

溶液、酸鹼與電化學

沈威宇

2025 年 1 月 17 日

目錄

第一章 溶液 (Solution)、酸鹼 (Acids and Bases) 與電化學 (Electrochemistry)	1
第一節 物質的分類	1
第二節 溶液	1
一、 組成	1
二、 依狀態分類	2
三、 依溶質顆粒大小分類	3
四、 濃度	3
五、 溶解度 (Solubility)	4
六、 依數性質	4
(一) 詞彙釋義	4
(二) 拉午耳定律 (Raoult's law)	5
(三) 凝固點下降依數性質	5
(四) 沸點上升依數性質	5
(五) 滲透壓依數性質	5
七、 溶解熱	5
(一) 吸熱反應	5
(二) 放熱反應	5
(三) 溶解度曲線 (Solubility curve)	6
八、 體積加成性	6
九、 滴定 (Titration)	6
第三節 離子、沉澱與顏色表	6
一、 離子表	6
二、 溶解度詞彙與符號	7
三、 沉澱表/溶解度表	7
四、 溶液釋出氣體	8

五、 離子色	9
六、 固體色	10
第四節 酸鹼	10
一、 酸鹼學說	10
(一) 拉瓦節 (Antoine Lavoisier)	10
(二) 戴維 (Humphry Davy)	10
(三) 李比希 (Justus von Liebig)	10
(四) 阿瑞尼斯 (Svante Arrhenius) 的酸鹼電離論/電離說/阿瑞尼斯酸鹼學說 (Arrhenius acid-base theory)	10
(五) 布侖斯惕 (Johannes Nicolaus Brønsted) 與洛瑞 (Thomas Martin Lowry) 的酸鹼質子理論/布侖斯惕-洛瑞酸鹼理論/布-洛酸鹼學說 (Brønsted-Lowry acid- base theory) /質子說/共軛酸鹼對學說	11
(六) 路易斯 (Gilbert N. Lewis) 的路易斯酸鹼理論 (Lewis acid-base theory)	11
二、 酸通性	11
三、 鹼通性	11
四、 酸的命名	11
五、 鹼的命名	11
六、 酸鹼的分類	12
七、 水合氫離子 (Hydronium)	12
八、 布-洛酸鹼	12
(一) 共軛酸鹼對	12
(二) 兩性 (Amphoteric) 物質	12
九、 強弱電解質特性	12
十、 酸鹼強弱	13
(一) 定義	13
(二) 酸強度 (Acid strength) 排名	13
(三) 鹼強度 (Base strength) 排名	14
十一、 解離常數	15
(一) 酸解離常數	15
(二) 多元酸解離常數	15
(三) 常見酸之酸解離常數	16
(四) 鹼解離常數	17
(五) 多元鹼解離常數	17

(六) 常見酸之鹼解離常數	17
十二、 水的離子積 (Ion product of water)	17
(一) 水的解離反應	17
(二) 水的離子積	17
(三) pH 值、pOH 值、 pK_w 值	17
(四) 酸度	18
(五) 共軛酸鹼對之解離常數關係	18
(六) 阿瑞尼斯酸鹼	18
十三、 鹽類的分類與命名	18
(一) 正鹽	18
(二) 酸式鹽	18
(三) 鹼式鹽	18
(四) 複鹽	18
(五) 錯鹽	18
十四、 鹽類水溶液的酸鹼性	19
(一) 正鹽	19
(二) 酸式鹽	19
(三) 鹼式鹽	19
(四) 複鹽	19
(五) 錯鹽	19
(六) 常見離子的酸鹼性	20
十五、 緩衝溶液 (Buffer solution)	20
(一) 酸型緩衝溶液	20
(二) 鹼型緩衝溶液	20
(三) 緩衝能力 (Buffer capacity)	20
(四) 舉例	20
十六、 酸鹼滴定 (Acid-base titration)	21
(一) 中性點	21
(二) 莫耳中和熱 (molar heat of neutralization)	21
(三) 鄰苯二甲酸氫鉀標定鹼液	21
(四) 酸鹼滴定實驗	21
(五) 強弱酸鹼滴定比較	22

十七、 常見物質與反應	22
(一) 溶於水為酸反應	22
(二) 溶於水為鹼反應	23
(三) 其他	23
十八、 酸鹼指示劑 (Acid-base indicator)	23
(一) 常見酸鹼指示劑	24
(二) 廣用指試劑/通用指示劑 (Universal Indicator)	24
(三) pH 計 (pH meter) /酸鹼測計	24
第五節 電化學	24
一、 氧化還原	24
二、 氧化數 (Oxidation number) /氧化態 (Oxidation state)	25
三、 氧化還原反應式的平衡 (balance)	26
(一) 半反應法	26
(二) 氧化數法	26
四、 自身氧化還原反應	26
五、 常見氧化劑、還原劑與氧化還原反應	27
六、 氧化還原滴定 (Oxidation-reduction titration)	28
(一) 過錳酸根滴定亞鐵離子	28
(二) 碘滴定	28
七、 標準 (電極/還原) 電位 (Standard (electrode/reduction) potential)	29
(一) 標準還原電位表	29
八、 自由能—氧化態圖 (Free energy-oxidation state diagram) /弗洛斯特圖 (Frost diagram)	30
九、 氧化還原電位 (Redox potential, Oxidation/reduction potential, ORP)	31
(一) 能斯特方程式 (Nernst equation)	31
(二) Electron activity	31
(三) 氧化還原反應之電動勢	31
十、 電極	32
十一、 氧化還原電池 (Redox cell) /電化電池 (Electrochemical cell)	32
(一) 氧化還原電池	32
(二) 一次與二次電池	33
(三) 燃料電池	33

(四) 碳鋅電池/乾電池/鋅錳電池/勒克朗杜電池 (Leclanché cell)	33
(五) 鹼性電池/鹼性乾電池	34
(六) 鉛蓄電池/鉛酸電池 (Lead-acid battery)	34
(七) 一次鋰電池	34
(八) 鋰離子電池 (Lithium-ion Battery) 與鋰聚合物電池 (Lithium Polymer Battery, Li-Po)	35
十二、 電解 (Electrolytic)	35
(一) 電解通式	35
(二) 法拉第電解定律 (Faraday's laws of electrolysis)	35
(三) 電解水	36
(四) 鹼氯工業電解濃食鹽水	36
(五) 當氏法 (Downs process) 電解熔融態氯化鈉	36
(六) 拜耳法 (Bayer process) 純化鋁礬土產氧化鋁	36
(七) 霍爾-埃魯法 (Hall-Héroult process) 電解熔融態氧化鋁	37
(八) 銅的電解精煉 (Electrorefining)	37
(九) 電鍍 (Electroplating)	37
(十) 鐵的鏽蝕	37
(十一) 金屬的防蝕	37
十三、 無電電鍍 (Electroless plating)	38
(一) 銀鏡反應 (Silver mirror reaction)	38
(二) 以次磷酸鈉為還原劑無電鍍鎳	38

第一章 溶液 (Solution)、酸鹼 (Acids and Bases) 與電化學 (Electrochemistry)

第一節 物質的分類

- 物質 (Substance)：指靜止質量不為零的東西。
- 純物質 (Pure substance) /化學物質 (Chemical substance)：具有一定的組成和性質的物質。各元素組成的純物質只要各組分元素比例固定且每個該物質的最小單位均相同即可，不一定要由化學鍵連結所有組分元素。
- 混合物 (Mixture)：不是純物質的物質。可以藉由物理方法分離出不同的純物質。
- 均/勻相物質 (Homogeneous substance)：呈現單一相的物質。
- 非均/勻相物質 (Heterogeneous substance)：不是均相物質的物質。如玻璃（玻璃是非晶態固體）。
- 元素 (Element)：由相同的原子組成的純物質。如銅（紅銅）、鉑（白金）、金（24K 金）。
- 化合物 (Compound)：不是元素的純物質。可以藉由化學方法分離出不同的元素。
- 溶液 (Solution)：勻相混合物。如碘酒（碘溶於乙醇）、18K 金（金銅合金，金占 0.75）、鹽酸 (HCl (aq))、黃銅（銅鋅合金）、白金（銅鎳合金）、青銅（銅錫合金）、濃硫酸、濃硝酸、酒（乙醇等溶於水）、工業酒精（少量物質溶於甲醇）。

第二節 溶液

一、組成

- 溶劑：液態者優先作為溶劑，有多種液態者水優先作為溶劑，無水者以含量最多之液態者作為溶劑，無液態者以含量最多者作為溶劑。水溶液記作溶質 (aq)、酒精溶液記作溶質 (alc)。
- 溶質：溶液中除了溶劑以外的組分。

