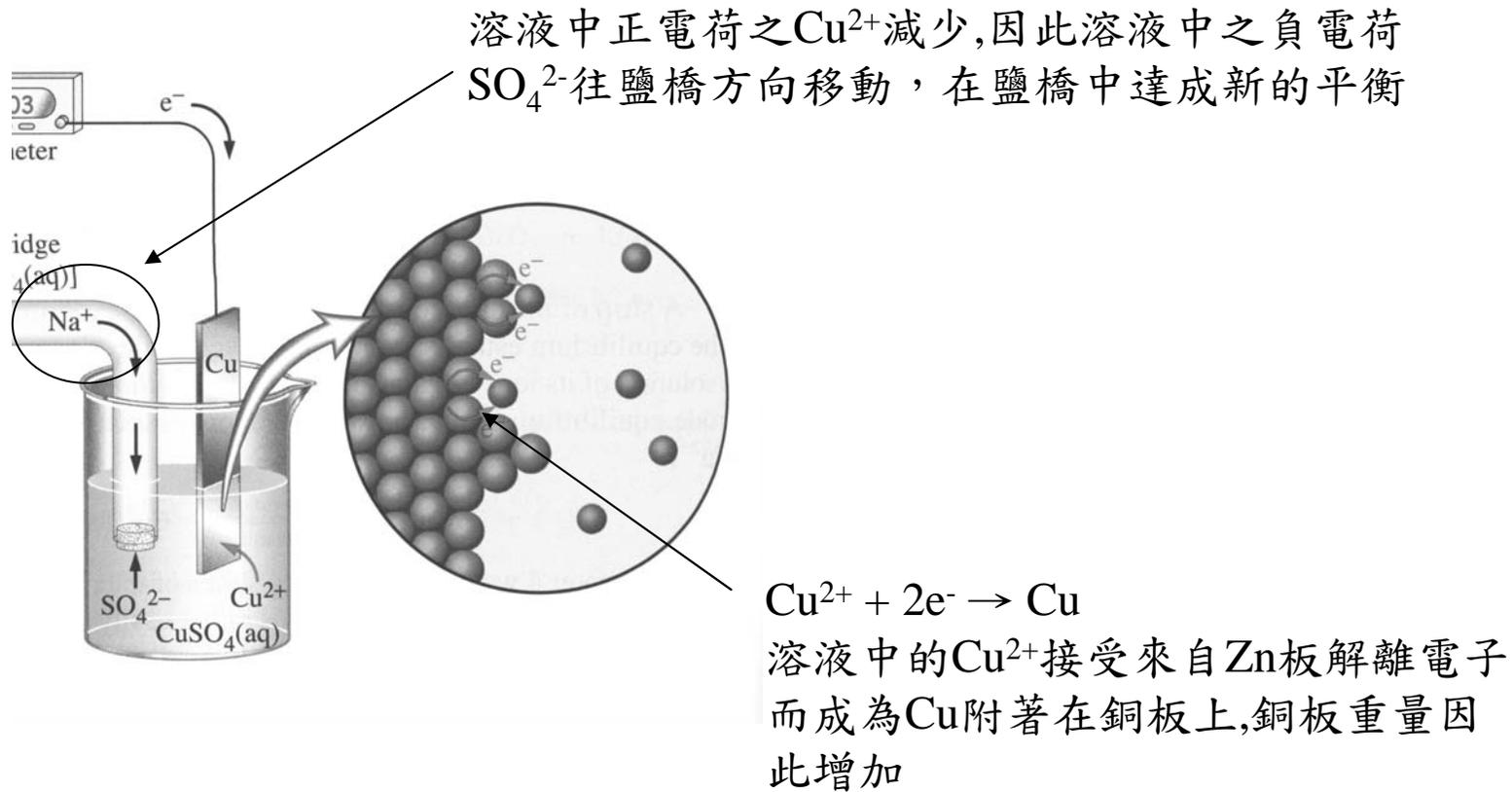


電子自Zn板上脫離，沿導線流向銅板，
鋅解離成鋅離子Zn板重量也因此減輕

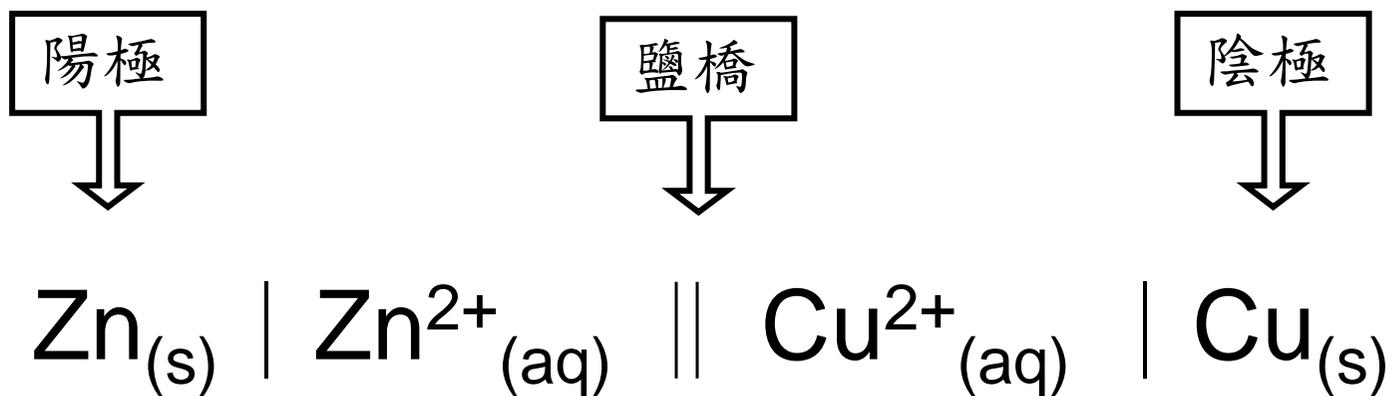


溶液中的 Zn^{2+} 增加，鹽橋中的
離子移動，形成通路

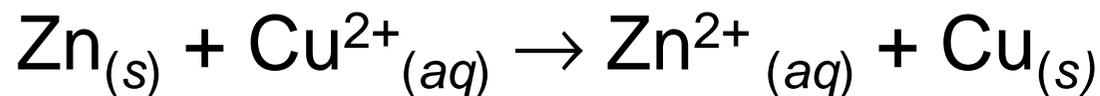
鋅銅電池的還原反應部分



電池簡略圖示法

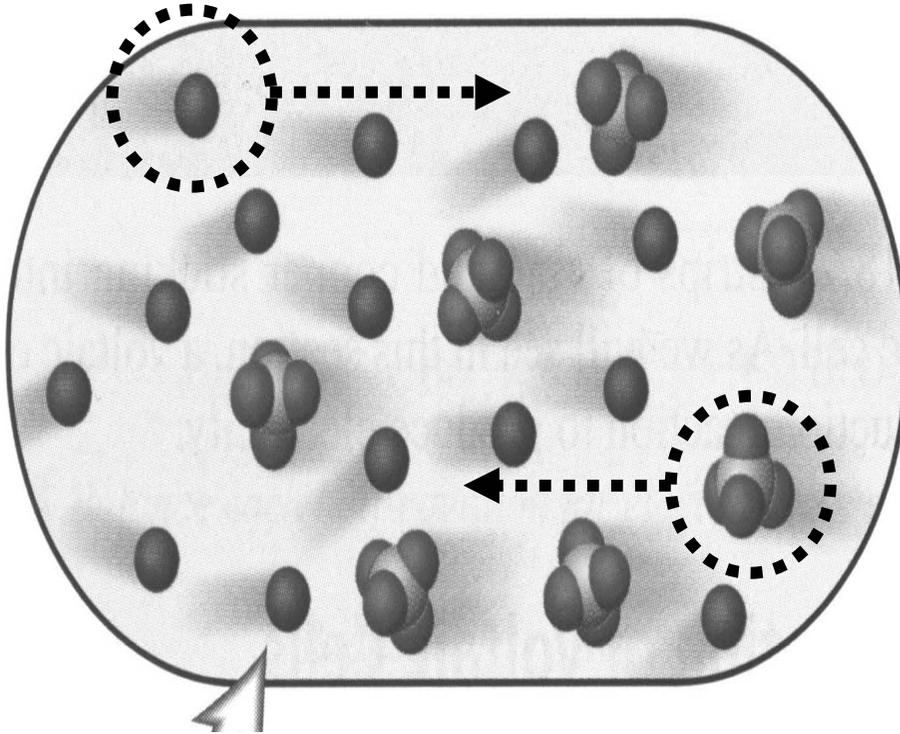


1. 將陽極 (Anode) 置放在左, 陰極 (Cathode) 置放在右
2. 以 (|) 表示不同的介面, 而 (||) 表示區隔兩個半電池的鹽橋
3. 金屬稱為電極 (Electrode)



鹽橋

Na⁺往陰極移動以
平衡銅離子的損耗



功能：平衡氧化及還原
兩半個電池內的電荷
注意：避免選用會與電池內容
易或是電極發生作用之
電解質