二、 依狀態分類

溶劑狀態 \ 溶質狀態	氣態	液態	固態
氣態	空氣	空氣中的水氣	碘溶於氨
液態	汽水	酒精水溶液	糖水
固態	氫氣溶於 Pd、Pt	鈉汞齊	青銅

三、 依溶質顆粒大小分類

屬性	真溶液	膠體溶液	懸浮液
粒子直徑	$< 10^{-9} \text{ m}$	$10^{-9} \sim 10^{-6} \text{ m}$	$\geq 10^{-6} \text{ m}$
粒子約含原子個數	$< 10^3$	$10^3 \sim 10^9$	$\geq 10^9$
顯微鏡可觀察到粒子	否	是	是
均勻性	一相	二相但均勻	二相且不均勻
安定性/不沉澱性	是	是	否
可離心分離溶質與溶劑	否	是	是
濾紙穿透性	可	可	不可
羊皮紙穿透性	可	不可	不可
布朗運動	無	有	無
分散光線	否	是，廷得耳效應 (Tyndall effect)：光線入射可觀察到光亮的通路，因膠體粒子散射光線	是
拉午耳定律	理想溶液是	否	否
凝固點下降依數性質	稀薄溶液是	否	否
沸點上升依數性質	非揮發性稀薄溶液是	否	否
滲透壓依數性值	是	是	否
舉例	NaCl(aq)、CuSO ₄ (aq)	雲霧、煙、豆漿、牛奶、醬油、紅茶、油漆、墨水、指甲油、奶油泡沫、刮鬍泡沫、發泡保麗龍、有色寶石	霾

膠體溶液，溶質又稱分散相或分散質；溶劑又稱連續相、分散媒或分散介質；溶液又稱分散系，氣態者又稱氣溶膠，液態者又稱液膠或溶膠，固態者又稱凝膠或膠凝體。膠體粒子可吸附離子或極性粒子而帶電，因此互相排斥而不沉澱。溶液中電解質電荷數較大者易吸引帶異性電的膠體粒子，而聚集與沉澱，如鹹豆漿。

四、 濃度

- 重量百分濃度 C% 或 P% 或 W%：每 100 克溶液中所含溶質克數。

- 體積百分濃度 $V\%$ ：每 100 毫升溶液中所含溶質毫升數。
- 百萬分濃度或百萬分點 ppm 或 C_{ppm} ：每 10^6 克（或毫升）溶液中所含溶質克數。
- 十億分濃度或十億分點 pbm 或 C_{pbm} ：每 10^9 克（或毫升）溶液中所含溶質克數。
- 體積莫耳濃度 C_M 或 M ：每公升溶液中所含溶質莫耳數。
- 質量莫耳濃度 C_m 或 m 或 b ：每公斤溶劑中溶解的溶質莫耳數。
- 莫耳分率 X ：混合物中某一組分元素莫耳數占總莫耳數的比例。
- 當量濃度（Equivalent Concentration）/規定濃度（Normality） C_N ：每公升溶液中所含溶質當量，1 當量指欲產生 1M 產物，所需要的特定反應物質量。如酸鹼中和反應中平均解離 k 元的酸或鹼的當量為其質量除以分子量乘以 k ；氧化還原反應中價數平均改變 k 的反應物的當量為其質量除以分子量乘以 k 。

五、 溶解度 (Solubility)

- 溶解度：指定溫壓下，定量溶劑所能溶解溶質而使沉澱速率不大於溶解速率的最大量。一般用每 100 克（或其他度量）水（或其他溶劑）中可溶解且溶液穩定的最大溶質克數表示。
- 飽和溶液：濃度等於溶解度的溶液。處於沉澱（結晶）速率與溶解速率相同的動態平衡。
- 過飽和溶液：濃度大於溶解度的溶液。加入物質、改變溫度、振盪或攪拌等可能使結晶，加入同型晶種使其結晶效果佳。製備方法可以先將溶液調整至溶解度較高之溫度並加入溶質使溶解，而後再調整溫度使濃度大於溶解度，過程應避免搖晃或攪拌。常用於製作過飽和溶液的溶質如醋酸鈉。
- 不飽和溶液：濃度小於溶解度的溶液。加入溶質可再溶解。

六、 依數性質

(一) 詞彙釋義

- 莫耳數 n 。
- 蒸氣壓 P 。
- 絕對溫度 T 。
- 氣體常數 R 。
- 凡特荷夫因子（van 't Hoff factor） i ：每莫耳溶質平均實際溶解出的粒子莫耳數。
- 飽和蒸氣壓 P° ：孤立系統氣相與凝相平衡時的蒸氣壓。
- 滲透壓（Osmotic pressure） π ：兩側分別裝溶劑與溶液，中間以可透溶劑、不透溶質的半透膜相隔的 U 型管中，欲防止溶劑經半透膜流入溶液所需施加到溶液上的最小壓力。
- 凝固點下降量 ΔT_f ：溶劑凝固點減去溶液凝固點。

- 凝固點下降常數 K_f ：依溶劑種類而定。
- 沸點上升量 ΔT_b ：溶液沸點減去溶劑沸點。
- 沸點上升常數 K_b ：依溶劑種類而定。

(二) 拉午耳定律 (Raoult's law)

k 種物質 A_1, A_2, \dots, A_k 混合之溶液，蒸氣壓為：

$$P = \frac{\sum_{i=1}^k (P_{A_i}^\circ \cdot n_{A_i} \cdot i_{A_i})}{\sum_{i=1}^k (n_{A_i} \cdot i_{A_i})}.$$

(三) 凝固點下降依數性質

對於稀薄溶液：

$$\Delta T_f = K_f \cdot C_m \cdot i.$$

(四) 沸點上升依數性質

對於對於非揮發性溶質稀薄溶液：

$$\Delta T_b = K_b \cdot C_m \cdot i.$$

(五) 滲透壓依數性質

$$\pi = i \cdot C_M \cdot R \cdot T.$$

七、 溶解熱

(一) 吸熱反應

- 多數固體溶於液體，如 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- 無水硫酸鈉在 32.4°C 以下溶於水
- $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \longrightarrow \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{NH}_3(\text{aq}) + 8\text{H}_2\text{O}$
- 電解

(二) 放熱反應

- 氣體溶於液體
- 部分硫酸鹽溶於水
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CaSO_4 、 MnSO_4 、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶於水
- 無水硫酸鈉在 32.4°C 以上溶於水

(三) 溶解度曲線 (Solubility curve)

溶解度對溫度的曲線中，吸熱溶解的曲線斜率為正（溫度上升時溶解度增加），而放熱溶解的曲線斜率為負（溫度上升時溶解度減少）。測量時常用降溫以便觀察。

八、 體積加成性

溶液的體積加成性指的是在混合不同濃度或不同成分的溶液時，混合後的總體積是否等於各個溶液體積的簡單相加。由於分子間的相互作用（如氫鍵等），混合溶液常不具有體積加成性。例如，將等量的乙醇和水混合時，混合後的體積會少於單獨乙醇和水的體積總和。通常較接近的物質，如甲苯與苯，混合後較接近體積加成。

九、 滴定 (Titration)

滴定是一種定量化學分析方法，用於確定溶液中已知化學物質的未知濃度。逐滴加入滴定試劑，即已知成分和濃度的標準溶液，到待測溶液中，直到達到化學反應的滴定終點。

- 當量：當量 = 試劑式量 / 單位反應所需該試劑提供的反應物的粒子數。
- 當量數：當量數 = 質量 / 當量
- 當量濃度：當量濃度 = 當量數 / 溶液公升數
- 當量點 (Equivalent point)：滴定試劑與待測試劑當量數相等之時點。
- 半當量點 (Half-equivalence point)：加入之滴定液體積為當量點時之一半之時點。
- 滴定終點 (Titration end point)：指變色或其他可測事件的發生，作為滴定的結束。

實驗流程：

1. 潤洗：以滴定液潤洗滴定管。
2. 標定（如需）：標定標準溶液之濃度。因許多物質經久置其濃度及品質易改變，如氫氧化鈉會潮解及與二氧化碳反應。
3. 滴定：取精確體積之待測液置於錐形瓶中，並加入指示劑（如需），再以標準液為滴定液 (Titrant) 滴定待測液，攪拌均勻直到達到滴定終點，紀錄所耗體積，以得待測液濃度。

第三節 離子、沉澱與顏色表

一、 離子表

以下離子表之電荷數含氧化數者。

- +4: Pb^{4+} .
- +3: Al^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Fe^{3+} , Au^{3+} , Sc^{3+} .
- +2: IIA^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , FeSCN^{2+} , O of OF_2 .

- +1: IA^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Cu^+ , Hg_2^{2+} , O of O_2F_2 .
- $+\frac{1}{2}$: O of O_2F .
- $-\frac{1}{2}$: O of 超氧化物如 NaO_2 .
- -1: 7A^- , NO_3^- , NO_2^- , 硫氰根 SCN^- , 異硫氰根 SCN^- , CN^- , N_3^- , H_2PO_2^- , H_2PO_3^- , H_2PO_4^- , 過猛酸根 MnO_4^- , 過氯酸根 ClO_4^- , 氯酸根 ClO_3^- , 亞氯酸根 ClO_2^- , 次氯酸根 ClO^- , HCO_3^- , OH^- , CH_3COO^- , 硬脂酸/十八烷酸 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^-$, O of 過氧化物如 H_2O_2 , H of 金屬氫化物如 CaH_2 .
- -2: O^{2-} , S^{2-} , HPO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , 錳酸根 MnO_4^{2-} , 亞硫酸根 SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , 過一硫酸根 SO_5^{2-} , 硫代硫酸根 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 連二亞硫酸根 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, 焦亞/偏二亞硫酸根 $\text{O}_3\text{S}_2\text{O}_2^{2-}$, 連二硫酸根 $\text{O}_3\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 焦硫酸根 $\text{O}_3\text{SOSO}_3^-$, 過二硫酸根 $\text{O}_3\text{SOOSO}_3^{2-}$, 連 x 硫酸根 $\text{O}_3\text{SS}_x\text{SO}_3^{2-}$, 鉻酸根 CrO_4^{2-} , 二鉻酸根 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CO_3^{2-} , 草酸根 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.
- -3: P^{3-} , N^{3-} , BO_3^{3-} , PO_4^{3-} .

二、 溶解度詞彙與符號

- S: 可溶 (含易溶)。可溶指 $>10^{-1}\text{M}$ 或 $>1\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$ 。易溶指 $>10^{-1}\text{M}$ 或 $>10\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$ 。
- T: 微溶。指 $10^{-4} \sim 10^{-1}\text{M}$ 或 $0.01\text{g} \sim 1\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$ ，有時亦視為可溶。
- U: 難溶/不溶/沉澱。指 $<10^{-4}\text{M}$ 或 $<0.01\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$ 。
- A: 酸中可溶 (發生反應)。
- B: 兩性物質：可溶於強酸與強鹼，不可溶於弱酸與弱鹼。在酸中取代氫而產生氫氣。在鹼中與較該兩性物質氧化數多一個氫氧根 (除原有之氫氧根外，來自水) 產生負一價可溶性錯離子，並釋出氫氣。
- S, T, U 指中性時。
- All, Others 僅限於金屬、銨根與酸根離子形成的鹽類。
- X: 鹵素。

三、 沉澱表/溶解度表

- F^- : S: IA^+ , NH_4^+ , Be^{2+} , Ti^+ , Ag^+ . U: Others.
- Cl^- , Br^- , I^- : U: Hg_2^{2+} , Cu^+ , Pb^{2+} , Ag^+ , Ti^+ . S: Others.
- NO_3^- , ClO_4^- : S: All.
- CH_3COO^- : T: Ag^+ . S: Others.
- SO_4^{2-} : U: Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} . T: Hg_2^{2+} , Ca^{2+} . S: Others.

- CrO_4^{2-} : U: Hg_2^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ . T: Ca^{2+} . S: Others. A: All ($2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$).
- CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} : S: IA^+ , NH_4^+ . U: Others. A: All ($\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{HPO}_4^{2-}$).
- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$: S: IA^+ , NH_4^+ , Be^{2+} . T: Mg^{2+} . U: Others. A: All ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{HC}_2\text{O}_4^-$).
- OH^- : S: IA^+ , NH_4^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} . T: Ca^{2+} . B: Sn^{2+} , Be^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} . U: Others. A: All ($\text{OH}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$).
- S^{2-} : S: IA^+ , NH_4^+ , IIA^{2+} . U: Others. A: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} ($\text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{S}$).
- 少量氨水中與 OH^- 沉澱，過量氨水中形成可溶性錯離子，其中電荷數同原離子，氨數為電荷數二倍: Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} .
- $\text{NH}_3(\text{aq})$: S: AgCl . T: AgBr . U: AgI . (溶解時 $\text{Ag} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$).
- CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: S: AgCl , AgBr , AgI (溶解時 $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$). 前者可以 Fe^{3+} 為指示劑、 SCN^- 為滴定試劑滴定 Ag^+ ，生成 AgSCN 沉澱，滴定終點 FeSCN^{2+} 呈血紅色。
- PbCl_2 溶於熱水、強鹼金屬氫氧化物溶液、強鹽酸。
- 硫酸鹽類、 AgX 、 Hg_2X_2 不溶於酸中。
- 金屬氫氧化物易溶於酸，生成金屬陽離子與水。
- 苯胺 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 分子量大、極性小，難溶於水，加入鹽酸形成氯化苯胺 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$ 對水溶解度增加。
- 草酸除鏽： $6\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq}) + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) \longrightarrow 2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}(\text{aq}) + 6\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- 不溶於水的金屬氧化物： CuO , FeO .
- 不溶於水的非金屬氧化物： CO , NO .

四、 溶液釋出氣體

- NH_3 : NH_3
- H_2SO_3 : SO_2 (無色、臭、有毒) + H_2O
- H_2NO_3 (照光、加熱): NO_2 (紅棕色、臭、有毒) + H_2O
- H_2CO_3 : $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ，微溶
- H_2S : H_2S (無色、臭、有毒)

五、離子色

- Cu^{2+} : 藍.
- Cr^{3+} : 綠.
- CrO_4^{2-} : 黃.
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: 橘紅.
- Fe^{2+} : 淺綠.
- Fe^{3+} : 淺黃棕.
- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$: 淡黃.
- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$: 紅.
- FeSCN^{2+} : 血紅.
- $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$: 綠.
- Mn^{2+} : 粉紅.
- MnO_4^- : 深紫.
- MnO_4^{2-} : 墨綠.
- Co^{2+} : 粉紅.
- CoCl_4^{2-} : 藍.
- $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$: 藍.
- Ni^{2+} : 綠.
- $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$: 深藍.
- Hg^{2+} : 無.
- Zn^{2+} : 無.
- Ag^+ : 無.
- $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$: 無.
- X^- : 無.

六、 固體色

有特別列出者依之，其餘銅離子高於陰離子高於其他陽離子。

- 白：氯化物、硫酸鹽、碳酸鹽、草酸鹽、氫氧化物、ZnS, 無水CuSO₄、PbSO₄.
- 淡黃：溴化物。
- 黃：鉻酸鹽、碘化物、As₂S₃、Bi₂S₃、含Pb²⁺者。
- 黃褐：CdS。
- 粉紅：MnS、CoCl₂•6H₂O、Co(OH)₂。
- 磚紅：Ag₂CrO₄。
- 紅：Sb₂S₃。
- 紅褐：Fe(OH)₃。
- 黑：硫化物、Co(OH)₃、PbO₂。
- 藍：無水CoCl₂、含Cu²⁺者。
- 綠：Cr(OH)₃、Ni(OH)₂。
- 白綠：Fe(OH)₂。
- 褐：MnO₂。

第四節 酸鹼

一、 酸鹼學說

(一) 拉瓦節 (Antoine Lavoisier)

氧是酸中不可或缺的元素。

(二) 戴維 (Humphry Davy)

氫是酸中不可或缺的元素。

(三) 李比希 (Justus von Liebig)

只有物質中的氫容易被金屬置換的含氫化合物才是酸性化合物。

(四) 阿瑞尼斯 (Svante Arrhenius) 的酸鹼電離論/電離說/阿瑞尼斯酸鹼學說 (Arrhenius acid-base theory)

凡是在水中解離出 H⁺ 的化合物為阿瑞尼斯酸，凡是在水中解離出 OH⁻ 的化合物為阿瑞尼斯鹼，酸鹼中和為酸 + 鹼 → 鹽 + 水，僅適用於水溶液。酸解離常數愈大酸性愈強，鹼解離常數愈大鹼性愈強。

(五) 布倫斯惕 (Johannes Nicolaus Brønsted) 與洛瑞 (Thomas Martin Lowry) 的酸鹼質子理論/布倫斯惕-洛瑞酸鹼理論/布-洛酸鹼學說 (Brønsted-Lowry acid-base theory) /質子說/共軛酸鹼對學說

凡是可以釋放質子的分子或離子 (質子予體) 為布-洛酸, 凡是能接受質子的分子或離子 (質子受體) 為布-洛鹼, 酸鹼中和為質子轉移, 不限於水溶液。釋出質子之能力愈大酸性愈強, 接受質子之能力愈大鹼性愈強。

(六) 路易斯 (Gilbert N. Lewis) 的路易斯酸鹼理論 (Lewis acid-base theory)

凡是具有空軌道且軌道能夠接受來自路易斯鹼的電子對以形成路易斯加合物 (Lewis adduct) 的物質為路易斯酸, 凡是具有非鍵結的全滿軌道且該軌道能夠配位給路易斯酸電子對以形成路易斯加合物的物質為路易斯鹼, 酸鹼中和即配位共價鍵之形成, 不限於水溶液亦不限於質子之轉移。