SO₄²⁻往陽極移動以
平衡解離出來之Zn²⁺

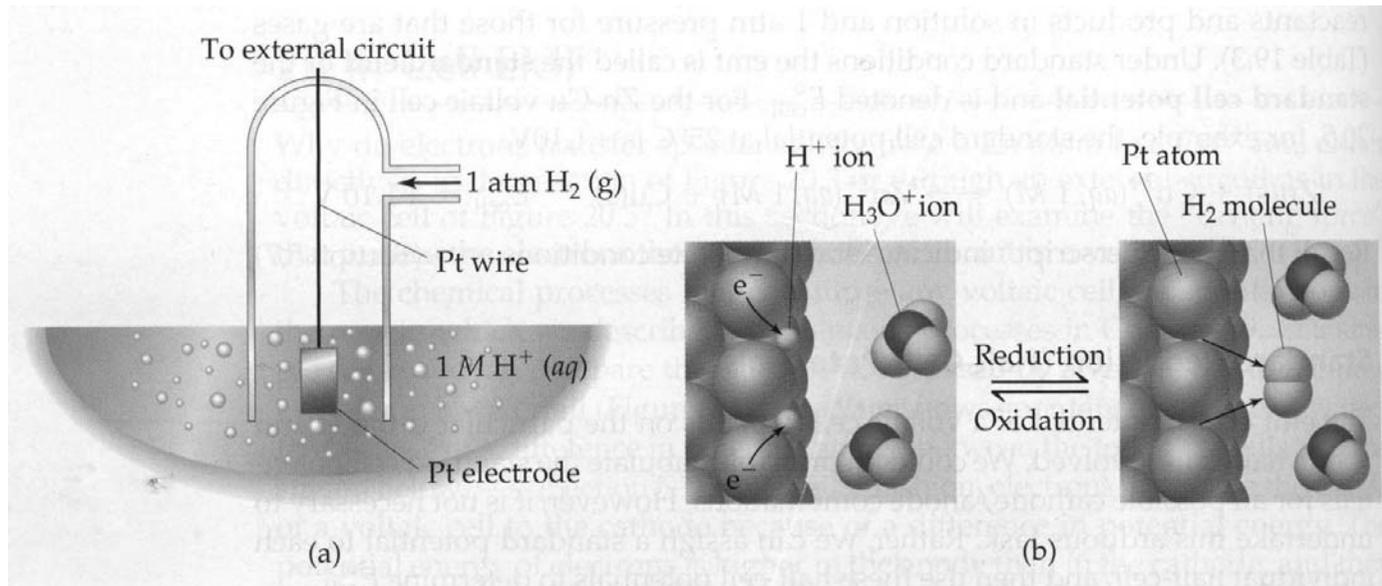
電池位能的表示

1. 電池的位能稱之為 electromotive force，簡寫成 emf 以 E_{cell} 表示，亦稱之為 電位 (cell potential)。
 2. E_{cell} 的單位是伏特 (volts)。
 3. 電流是從電位能高的地方往電位能低的地方流動，因此如同前述之電池一般會自動產生電流，此時，電池位能是正的 (positive)。
-

氫電極的電位

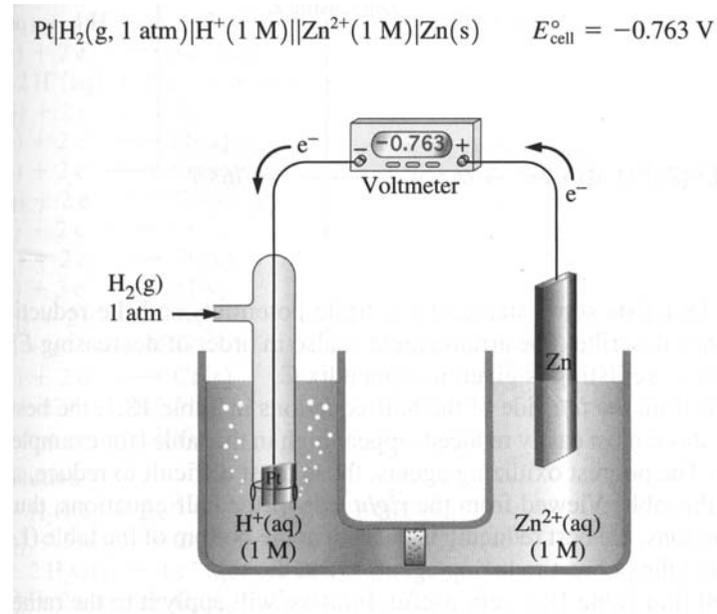
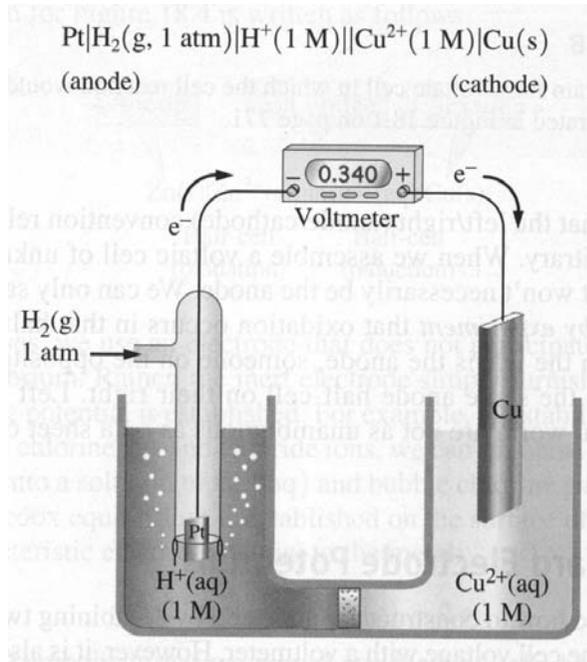
- 標準半反應的電位，實驗上由一個完整的氧化還原反應來決定.
 - 標準的氫電極(S.H.E.)作為參考點，由白金電極與一大氣壓下的氫氣及1M的氫離子水溶液組成.
 - 標準的氫電極的電位被定為0.00 V.
-