二、 酸通性

水中解離、具酸味、可與碳酸、碳酸氫鹽類反應生成二氧化碳、可與亞硫酸、硫酸氫鹽反應生成二氧化硫、可與活性大於氫的金屬產生氫氣、可與鹼中和。

三、 鹼通性

水中解離、具澀味、具滑膩感、可與酸中和。

四、 酸的命名

- 有機酸：以天干表碳數，數字表羧基數，後綴酸。
- 非含氧酸：氣相稱某化氫者，水溶液稱氫某酸。
- 含氧酸：
 - 中心原子符合其價電子數者或最為人熟知者稱某酸，硝酸、氰酸例外。
 - 中心原子氧化數較某酸高者稱過某酸、氧化數較某酸低者稱亞某酸、氧化數較亞某酸低者稱次某酸，某為主族元素者通常氧化數差二，過錳酸差一。

五、 鹼的命名

- 有機鹼：以天干表碳數，數字表胺基數，後綴胺。
- NH_3 氨。
- 含氫氧鹼：
 - 金屬符合其價電子數者或最為人熟知者稱氫氧化某。
 - 氫氧化某離子稱氫氧化某，如氫氧化亞鐵，或附其羅馬數字價數於金屬名稱後，如氫氧化鐵 (II)。

六、 酸鹼的分類

- 可解離出 n 個 H^+ 者稱 n 元（或質子）酸， $n = 1$ 者稱單元酸/單質子酸， $n > 1$ 者稱多元酸/多質子酸。
- 可解離出 n 個 OH^- 或接收 n 個質子者稱 n 元鹼， $n = 1$ 者稱單元鹼， $n > 1$ 者稱多元鹼。

七、 水合氫離子 (Hydronium)

水合氫離子 H_3O^+ ，也稱銍 jing4 離子，指氫正離子與水分子配位結合而生成的正離子，或簡寫為 H^+ 。

八、 布-洛酸鹼

(一) 共軛酸鹼對

- 某之共軛鹼 (Conjugate base) 為某失去質子所形成之物。
- 某之共軛酸 (Conjugate acid) 為某獲得質子所形成之物。
- 某與某之共軛鹼為共軛酸鹼對，某之共軛酸與某為共軛酸鹼對。
- 凡有可解離氫之物種，如有氫鍵者與阿氏酸，均可為共軛酸。
- 凡可獲得質子之物種，如陰離子與具有孤對電子之極性分子，均可為共軛鹼。
- 一共軛酸鹼對之共軛酸愈酸，之共軛鹼愈不鹼，反之亦然。

(二) 兩性 (Amphoteric) 物質

兩性物質指可作為布-洛酸亦可作為布-洛鹼之物質，其結構含有可解離之氫與可與質子結合之孤電子對。

中性時沉澱、強酸中形成水與金屬陽離子、強鹼中得一氫氧根形成可溶性錯離子者如： $Cr(OH)_3$ 、 $Zn(OH)_2$ 、 $Sn(OH)_2$ 、 $Al(OH)_3$ 、 $Ga(OH)_3$ 、 $Pb(OH)_2$ 、 $Be(OH)_2$ 。該等金屬，加於強酸生氫氣，加於強鹼亦生氫氣。

中性時可溶、強酸中得一質子、強鹼中失一質子者如： H_2O 、 HSO_4^- 、 HCO_3^- 、 HS^- 。

九、 強弱電解質特性

- 假設均未解離時之體積莫耳濃度 C_0 大於解離常數 K_h 的一千倍，即解離度 α 小於約百分之三時，常近似為 $\alpha^2 = C_0 K_h$ 。
- 強酸常近似為 $[H^+] = [HA^-]$ ，強鹼常近似為 $[OH^-] = [B^+]$ 。
- 弱電解質解離率-解離常數關係：弱電解質的解離常數愈大，同溫同濃度之解離率愈大。
- 同溫度，給定強電解質解離量-濃度曲線為線性。
- 同溫度，給定弱電解質，濃度愈大解離度愈小，解離度 α -濃度 C 曲線為：

$$\alpha = \frac{\sqrt{k^2 + 4kC} - k}{2C}$$

- 同溫度，給定弱電解質解離量 M -濃度 C 曲線為：

$$M = \frac{\sqrt{k^2 + 4kC} - k}{2}$$

- 溶液導電度約正比於解離量。
- 具相同離子之弱電解質同在，解離度均較單獨存在時低。

十、 酸鹼強弱

(一) 定義

- 阿瑞尼斯酸鹼理論以解離度的大小來定義酸鹼強弱，而布—洛酸鹼理論以提供與接受質子的能力大小來比較酸鹼強弱。由於在水溶液系統中解離度愈大者反應時供或受質子的能力就愈大，因此兩理論得到的酸鹼強度是一致的。
- 含氧酸一般非氫氧原子之氧化數愈大酸性愈強，但亞磷酸 > 磷酸 > 次磷酸為例外。
- 單一物種之酸鹼與強度依阿氏定義判定，化學反應中或不同物種比較依布-洛定義判定。
- 強酸：每莫耳解離質子莫耳數大於等於一。包含 HClO_4 、 HI 、 HBr 、 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 。
- 強鹼：每莫耳解離氫氧根或吸收質子莫耳數大於等於一。包含除了鋰外的鹼金屬的氫氧化物、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 。
- 弱酸：非強酸的酸。環境愈鹼，解離度愈高。如 CH_3COOH 、 H_2CO_3 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 HF （因鍵能大故不易解離）、 HClO 、 H_3PO_4 、 H_2S 、 H_2SO_3 、 HNO_2 、 HCN 。
- 弱鹼：非強鹼的鹼。環境愈酸，解離度愈高。如 NH_3 、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

(二) 酸強度 (Acid strength) 排名

表一（鹵素排名因鍵長， $\text{H}_2\text{S} < \text{HF}$ 與 $\text{H}_2\text{CO}_3 < \text{H}_2\text{SO}_3$ 因電負度， $\text{H}_2\text{SO}_3 < \text{H}_2\text{SO}_4$ 因氧拉電子）：

1. HClO_4
2. HI
3. HBr
4. HCl
5. H_2SO_4
6. HNO_3
7. H_3O^+
8. H_2SO_3
9. HSO_4^-

10. H_3PO_4
11. HF
12. HNO_2
13. CH_3COOH
14. H_2CO_3
15. H_2S
16. H_2PO_4^-
17. NH_4^+
18. HCN
19. HCO_3^-
20. HPO_4^{2-}
21. HS^-
22. H_2O

表二（因氧拉電子）：

1. HClO_4 過氯酸
2. HClO_3 氯酸
3. HClO_2 亞氯酸
4. HOCl 次氯酸

表三（特例）：

1. H_3PO_2
2. H_3PO_3
3. H_3PO_4

(三) 鹼強度 (Base strength) 排名

1. OH^-
2. S^{2-}
3. PO_4^{3-}
4. CO_3^{2-}
5. CN^-

6. NH_3
7. HPO_4^{2-}
8. HS^-
9. HCO_3^-
10. CH_3COO^-
11. NO_2^-
12. F^-
13. H_2PO_4^-
14. SO_4^{2-}
15. HSO_3^-
16. H_2O
17. NO_3^-
18. HSO_4^-
19. Cl^-
20. Br^-
21. I^-
22. ClO_4^-

十一、 解離常數

(一) 酸解離常數

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

是一種解離平衡常數。

(二) 多元酸解離常數

$$K_{an} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{n-}]}{[\text{HA}^{(n-1)-}]}$$

是一種解離平衡常數。

(三) 常見酸之酸解離常數

- HClO_4 、 HI 、 HBr 、 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 ：極大
- H_2SO_3 ： 1.5×10^{-2}
- HSO_4^- ： 1.2×10^{-2}
- HClO_2 ： 1.2×10^{-2}
- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ： 5.4×10^{-2}
- H_3PO_4 ： 7.5×10^{-3}
- HNO_2 ： 7.1×10^{-4}
- HF ： 6.8×10^{-4}
- H_3AsO_4 ： 2.5×10^{-4}
- HCOOH ： 1.8×10^{-4}
- $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ 乳酸： 1.4×10^{-4}
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 苯甲酸： 6.4×10^{-5}
- HC_2O_4^- ： 5.3×10^{-5}
- CH_3COOH ： 1.8×10^{-5}
- H_2CO_3 ： 4.3×10^{-7}
- HSO_3^- ： 1.0×10^{-7}
- H_2S ： 1.0×10^{-7}
- H_2PO_4^- ： 6.2×10^{-8}
- H_2AsO_4^- ： 5.6×10^{-8}
- HOCl ： 3.5×10^{-8}
- HCN ： 6.2×10^{-10}
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ： 1.6×10^{-10}
- HCO_3^- ： 5.6×10^{-11}
- HPO_4^- ： 4.8×10^{-13}
- HAsO_4^- ： 3.0×10^{-13}
- HS^- ： 1.2×10^{-14}

(四) 鹼解離常數

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

或

$$K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$$

是一種解離平衡常數。

(五) 多元鹼解離常數

$$K_{bn} = \frac{[\text{BH}^{n+}][\text{OH}^-]}{[\text{B}^{(n-1)+}]}$$

或

$$K_{bn} = \frac{[\text{B}^{n+}][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}^{(n-1)+}]}$$

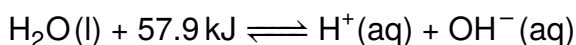
是一種解離平衡常數。

(六) 常見酸之鹼解離常數

- NH_3 : 1.8×10^{-5}
- CH_3NH_2 甲胺 : 4.4×10^{-4}
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 乙胺 : 5.6×10^{-4}
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 苯胺 : 3.8×10^{-10}

十二、 水的離子積 (Ion product of water)

(一) 水的解離反應



(二) 水的離子積

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

因 H_2O 可視為不變， K_w 即 H_2O 的 K_h 。僅受溫度影響，與溫度正相關， 0°C 時 $K_w = 1.3 \times 10^{-15}$ 、 25°C 時 $K_w = 1 \times 10^{-14}$ 、 60°C 時 $K_w = 1 \times 10^{-13}$ 。

(三) pH 值、pOH 值、 $\text{p}K_w$ 值

索任生發明，p 代表 $-\log$ 。

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

$$\text{p}K_w = -\log K_w = \text{pH} + \text{pOH}$$

(四) 酸度

$$AG = \log \left(\frac{[H^+]}{[OH^-]} \right) = pOH - pH$$

(五) 共軛酸鹼對之解離常數關係

一共軛酸鹼對之共軛酸之酸解離常數與共軛鹼之鹼解離常數之積等於 K_w 。

(六) 阿瑞尼斯酸鹼

- 酸性：pH < pOH，AG > 1
- 中性：pH = pOH，AG = 1
- 鹼性：pH > pOH，AG < 1

十三、 鹽類的分類與命名

單鹽：酸鹼中和時，酸的氫離子被其他陽離子取代或鹼的氫氧離子被其他陰離子取代，依其取代程度，可將單鹽分為正鹽、酸式鹽與鹼式鹽。

(一) 正鹽

酸中可游離的氫離子全部被金屬離子或銨離子取代。非含氧酸形成者稱某化某，含氧酸形成者稱某酸某。

(二) 酸式鹽

其中還有可解離的氫離子，由多質子酸與鹼反應產生。如 NaHCO_3 碳酸氫鈉或酸式碳酸鈉、 NaHSO_3 硫酸氫鈉或酸式硫酸鈉、 Na_2HPO_4 磷酸氫二鈉、 NaH_2PO_4 磷酸二氫鈉。

(三) 鹼式鹽

其中還有可解離的氫氧離子，由多元鹼與酸反應產生。如 Ca(OH)Cl 氯化氫氧鈣或鹼式氯化鈣、 $\text{Cu(OH)(CH}_3\text{COO)}$ 醋酸氫氧銅 (II) 或鹼式醋酸銅、 $\text{Bi(OH)(NO}_3)_2$ 硝酸氫氧鉍、 $\text{Bi(OH)}_2\text{NO}_3$ 硝酸二氫氧鉍。

(四) 複鹽

組成的陰或陽離子不只一種（不計氫、氫氧），通常由不同種鹽類混合後再結晶形成。復溶於水可解離出其成分離子。如 $\text{KAl(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O(s)}$ 十二水合硫酸鋁鉀或明礬、 MgNH_4PO_4 硫酸銨鎂、 $\text{Fe(NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 硫酸銨亞鐵。

(五) 錯鹽

含有錯離子的鹽類，屬於配位化合物，某些錯鹽與複鹽類似，其組成陽離子（通常為過渡金屬）或陰離子不只一種，但錯鹽溶於水會解離出錯離子。如 $\text{K}_4(\text{Fe(CN)}_6)(\text{s})$ 黃血鹽或亞鐵氰化鉀溶於水解離出 $4\text{K}^+ + (\text{Fe(CN)}_6)^{4-}$ 鉀離子與亞鐵氰錯離子、 $(\text{Ag(NH}_3)_2)\text{Cl}$ 氯化二氨銀溶於水解離出銀氨錯離子與氯離子、 Na_3AlF_6 六氟鋁酸鈉溶於水解離出六氟鋁酸錯離子與鈉離子。

十四、鹽類水溶液的酸鹼性

(一) 正鹽

- 若陽離子會水解 (Hydrolysis) 或解離產生質子，其 K_a 為 K_w 除以原該鹼之 K_b ，如 NH_4^+ 之 K_a 為 K_w 除以 NH_3 之 K_b 。
- 若陰離子會水解或解離產生氫氧離子，其 K_b 為 K_w 除以原該酸之 K_a ，如 F^- 之 K_b 為 K_w 除以 HF 之 K_a 。
- 若陽離子的 K_a 大於陰離子的 K_b ，即陰離子之原酸之 K_a 大於陽離子之原鹼之 K_b ，或陰離子不產生氫氧離子但陽離子產生質子，水溶液為酸性，每莫耳的 $[\text{H}^+]$ 為陽離子（有多個應同計）的 K_a 減去陰離子（有多個應同計）的 K_b 。
- 若陽離子的 K_a 小於陰離子的 K_b ，即陰離子之原酸之 K_a 小於陽離子之原鹼之 K_b ，或陽離子不產生質子但陰離子產生氫氧離子，水溶液為鹼性，每莫耳的 $[\text{OH}^-]$ 為陰離子（有多個應同計）的 K_b 減去陽離子（有多個應同計）的 K_a 。
- 若陽離子的 K_a 等於陰離子的 K_b ，即陰離子之原酸之 K_a 等於陽離子之原鹼之 K_b ，或陽離子不產生質子且陰離子不產生氫氧離子，水溶液為中性。

(二) 酸式鹽

- 陽離子同正鹽。
- 陰離子之等效 K_b 等於 $\sum_{i=1}^m \prod_{j=1}^i K_{bi} - \sum_{i=1}^n K_{ai}$ ，其中 m 為原（無法為共軛鹼的）共軛酸要變成該陰離子所需解離的質子數， n 為該陰離子之可解離氫離子數， K_{bi} 等於 K_w 除以 $K_{a(m-i+1)}$ ， K_{ai} 等於原共軛酸之 K_{ai+m} 。
- 酸鹼判斷同正鹽，惟陰離子之 K_b 為其等效 K_b 。
- 如 NaHSO_3 ， Na^+ 不水解， HSO_3^- 之 K_b 即 K_w 除以 H_2SO_3 之 K_{a1} ， K_a 即 H_2SO_3 之 K_{a2} ，因 $K_a > K_b$ 故呈酸性。
- 如 NaHCO_3 ， Na^+ 不水解， HCO_3^- 之 K_b 即 K_w 除以 H_2CO_3 之 K_{a1} ， K_a 即 H_2CO_3 之 K_{a2} ，因 $K_a < K_b$ 故呈鹼性。

(三) 鹼式鹽

酸式鹽之相反。

(四) 複鹽

各陽離子有（等效） K_a 者相加，各陰離子有（等效） K_b 者相加，餘同單鹽。

(五) 錯鹽

錯離子亦有解離常數，故逕用之，法同複鹽。

(六) 常見離子的酸鹼性

	陽離子	陰離子
不水解	Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺	ClO ₄ ⁻ , ClO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , BrO ₄ ⁻ , BrO ₃ ⁻ , Br ⁻ , IO ₄ ⁻ , IO ₃ ⁻ , I ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻
產生質子	NH ₄ ⁺ , Sn ²⁺ , Be ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , Cr ³⁺ , Al ³⁺ , Ga ³⁺ , Mg ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺	略（可為共軛酸亦可為共軛鹼者）
產生氫氧離子		略（弱酸）

十五、 緩衝溶液 (Buffer solution)

由一對共軛酸鹼對同時存在組成，原理為弱酸鹼因同離子效應在不同酸鹼下解離的不同，只要外加質子莫耳數小於共軛鹼莫耳數、外加受質子莫耳數小於共軛酸莫耳數，酸鹼性即不會大幅改變。

(一) 酸型緩衝溶液

弱酸及其共軛鹼 (HA + A⁻)

- 弱酸 + 弱酸鹽：如CH₃COOH + CH₃COONa
- 過量弱酸 + 強鹼：如過量CH₃COOH + NaOH
- 過量弱酸鹽 + 強酸：如過量CH₃COONa + HCl

(二) 鹼型緩衝溶液

弱鹼及其共軛酸 (BOH + B⁺)

- 弱鹼 + 弱鹼鹽：如NH₃ + NH₄Cl
- 過量弱鹼 + 強酸：如過量NH₃ + HCl
- 過量弱鹼鹽 + 強鹼：如過量NH₄Cl + NaOH

(三) 緩衝能力 (Buffer capacity)