標準氫電極



以25°C、氫氣1atm、氫離子濃度為1M的氫電極作為標準電極，訂此電位為零。

標準還原電位 I



標準電池電位： $E_{\text{cell}}^{\circ} = E^{\circ}(\text{cathode}) - E^{\circ}(\text{anode})$
與氫電極比較還原能力，故稱標準還原電位。

標準還原電位 II

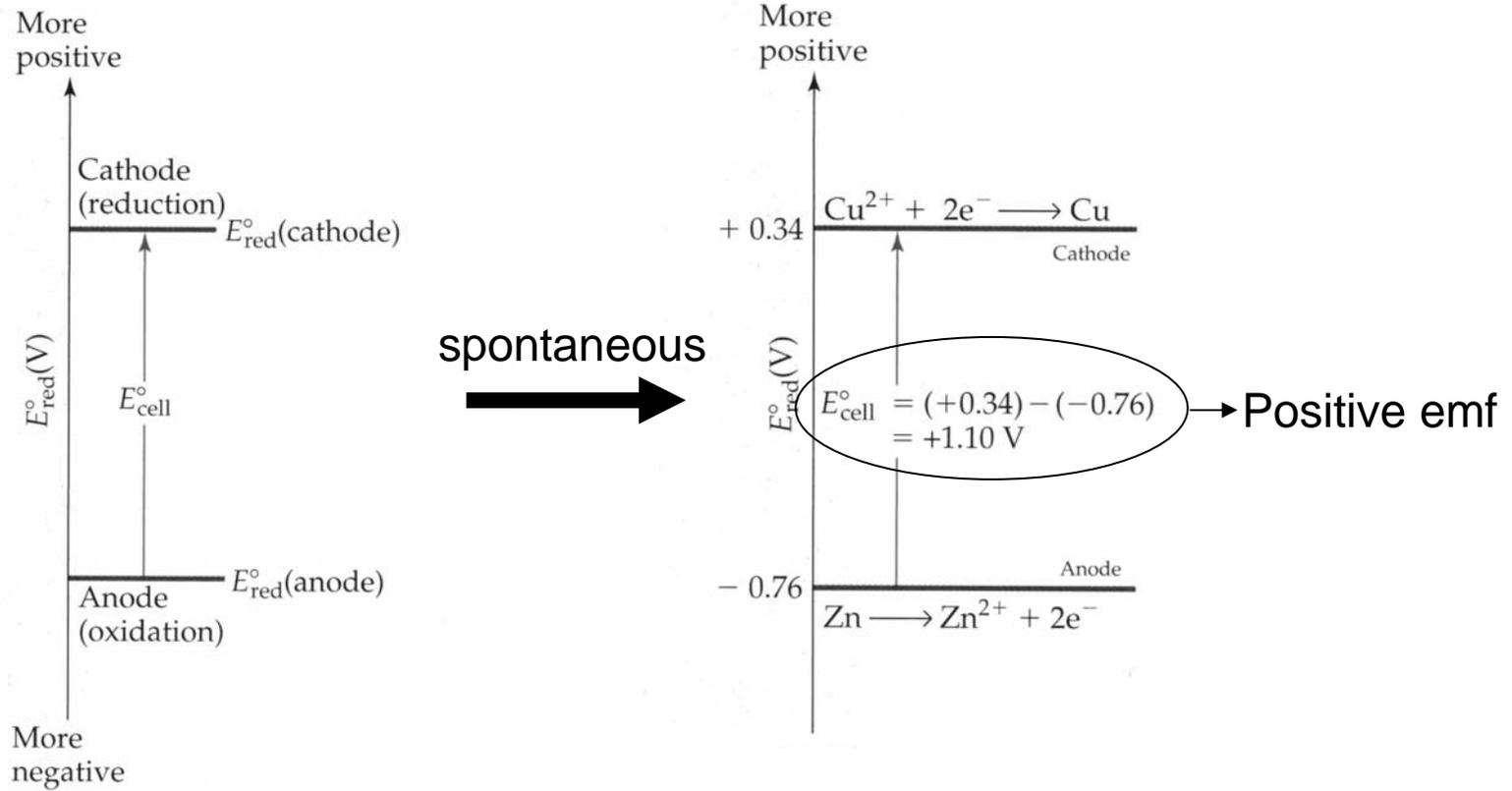


Table 17.1 Standard potentials at 25° C*, (pg. 1)

Species [†]	Reduction half-reaction	E°, V
OXIDIZED FORM IS STRONGLY OXIDIZING		
F ₂ / F ⁻	F ₂ (g) + 2 e ⁻ → 2 F ⁻ (aq)	+2.87
Au ⁺ / Au	Au ⁺ (aq) + e ⁻ → Au (s)	+1.69
Ce ⁴⁺ / Ce ³⁺	Ce ⁴⁺ (aq) + e ⁻ → Ce ³⁺ (aq)	+1.61
MnO ₄ ⁻ , H ⁺ / Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ (aq) + 8 H ⁺ (aq) + 5 e ⁻ → Mn ²⁺ (aq) + 4 H ₂ O (l)	+1.51
Cl ₂ / Cl ⁻	Cl ₂ (g) + 2 e ⁻ → 2 Cl ⁻ (aq)	+1.36
Cr ₂ O ₇ ²⁻ , H ⁺ / Cr ³⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14 H ⁺ (aq) + 6 e ⁻ → 2 Cr ³⁺ (aq) + 7 H ₂ O (l)	+1.33
O ₂ , H ⁺ / H ₂ O	O ₂ (g) + 4 H ⁺ (aq) + 4 e ⁻ → 2 H ₂ O (l)	+1.23
Br ₂ / Br ⁻	Br ₂ (l) + 2 e ⁻ → 2 Br ⁻ (aq)	+0.81 at pH = 7
NO ₃ ⁻ , H ⁺ / NO	NO ₃ ⁻ (aq) + 4 H ⁺ (aq) + 3 e ⁻ → NO (g) + 2 H ₂ O (l)	+0.96

Table 17.1 Standard potentials at 25° C*, (pg. 2)

Species [†]	Reduction half-reaction	E°, V
Ag ⁺ / Ag	Ag ⁺ (aq) + e ⁻ → Ag (s)	+0.80
Fe ³⁺ / Fe ²⁺	Fe ³⁺ (aq) + e ⁻ → Fe ²⁺ (aq)	+0.77
I ₂ / I ⁻	I ₂ (s) + 2 e ⁻ → 2 I ⁻ (aq)	+0.54
O ₂ / OH ⁻	O ₂ (aq) + 2 H ₂ O + 4 e ⁻ → 4 OH ⁻ (aq)	+0.40 +0.81 at pH = 7
Cu ²⁺ / Cu	Cu ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Cu (s)	+0.34
AgCl / Ag, Cl ⁻	AgCl (s) + e ⁻ → Ag (s) + Cl ⁻ (aq)	+0.22
H ⁺ / H ₂	2 H ⁺ (aq) + 2 e ⁻ → H ₂ (g)	0, by definition
Fe ³⁺ / Fe	Fe ³⁺ (aq) + 3 e ⁻ → Fe (s)	-0.04
O ₂ / HO ₂ ⁻ , OH ⁻	O ₂ (g) + H ₂ O (l) + 2 e ⁻ → HO ₂ ⁻ (aq) + OH ⁻ (aq)	-0.08
Pb ²⁺ / Pb	Pb ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Pb (s)	-0.13
Sn ²⁺ / Sn	Sn ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Sn (s)	-0.14
Fe ²⁺ / Fe	Fe ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Fe (s)	-0.44

Table 17.1 Standard potentials at 25° C*, (pg. 3)

Species [†]	Reduction half-reaction	E°, V
Zn ²⁺ / Zn	Zn ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Zn (s)	-0.76
H ₂ O / H ₂ , OH ⁻	2 H ₂ O (l) + 2 e ⁻ → H ₂ (g) + 2 OH ⁻ (aq)	-0.83 -0.42 at pH = 7
Al ³⁺ / Al	Al ³⁺ (aq) + 3 e ⁻ → Al (s)	-1.66
Mg ²⁺ / Mg	Mg ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Mg (s)	-2.36
Na ⁺ / Na	Na ⁺ (aq) + e ⁻ → Na (s)	-2.71
K ⁺ / K	K ⁺ (aq) + e ⁻ → K (s)	-2.93
Li ⁺ / Li	Li ⁺ (aq) + e ⁻ → Li (s)	-3.05

REDUCED FORM IS STRONGLY REDUCING

* For a more extensive table, see Appendix 2B.

[†] In the notation X / Y, X is the oxidized species (the reactant, the oxidizing agent) and Y is the reduced species (the product, the reducing agent) in the half-reaction.

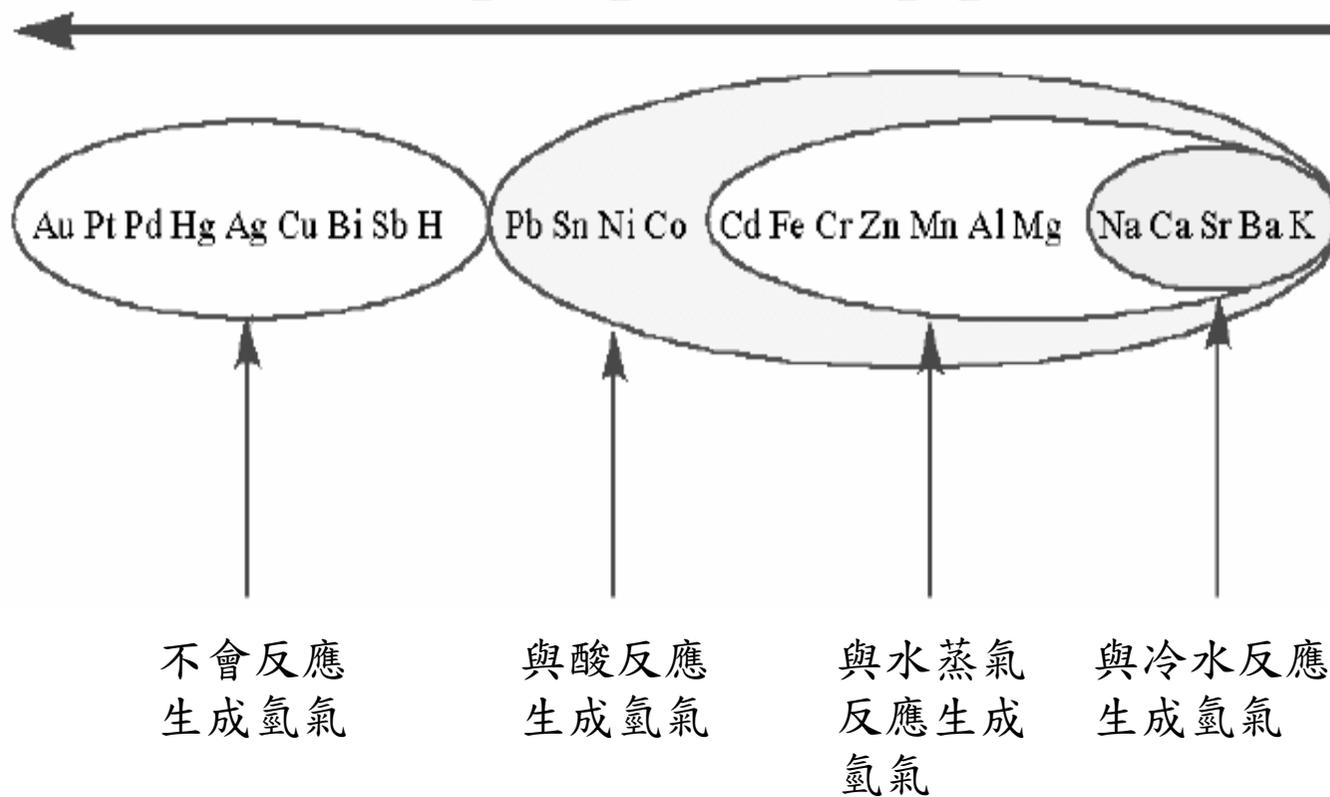
由還原電位決定產生氧化或還原反應

- 結合兩半反應形成一氧化還原反應時還原電位數值較小的半反應會產生氧化反應。
- 以銀和鋅的半反應為例：
 - $\text{Ag}^+_{(aq)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}_{(s)} \quad E^\circ = 0.80 \text{ V}$
 - $\text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}_{(s)} \quad E^\circ = -0.76 \text{ V}$
- 鋅半反應的還原電位較銀小所以產生氧化反應：
 - $\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{e}^- \quad E^\circ = -(-0.76 \text{ V})$
- 完整的氧化還原反應電位
 - $\text{Zn}_{(s)} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{Ag} \quad E^\circ = 1.56 \text{ V}$

金屬的活性

Activity Series

Decreasing strength of reducing agents



不會反應
生成氫氣

與酸反應
生成氫氣

與水蒸氣
反應生成
氫氣

與冷水反應
生成氫氣

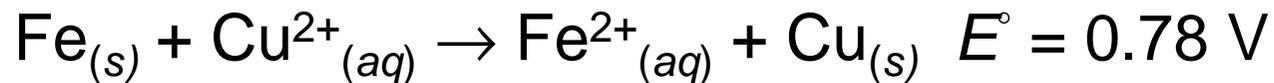
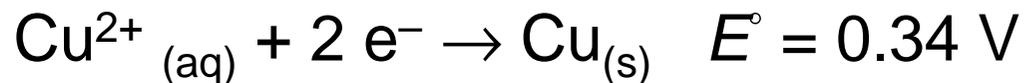
氧化還原電位與自由能 I

- $E_{mf} = \text{電位差 (v)} = w(\text{J})/q(\text{C})$
 - 因電池電位(E) 大於0時，電池內的反應才屬於自發性反應，此時所做之功必為負功，因此修正上式： $E = - (w/q)$
 - 不考慮熱能消耗情況下： $w_{\max} = - qE_{\max}$
-

氧化還原電位與自由能 II

- 標準電位 E_{cell}^0 與熱力學的自由能 ΔG^0 與平衡常數 K 有關： $\Delta G^0 = -RT \ln K$
- 在恆溫恆壓下，自由能的差值 ΔG 等於最大的功 $w_{\text{max}} = \Delta G$
- 由熱力學已知 $\Delta G < 0$ ，反應自然發生。
- $w_{\text{max}} = -qE_{\text{max}} = \Delta G$
- $q = nF \rightarrow \Delta G = -nFE_{\text{max}}$
- 在標準狀態下改寫成， $\Delta G^0 = -nFE_{\text{cell}}^0 = -RT \ln K$