以一升緩衝溶液之 pH 值改變一單位所需加入之強酸或強鹼之量計。

(四) 舉例

配置上通常選用 K_a 等於其 pH 值之弱酸與其鈉鹽等莫耳數混合。

以弱酸 HA 及其鈉鹽 NaA 為例：

$$[H^+] = K_a \times \frac{[HA]}{[A^-]}$$
$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

人類血液為極佳的緩衝溶液。

十六、 酸鹼滴定 (Acid-base titration)

酸鹼中和反應為複分解反應（雙取代反應）。

(一) 中性點

酸鹼中和達中性點指 $[H^+] = [OH^-]$

(二) 莫耳中和熱 (molar heat of neutralization)

酸鹼中和後產生鹽類和一莫耳水所放出的熱。強酸與強鹼中和之莫耳中和熱必為 56.7kJ，若有一者為弱酸或弱鹼，則因解離常數與酸鹼度有關故莫耳中和熱必小於 56.7kJ。若形成沉澱，另更放熱。

(三) 鄰苯二甲酸氫鉀標定鹼液

鄰苯二甲酸氫鉀 (KHP) 為單質子酸式鹽固體，純度高、穩定性佳，不會形成水合物，常以標定鹼性標準溶液。

(四) 酸鹼滴定實驗

標定：

1. 以氫氧化鈉潤洗滴定管一到二次。
2. 精確稱取 KHP 0.2 克，倒入錐形瓶中，加入 50 毫升水，使全溶解，再加入 2-3 滴酚酞，混勻。
3. 利用漏斗將氫氧化鈉溶液緩緩加入滴定管中，讀取並記錄此時滴定管讀數至 0.01 毫升。
4. 錐形瓶置於滴定管尖口下方，一手握住錐形瓶頸，一手操作滴定管活栓，緩慢加入氫氧化鈉於錐形瓶，輕搖。反應式：鄰苯二甲酸氫鉀 + 氫氧化鈉 \longrightarrow 鄰苯二甲酸鈉鉀 + 水。
5. 直到酚酞 30 秒不褪色，紀錄刻度。
6. 重複以上，得濃度，取平均。

滴定：

1. 以分度吸量管取酸 10 毫升注入錐形瓶，再加入 2-3 滴酚酞，混勻。
2. 錐形瓶置於滴定管尖口下方，一手握住錐形瓶頸，一手操作滴定管活栓，緩慢加入氫氧化鈉於錐形瓶，輕搖。
3. 直到酚酞 30 秒不褪色，紀錄刻度。
4. 重複以上，得濃度，取平均。

常以滴定終點近似為當量點。

(五) 強弱酸鹼滴定比較

滴定曲線：

- 強酸與強鹼：起初改變較慢，而後接近中性處改變極快，其中達當量點時為中性，曲線旋轉對稱於當量點。淨反應式（忽略沉澱）： $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。
- 強鹼滴定弱酸：起初改變稍慢，隨弱酸之共軛鹼增加，形成緩衝溶液之現象，改變極慢，而後隨著共軛酸耗盡在接近當量點處改變極快，其中達當量點時為弱鹼。淨反應式：弱酸之共軛酸形式（如 CH_3COOH ）（aq）+ $\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow$ 弱酸根離子（共軛鹼）（如 CH_3COO^- ）（aq）+ $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。
- 強酸滴定弱鹼：起初改變稍慢，隨弱鹼之共軛酸增加，形成緩衝溶液之現象，改變極慢，而後隨著共軛鹼耗盡在接近當量點處改變極快，其中達當量點時為弱酸。淨反應式： $\text{H}^+(\text{aq}) +$ 弱鹼之共軛鹼形式（如 NH_3 ）（aq） \longrightarrow 弱鹼根離子（共軛酸）（如 NH_4^+ ）（aq）+ $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。

令滴定液初當量濃度 C_t 、當量點時已加入體積 V_E ，待測液初當量濃度 C_l 、體積 V_l ，當量點時生成之鹽類（離子或沉澱等）當量濃度（以其式量除單位反應產生該產物之粒子數為當量） C_s ，半當量點時待測液提供之反應物（待測液為酸則為質子，待測液為鹼則為氫氧根離子）當量濃度 R_H ，待測液之解離平衡常數 K_l ，滴定时發生之反應之平衡常數之倒數（即水的解離常數） K_w ，當量點時待測液之共軛酸/鹼之濃度 C_s ，當量點時待測液提供之反應物當量濃度 R_E ：

- 任意滴定：

$$V_E = \frac{C_l V_l}{C_t}$$

- 強酸與強鹼：

$$R_H = \frac{C_l V_l}{2V_l + V_E}$$

$$R_E = \sqrt{K_w}$$

- 強鹼滴定弱酸或強酸滴定弱鹼：

$$R_H = K_l$$

$$C_s = \frac{C_l V_l}{V_l + V_E}$$

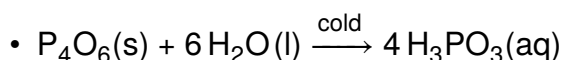
$$\frac{\left(\frac{K_w}{R_E}\right)^2}{C_s} = \frac{K_w}{K_l}$$

$$\frac{K_w}{R_E} = \sqrt{C_s \frac{K_w}{K_l}} = \sqrt{\frac{C_l V_l}{V_l + V_E} \frac{K_w}{K_l}}$$

$$R_E = \sqrt{\frac{K_w K_l}{C_s}} = \sqrt{\frac{V_l + V_E}{C_l V_l} K_w K_l}$$

十七、 常見物質與反應

(一) 溶於水為酸反應



- $\text{P}_4\text{O}_6(\text{s}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \xrightarrow{\text{hot}} 3 \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) + \text{PH}_3(\text{g})$
- $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{s}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 4 \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$
- $3 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2 \text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{NO}(\text{g})$
- $\text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$
- $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$

(二) 溶於水為鹼反應

- $\text{NaH}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{NaOH}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$
- $\text{Na}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2 \text{NaOH}(\text{aq})$

(三) 其他

- 18M 硫酸水溶液重量百分濃度 98% 密度 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ ，純硫酸密度 $1.84\text{g}/\text{cm}^3$ 。
- 濃硝酸加銅： $\text{Cu} + 4 \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NO}_2$
- 稀硝酸加銅： $3 \text{Cu} + 8 \text{HNO}_3 \longrightarrow 3 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NO}$

十八、 酸鹼指示劑 (Acid-base indicator)

酸鹼指示劑本身為有機弱酸或有機弱鹼色素，與其共軛鹼或共軛酸顏色不同，可與氫離子結合或與氫氧根離子結合（或失去氫離子），轉化成相應的酸式或鹼式，顯示不同色澤。若變色範圍（pH 值）為 x 到 y ，小於等於 x 為酸式顏色，大於等於 y 為鹼式顏色， x 、 y 之間為兩者混合之顏色，且愈接近 x 者顏色愈接近酸式顏色、愈接近 y 者顏色愈接近鹼式顏色。

(一) 常見酸鹼指示劑

指示劑名稱	酸性顏色	鹼性顏色	變色範圍 (pH)
石蕊 (Litmus)	紅色	藍色	4.5-8.3
酚酞 (Phenolphthalein)	無色	紅色	8.3 10.0
酚紅 (Phenol Red)	黃色	品紅色	6.8 8.2
百里酚藍 (Thymol blue) 第一變色範圍	紅色	黃色	1.2 2.8
百里酚藍 (Thymol blue) 第二變色範圍	黃色	藍色	8.0 9.6
溴酚藍 (Bromophenol Blue)	黃色	藍色	3.0 4.6
溴百里酚藍/溴瑞香草酚藍 (Bromothymol Blue, BTB)	黃色	藍色	6.0 7.6
甲基紅 (Methyl Red)	紅色	黃色	4.4 6.2
甲基橙 (Methyl Orange)	紅色	黃色	3.1 4.4
甲基黃 (Methyl Yellow)	紅色	黃色	2.9 4.0
結晶 (甲基) 紫 (Crystal Violet, Methyl Violet 10B)	黃色	紫色	-1.0 2.0
甲酚紅 (Cresol Red)	黃色	品紅色	7.2 8.8
溴甲酚綠 (Bromocresol Green, BCG)	黃色	藍色	3.8 5.4
溴甲酚紫 (Bromocresol Purple, BCP)	黃色	洋紅色	5.2 6.8
剛果紅 (Congo Red)	藍色	紅色	3.0 5.2
中性紅 (Neutral Red)	紅色	黃色	6.8 8.0
孔雀綠 (Malachite Green) 第一變色範圍	黃色	綠色	0.2 1.8
孔雀綠 (Malachite Green) 第二變色範圍	綠色	無色	11.5 13.2

(二) 廣用指試劑/通用指示劑 (Universal Indicator)

酸鹼指示成分包含酚酞、甲基紅、甲基橙、溴百里酚藍與百里酚藍，可測量 pH 值 1.2 至 10.0，自酸至鹼呈紅色至紫色頻率波長漸短，pH=7 時約為黃色。

(三) pH 計 (pH meter) /酸鹼測計

測量待測液電極和參考電極之間的電位差得到 pH 值，精確度高，需校正。

第五節 電化學

電化學是探討化學能與電能了之間轉換的學科。

一、 氧化還原

- 廣義氧化還原：氧化指失去電子，即氧化數增加；還原指得到電子，即氧化數減少。
- 狹義氧化還原：氧化指得到氧；還原指失去氧。
- 氧化半反應：氧化數上升的半反應，即失去電子的半反應。

- 還原半反應：氧化數下降的半反應，即獲得電子的半反應。
- 氧化半反應與還原半反應必同時發生。
- 氧化劑 (Ox)：氧化還原反應中氧化數降低 (得到電子) 者。
- 還原劑 (Red)：氧化還原反應中氧化數增加 (失去電子) 者。
- 氧化力/氧化力/氧化劑強度：一物質使其他物質氧化的能力。
- 還原力/還原力/還原劑強度：一物質使其他物質還原的能力。
- 氧化還原對 (Redox couple)：指一對相差數個電子的原/離子團，氧化數較大者為共軛氧化劑，氧化數較小者為共軛還原劑。共軛氧化劑之氧化力愈強，共軛還原劑之還原力愈弱。
- 氧化還原反應前、後，強氧化劑對應的產物是弱還原劑，強還原劑對應的產物是強還原劑。
- 氧化劑、還原劑可對反應兩側定義，如： $2\text{I}^- + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{Br}^- + \text{I}_2$ 中， I^- 、 Br^- 為還原劑， Br_2 、 I_2 為氧化劑。
- 自發性方向：氧化還原反應的自發性方向為向弱氧化劑和弱還原劑進行，氧化劑、還原劑的強弱 (氧化力/性與還原力/性) 由此可知。例如： $2\text{KI} + \text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{KBr} + \text{I}_2$ 、 $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \longrightarrow \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$ 。
- 氧化、還原力受自身活性、物質濃度大小、反應熱等影響。
- 得到氧或失去氫通常為氧化，失去氧或得到氫通常為還原。
- 當反應式中有之 H^+ 或 OH^- ，依勒沙特列原理，此時 pH 值會影響還原電位，可以依據能斯特方程式判斷，可以建構出不同 pH 值的 Frost diagram 來比較酸性溶液、鹼性溶液中的電位關係。
- 氧化數介於可能氧化數中間區域者，常兼具氧化性與還原性。例如： NO_2^- 、 H_2O_2 、 SO_2 、 SO_3^{2-} 、 HSO_3^- 。
- 最強的一類氧化劑是惰性氣體氟化物，常見氧化劑中最強的是 F_2 。

二、 氧化數 (Oxidation number) /氧化態 (Oxidation state)

氧化數/氧化態：方便計算參與反應的原子獲得或失去的電荷而定義的假想電荷，概念為將共用電子對指定給電負度較大的原子。得到電子氧化數為負，失去電子氧化數為正。

平均氧化數：一分子等中同一元素原子的氧化數之算數平均數。

氧化數判別規則：

1. 對於任意原子、離子團，其氧化數和等於其所帶的電荷數。Ex: Fe^{3+} (+3)、 Zn^{2+} (+2)。
2. 元素態的物質，原子的氧化數為零。Ex: Na (0)、 Cl_2 (0)。
3. 化合物中，F 恆為-1；1A 族恆為 +1；2A 族恆為 +2；Al 恆為 +3；Zn 為 +2。Ex: NaCl (Na 為 +1)、HF (F 為-1)。

- 金屬氫化物中，氫的氧化數為-1。Ex: NaH (H 為-1)、LiH (H 為-1)。非金屬氫化物中，氫的氧化數為 +1。Ex: H_2O (H 為 +1)、 CH_4 (H 為 +1)。
- 一般氧化物中，氧的氧化數為-2。Ex: CO_2 (O 為-2)、 H_2O (O 為-2)。過氧化物中，氧的氧化數為-1。Ex: H_2O_2 (O 為-1)、 Na_2O_2 (O 為-1)。超氧化物中，氧的平均氧化數為-0.5。Ex: KO_2 (O 為-0.5)、 CsO_2 (O 為-0.5)。
- 主族元素的氧化數不得超過其價電子數；氧化數不得低於其價電子數減八。Ex: 過硫酸根 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (S 為 +6，兩 S 間之兩 O 為-1)。
- 無共振鍵之原子氧化數必為整數。
- 正氧化數者視為將電荷取自與其有鍵結的原子；負氧化數者視為將電荷給予與其有鍵結的原子。Ex: 乙醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (甲基中的 C 為 +3，另一 C 為 +1)。
- 使電負度大之非金屬原子滿足八隅體優先於使電負度小之非金屬原子滿足八隅體。Ex: PCl_3 (Cl 為-1，P 為 +3)。
- 過渡元素有多種可能的氧化數。例如錳常見有 +1、+2、+3、+4、+6、+7。

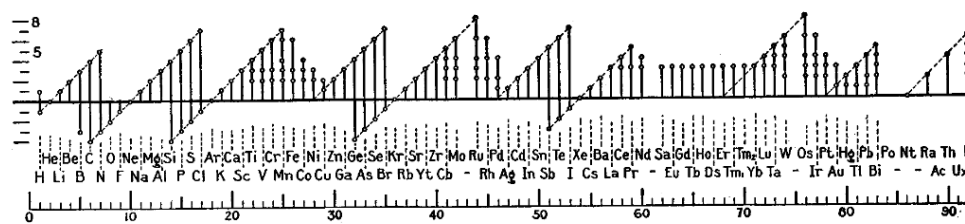


Fig. 1.

三、 氧化還原反應式的平衡 (balance)

(一) 半反應法

分別平衡兩半反應式，其中使用 e^- 平衡電荷，再根據反應電子得失數目相等的原理，平衡反應式。

(二) 氧化數法

利用氧化劑氧化數減少總量與還原劑氧化數增加總量相等的原理，平衡反應式。

四、 自身氧化還原反應

屬於歧化反應 (Disproportionate reaction)。一個元素生成兩種含有該元素的產物，且其兩種產物的氧化數一個增加、一個減少。其逆反應稱反自身氧化還原反應。

五、常見氧化劑、還原劑與氧化還原反應

- 食物中常用的還原劑（抗氧化劑）如維生素 C（抗壞血酸，可抗壞血病；可將食物中的 NO_2^- 還原成 NO，以防止 NO_2^- 使血紅素中的 Fe^{2+} 氧化，使失去攜氧能力）、維生素E（可降低人體內高活性的自由基，減緩衰老；可防止食物中油脂被氧化）、 NaNO_2 （防腐劑）、二氧化硫（可保持食品色澤）。
- 常見氧化劑：雙氧水、臭氧、氧氣、氯氣（自來水、泳池）、 NaClO （氯系漂白水）、過錳酸鉀（實驗室）、二鉻酸鉀。
- 次氯酸根（如漂白水）加鹽酸： $\text{ClO}^- + \text{HCl} \longrightarrow \text{OH}^- + \text{Cl}_2$ 或寫作 $\text{HClO} + \text{HCl} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$
- 常見還原劑：焦炭（工業如煉鐵）、氫氣（燃料電池）、亞硫酸氫鈉。
- 光合作用為還原二氧化碳，呼吸作用為氧化碳。
- KMnO_4 常用為氧化劑，因為 $2\text{MnO}_4^- + 10\text{e}^- + 16\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$ 中 Mn^{2+} 具有催化效果，稱自催化作用。烯、炔、醛基、羥基、甲酸、一級醇 RCH_2OH 、二級醇 $\text{RCH}(\text{OH})\text{R}'$ 、甲苯、草酸根、亞鐵離子、錫(II)離子都可與過錳酸根反應，其中一、二級醇多逕變為酸，但三級醇不可與之反應。
- KCr_2O_7 常用為氧化劑。因 $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ，在酸性環境較安定。在酸性環境，二鉻酸根氧化力較過錳酸根弱，一級醇、二級醇、草酸根、亞鐵離子、錫(II)離子都可與之反應，其中一、二級醇變為醛、酮，而後還有足夠氧化環境才變為酸。
- 水管暢通劑： $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{H}_2$
- $\text{H}_2 \longrightarrow \text{H}^+$
- $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{鹼性環境}} \text{O}_2 + \text{H}^+$
- $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Fe}_3^+ \text{ or } \text{Fe}_2^+} \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$
- $\text{SO}_3^{2-} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-}$
- $\text{HSO}_3^- \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$
- $\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{S} + \text{H}^+$
- $\text{NO}_2^- \longrightarrow \text{NO}_3^-$
- $\text{Sn}^{2+} \longrightarrow \text{Sn}^{4+}$
- $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{弱氧化劑}$ ，如 $\text{I}_2 \longrightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ （四硫磺酸根）
- $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{強氧化劑}$ ，如 Cl_2 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{SO}_4^{2-}$
- 鹵素 $\text{X}^- \rightleftharpoons \text{X}_2$
- $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \xrightarrow{\text{酸性環境}} \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