由氧化還原電位計算自由能



$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= -nFE^{\circ}_{\text{cell}} = -(2 \text{ mol } e^{-})(96,485 \text{ C/mol } e^{-})(0.78 \text{ J/C}) \\ &= -1.5 \times 10^5 \text{ J} \end{aligned}$$

涅斯特公式 Nernst Equation I

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

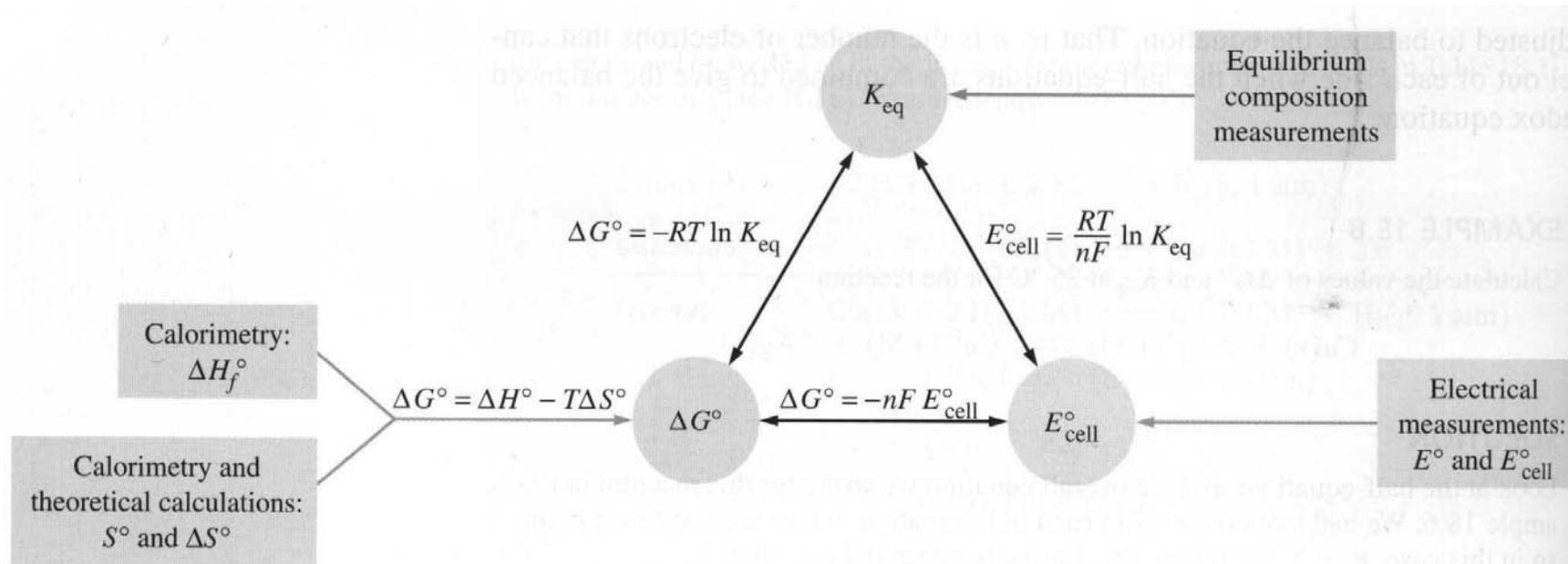
$$-nFE_{cell} = -nFE_{cell}^0 + RT \ln Q$$

$$E_{cell} = E_{cell}^0 - (RT/nF) \ln Q$$

在25°C時

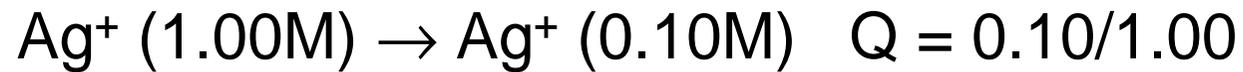
$$E_{cell} = E_{cell}^0 - (0.0592/n) \log Q$$

涅斯特公式 II



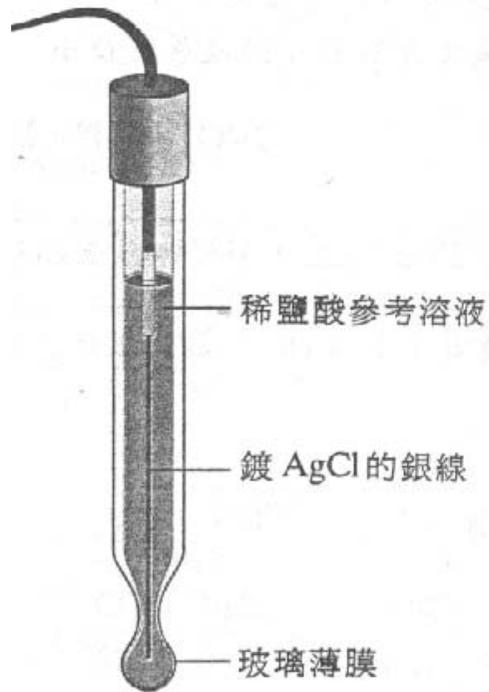
▲ FIGURE 18.11 Summarizing important relationships from thermodynamics, equilibrium, and electrochemistry

濃度差造成的的電位



$$\begin{aligned} E &= E^0 - (0.0591/n) \log Q \\ &= 0 - (0.0591/1) \log (0.10/1.0) \\ &= 0.0591 \text{ V} \end{aligned}$$

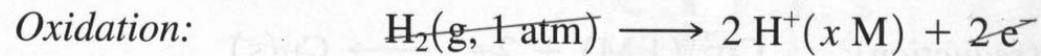
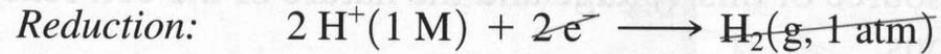
pH測量計



玻璃電極-以稀鹽酸溶液當參考溶液，以玻璃薄膜當作電極與待測溶液的接觸介面，利用待測溶液與參考溶液間的氫離子濃度差產生的玻璃電極電位，由電位值在換算成pH值

pH的測量原理

在陰極放置標準氫電極，而在陽極放置未之濃度 x 之溶液



$$E_{\text{cell}} = -\frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \frac{x^2}{1^2}$$

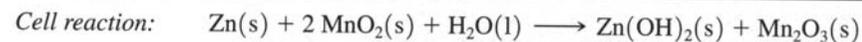
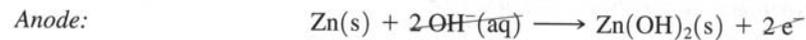
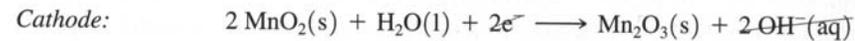
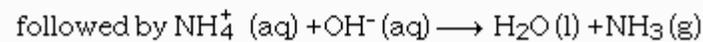
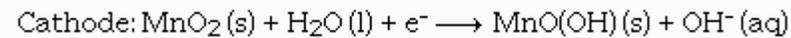
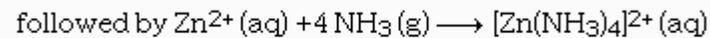
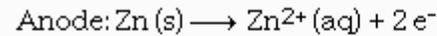
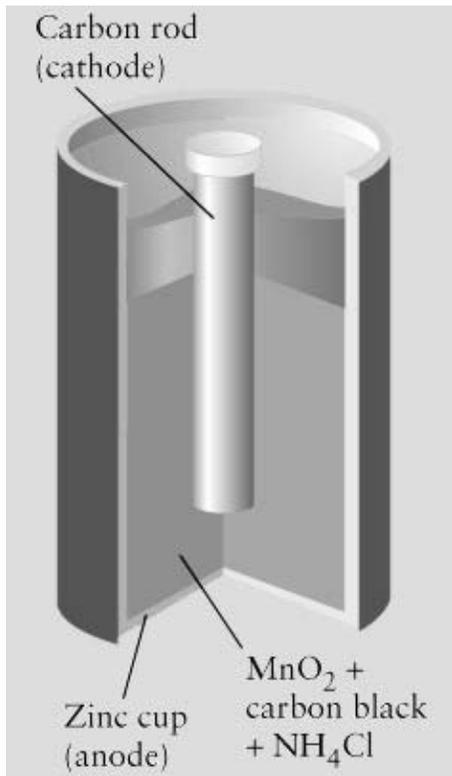
$$E_{\text{cell}} = -0.0296 \text{ V} \log x^2$$

$$E_{\text{cell}} = -0.0296 \text{ V} (2 \log x) = -(0.0592 \log x) \text{ V}$$

$$E_{\text{cell}} = (0.0592 \text{ pH}) \text{ V}$$

一般商用電池 I - 乾電池

dry cell $\text{Zn (s)} \mid \text{ZnCl}_2 \text{ (aq), NH}_4\text{Cl (aq)} \mid \text{MnO(OH) (s)} \mid \text{MnO}_2 \text{ (s)} \mid \text{graphite, 1.5 V}$



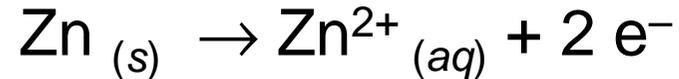
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E^{\circ}(\text{cathode}) - E^{\circ}(\text{anode})$$

$$= E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3}^{\circ} - E_{\text{Zn(OH)}_2/\text{Zn}}^{\circ}$$

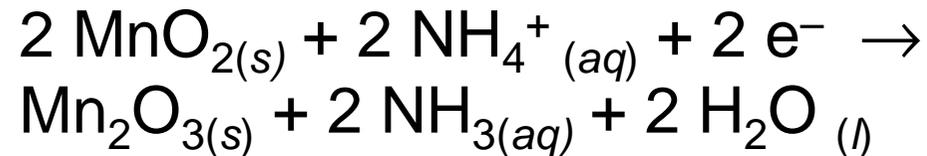
$$= 0.118 \text{ V} - (-1.246 \text{ V}) = 1.364 \text{ V}$$

一般商用電池 I - 乾電池

陽極: Zinc metal.



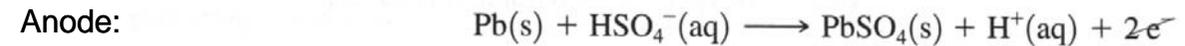
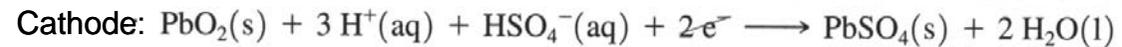
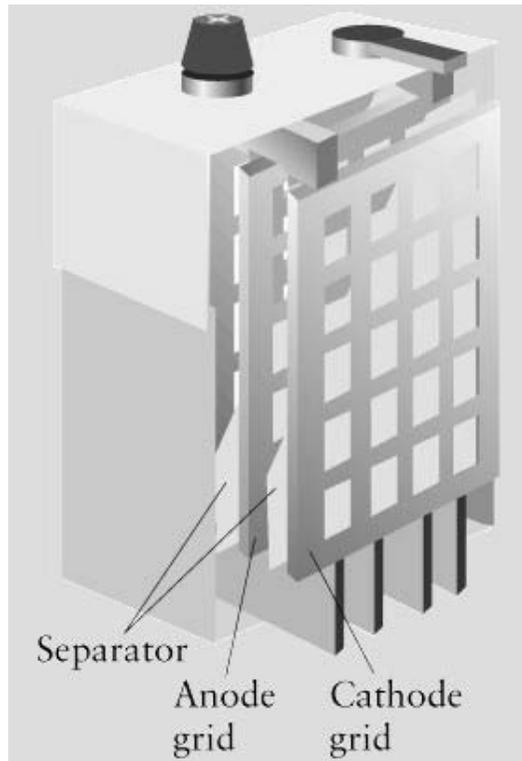
陰極: MnO_2 and carbon black paste on graphite.



電解質: $\text{NH}_4\text{Cl} / \text{ZnCl}_2$ 糊狀物.

電池電位: 1.5 V 使用後降至 0.8 V.

一般商用電池 II - 鉛蓄電池

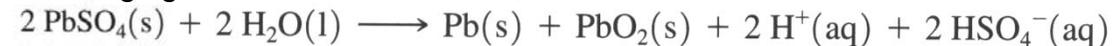


Cell reaction:



$$\begin{aligned} E_{\text{cell}}^{\circ} &= E^{\circ}(\text{cathode}) - E^{\circ}(\text{anode}) \\ &= E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^{\circ} - E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^{\circ} \\ &= 1.690 \text{ V} - (-0.356 \text{ V}) = 2.046 \text{ V} \end{aligned}$$

Recharging reaction:

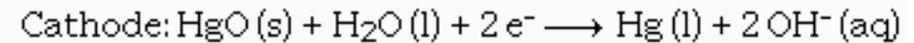
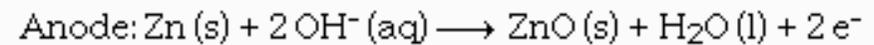
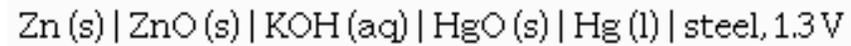
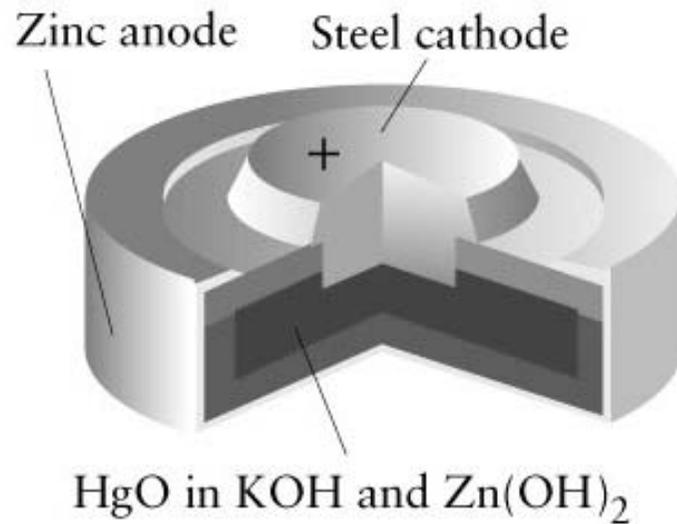


$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -2.046 \text{ V}$$

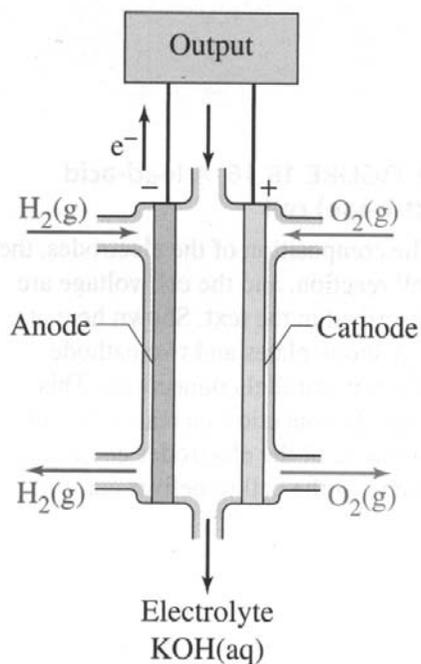
一般商用電池 II - 鉛蓄電池

- Lead Storage Battery: 典型12 伏特電池由六個串聯的單一電池組成.
 - 陽極：鉛金屬.
 - $\text{Pb}(s) + \text{HSO}_4^-(aq) \rightarrow \text{PbSO}_4(s) + \text{H}^+(aq) + 2 e^-$
 - 陰極：二氧化鉛.
 - $\text{PbO}_2(s) + 3 \text{H}^+(aq) + \text{HSO}_4^-(aq) + 2 e^- \rightarrow \text{PbSO}_4(s) + 2 \text{H}_2\text{O}(l)$
 - 電解質：38% 硫酸.
 - 單一電池電位：1.924 V
-

一般商用電池Ⅲ-水銀電池



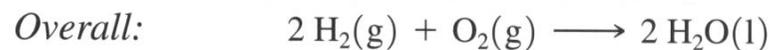
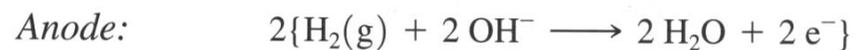
燃料電池



▲ FIGURE 18.17 A hydrogen-oxygen fuel cell

The electrodes are porous to allow easy access of the gaseous reactants to the electrolyte. The electrode material also catalyzes the electrode reactions.

Fuel + Oxygen \rightarrow oxidation products

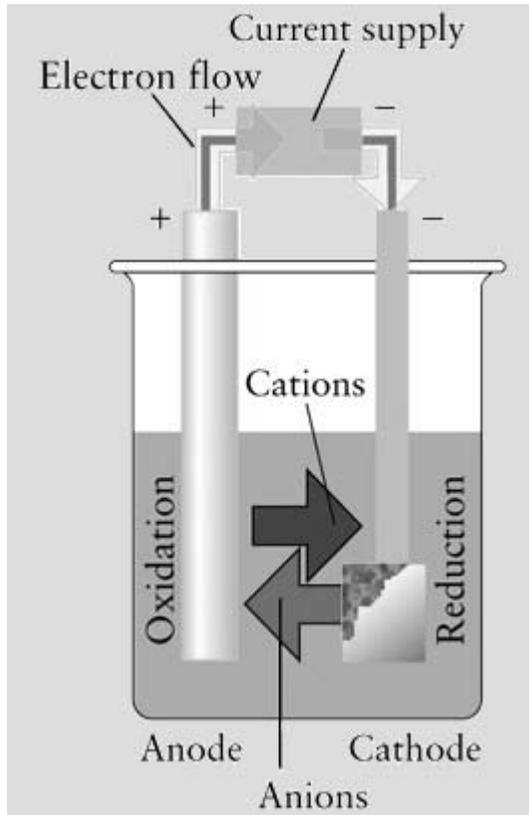


$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E^{\circ}(\text{cathode}) - E^{\circ}(\text{anode})$$

$$= E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\circ} - E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^{\circ}$$

$$= 0.401 \text{ V} - (-0.828 \text{ V}) = 1.229 \text{ V}$$

電鍍 Electroplating



電鍍

直流電源提供電流

電源在負極提供電子產生
還原反應

正極產生氧化反應

被鍍物-置於負極

欲鍍金屬-置於正極

以欲鍍金屬之鹽類水溶液
為電解液

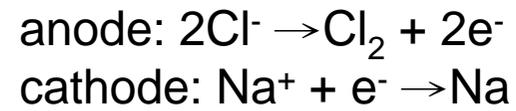
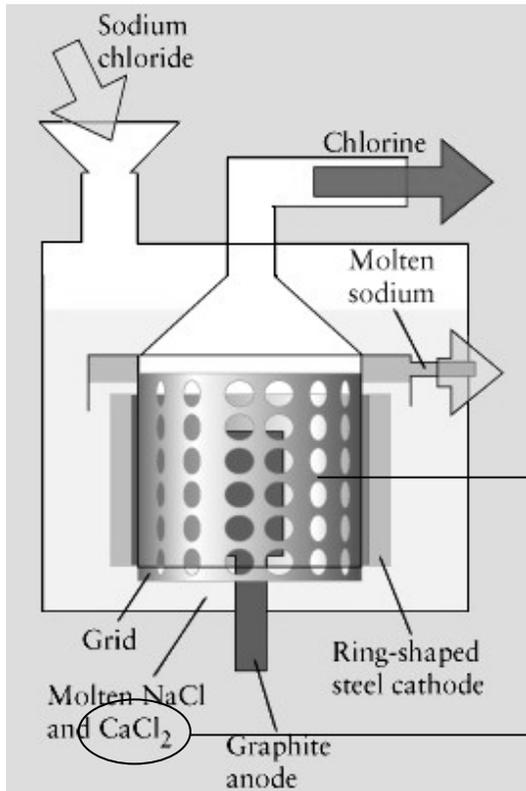
電解

- 水的電解: 由於水不導電，需要加電解質，水才能被電解。要電解水，電解質需要比水更不易被氧化或還原的。
 - 在陽極: 水被氧化成為氧氣。
 - $2 \text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{O}_2(g) + 4 \text{H}^+(aq) + 4 e^-$
 - 在陰極: 水被還原成為氫氣。
 - $4 \text{H}_2\text{O}(l) + 4 e^- \rightarrow 2 \text{H}_2(g) + 4 \text{OH}^-(aq)$
-

電解的化學計量

- 電解時測量電流與時間就可以計算流過電子的莫耳數：
 - 電量 (C庫倫) = 電流 (A安培) x 時間 (s秒)
 - 1莫耳電子的電量是96,500庫倫C
 - 電子的莫耳數 = 電量 / 96500
-

融熔態氯化鈉的電解



→ 利用鐵網隔離產製的氯氣和金屬Na

→ CaCl_2 可將NaCl之熔點由 800°C 降至 600°C

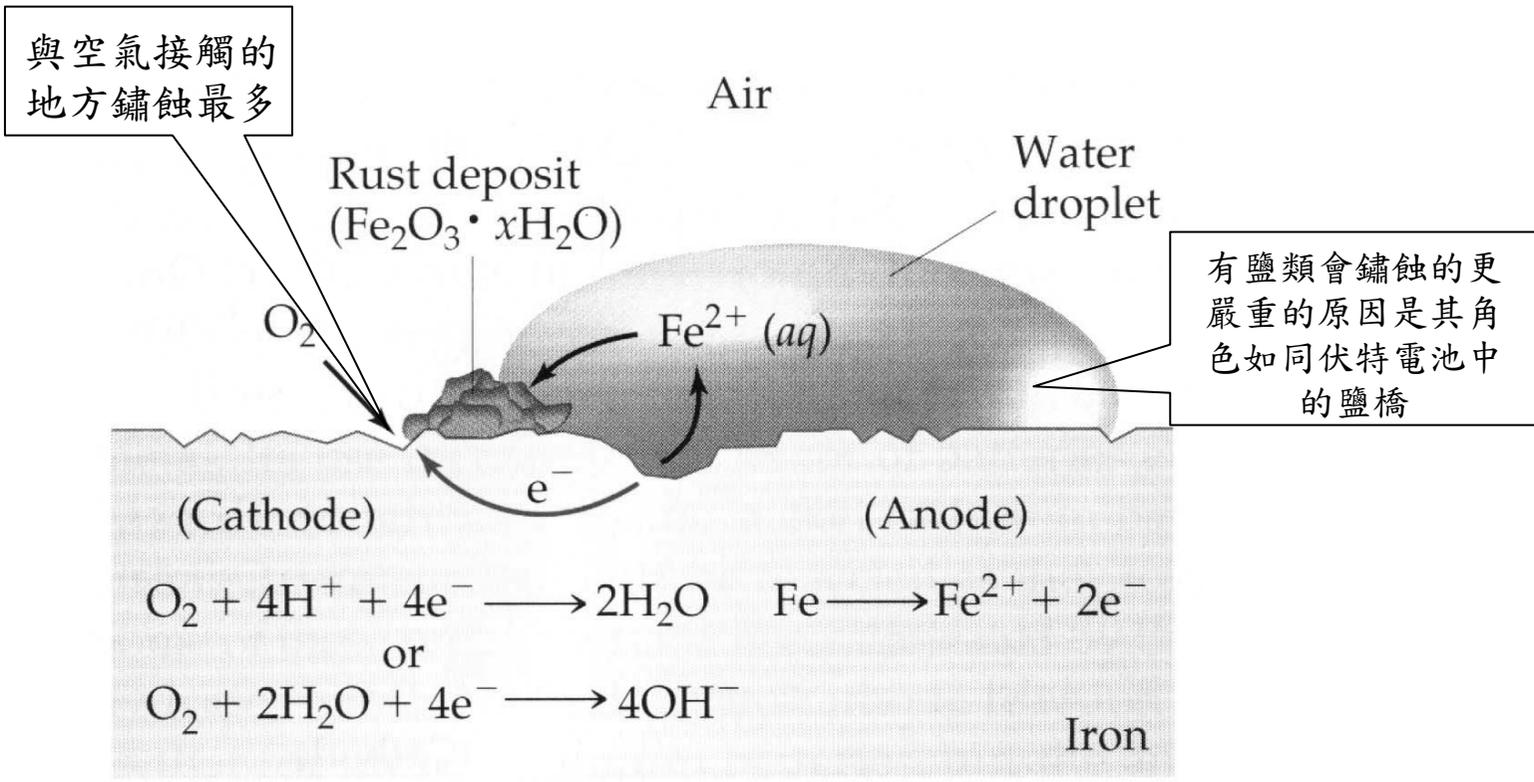
水溶液的電解與過電壓

- 氯化鈉水溶液的電解:
- 根據還原電位的值, 水 (-0.83 V) 比鈉離子容易還原 (-2.71 V) 所以生成氫氣.
- 根據還原電位的值, 水 (1.23 V) 比氯離子容易氧化 (1.36 V) 應該生成氧氣.
- 在陽極生成的產物是氯氣 Cl_2 , 而不是氧氣 O_2 , 這是因為電解生成氣體產物時需考慮過電壓 (*overvoltage*).

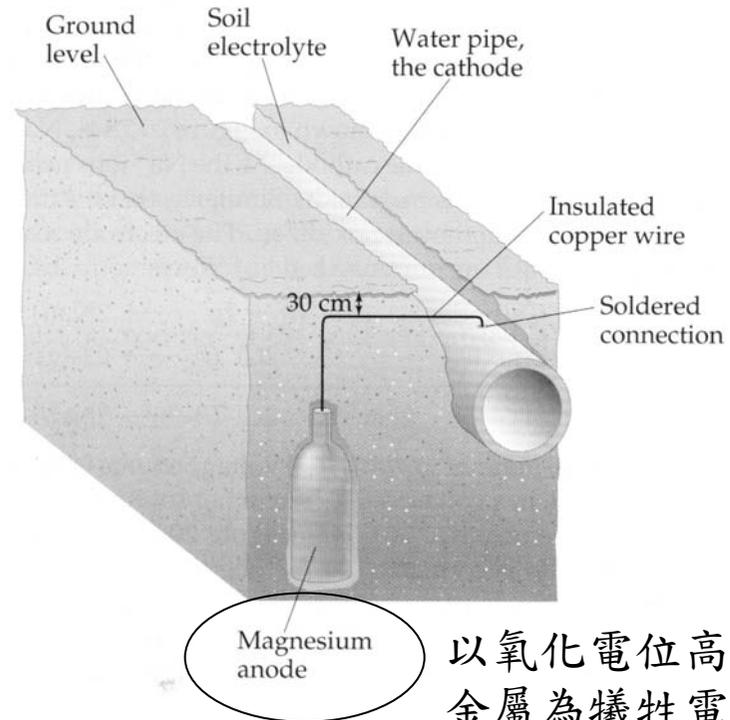
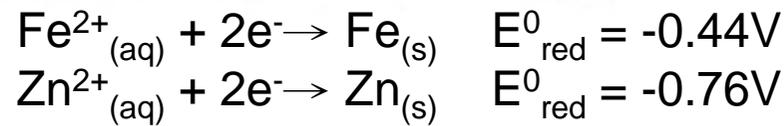
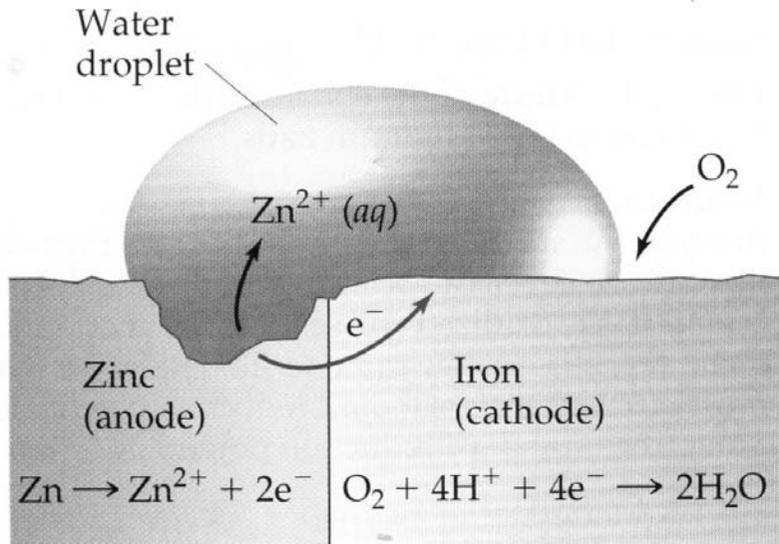
過電壓 (Overvoltage):

- 過電壓: 電解時為了維持在溶液與電極界面之間電子轉移的速率，所需提供的額外的電位。
 - 當半反應的活化能高，使反應速率變慢時，就需要提供過電壓。
 - 形成氫氣與氧氣的過電壓，比形成氯氣的過電壓高出很多。
-

金屬鏽蝕 Corrosion



防鏽原理



以氧化電位高之
金屬為犧牲電極