- $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{中性或弱鹼性環境}} \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$
- $\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \xrightarrow{\text{強鹼性環境}} \text{MnO}_4^{2-}$
- $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \xrightarrow{\text{酸性環境}} \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Fe}^{3+} \longleftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ (如蘋果氧化為亞鐵離子被氧化成鐵離子)
- $\text{Ce}^{4+} \longrightarrow \text{Ce}^{3+}$
- 金屬氧化 $\text{O}_2 + \text{M}^{k+} \longrightarrow \text{M}_m\text{O}_n$
- $\text{O}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
- 濃 $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 淡 $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \longrightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{O}_3 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{ClO}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ 。
- $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$
- $\text{P}_4 + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PH}_3 + \text{H}_2\text{PO}_2^-$
- $3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 5\text{I}^- + \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+$
- $\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

六、 氧化還原滴定 (Oxidation-reduction titration)

(一) 過錳酸根滴定亞鐵離子

滴定時之反應為： $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+}$ 。因此須使滴定液呈酸性，稱酸化。酸化應使用硫酸，因為氯離子會作為還原劑導致反應： $2\text{MnO}_4^- + 10\text{Cl}^- + 16\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ 產生有毒氯氣，而硝酸具氧化力會和還原劑反應，影響滴定結果。滴定終點為形成淡紫色 (MnO_4^- 被稀釋之色)。欲洗去容器中的棕色汙痕 (MnO_2)，可用草酸。

(二) 碘滴定

碘的水溶性較差，為增加溶解度，通常將碘溶解在碘化鉀溶液中，使碘和碘離子形成黃褐色三碘離子三碘離子 (Triiodide ion) I_3^- (左右各以單鍵連接中間碘，中間點有 3 孤電子對)，以增加溶解度。碘分子在酸性溶液中易揮發，在鹼性溶液中易發生自身氧化還原反應，因此須在中性或弱酸、弱鹼中進行。

碘分子常以澱粉為指示劑， I_2 與澱粉會形成藍黑色錯合物。

- 直接碘滴定法：利用 I_2 的氧化力（半反應： $I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-$ ）作為標準溶液，滴定未知濃度的還原劑，滴定終點為呈現藍色不消退。
- 間接碘滴定法：利用 I^- 的還原力（半反應： $2I^- \longrightarrow I_2(s) + 2e^-$ ）作為標準溶液，滴定未知濃度的氧化劑，滴定終點為呈現藍色不消退；接著再用硫代硫酸鈉作為標準溶液滴定反應析出的碘（反應式： $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$ ），滴定終點為藍色消退變為無色瞬間。澱粉不宜過早加入，因大量碘與澱粉結合成穩定藍色錯合物使不易與硫代硫酸根反應，造成誤差，應待溶液成淺黃色，表大部分碘已反應後，再加入，而後續以硫代硫酸鈉滴定直到藍色消失。

七、標準（電極/還原）電位 (Standard (electrode/reduction) potential)

1. 記作 E° 、 E_{red}° 或 E_0 。
2. 令所有反應均維持在標準條件「 $T = 298.15\text{ K}$ (25°C)，每個參與反應的離子具有單位活度，每個參與反應的氣體具有 1 bar 分壓，每個參與反應的金屬以其純狀態，每個參與反應的固體以其最穩定晶型」下。
3. 活度 (Activity) α ：是實際濃度的有效度量，考慮了溶液中離子之間的相互作用，等於「活性係數 (Activity coefficient) \times 體積莫耳濃度」，其中活性係數為無因次量。理想稀溶液活度接近於濃度，較高濃度的溶液離子間相互作用會變得明顯，導致活度與濃度之間的偏差。
4. 參考電極 (Reference electrode)：指電極電位被定義的電極。將待測電極和參考電極連接，測量待測電極相對於參考電極電位差。該電位差加上參考電極被定義的電極電位即為待測電極發生之半反應的電極電位。
5. 標準氫電極 (Standard hydrogen potential, SHE)：指使用鉑黑 (Platinum black) 作為電極材料，通過電極通入分壓 1 atm 的純氫氣，將電極浸入到活度為 1 的酸性溶液中，如 1 M 的強酸如 HCl ，得到反應「 $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$ 」的電極。鉑黑是金屬鉑的極細粉末，呈黑色。SHE 是標準電極電位的參考電極，定義 $\text{SHE} = 0.0000\text{ V}$ 。將待測電極和 SHE 連接，測量標準條件下待測電極相對於 SHE 電位差。該電位差即為待測電極發生之半反應的標準電極電位。
6. 標準氧化電位 (Standard oxidation potential) E_{ox}° 等於負逆反應的 E° 。

(一) 標準還原電位表

Reaction	Standard Reduction Potential (V)
$\text{F}_2 + 2e^- \longrightarrow 2\text{F}^-$	2.87
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.78
$\text{Pb}^{4+} + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}^{2+}$	1.69
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \longrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.68
$\text{Ce}^{4+} + e^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}$	1.61
$\text{Mn}^{3+} + e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}$	1.51
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.5
$\text{Au}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Au}$	1.42
$\text{Cl}_2 + 2e^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-$	1.36

Reaction	Standard Reduction Potential (V)
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Br}^-$	1.07
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}$	0.80
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.77
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-$	0.53
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-$	0.4
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$	0.34
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	0.34
$\text{AgCl} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.22
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}$	0.15
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$	0.0000
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}$	-0.04
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}$	-0.13
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}$	-0.14
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}$	-0.23
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}$	-0.44
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}$	-0.74
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}$	-0.76
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.83
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}$	-1.03
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}$	-1.71
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}$	-2.38
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}$	-2.71
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ca}$	-2.76
$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sr}$	-2.89
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ba}$	-2.90
$\text{Cs}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cs}$	-2.92
$\text{K}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}$	-2.92
$\text{Rb}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Rb}$	-2.93
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}$	-3.05

八、 自由能—氧化態圖 (Free energy-oxidation state diagram) /弗洛斯特圖 (Frost diagram)

是單一種元素的氧化態與自由能的關係圖。縱軸為 NE° ，其中 N 為反應中轉移的電子數；橫軸為氧化數。

$$\Delta G = -FNE^\circ$$

其中 G 為吉布斯自由能， F 為法拉第常數。

因此單一種元素以不同氧化態存在的分子互相比較之下，氧化還原對的 NE° 越大代表反應趨勢越強。

九、 氧化還原電位 (Redox potential, Oxidation/reduction potential, ORP)

(一) 能斯特方程式 (Nernst equation)

$$E_{red} = E^{\circ} - \frac{RT}{NF} \ln(Q)$$

R : 理想氣體常數

T : 絕對溫度

F : 法拉第常數

N : 反應中轉移的電子數

E_{red} : 還原電位, 單位: 伏特

E_{ox} : 氧化電位, 單位: 伏特

E° : 標準還原電位, 單位: 伏特

α : 活度

$$Q = \frac{\alpha_{Red}}{\alpha_{Ox}}$$

氧化電位 (Oxidation potential) E_{ox} 等於負逆反應的 E_{red} 。

標準條件下:

$$\frac{RT}{F} \ln(10) \approx 0.05916$$

若氧化劑與還原劑活性係數相同, 則:

$$\begin{aligned} E_{red} &= E^{\circ} - \frac{0.05916}{N} \log \left(\frac{[Red]}{[Ox]} \right) \\ &= E^{\circ} + 0.05916 \log \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \right) \end{aligned}$$

$[Red]$: 還原劑濃度

$[Ox]$: 氧化劑濃度

(二) Electron activity

e^- : Electron activity, 指該物質溶液中自由電子濃度

$$pe = -\log(e^-)$$

$$E_{red} = -\frac{RT}{NF} \ln(e^-)$$

$$\frac{pe}{E_{red}} = \frac{NF}{RT \ln(10)}$$

標準條件下:

$$\frac{F}{RT \ln(10)} \approx 16.903$$

氧化電位愈大, 還原力愈大; 還原電位愈大, 氧化力愈大。

(三) 氧化還原反應之電動勢

- 一個氧化還原反應的標準電動勢 $E_{cell}^{\circ} =$ 還原半反應的 $E_{red}^{\circ} +$ 氧化半反應的 E_{ox}° ; 一個氧化還原反應的電動勢 $E_{cell} =$ 還原半反應的 $E_{red} +$ 氧化半反應的 E_{ox} ;

- $E_{cell}^{\circ} > 0$ 即 $E_{cell} > 0$ 表自發反應， $E_{cell}^{\circ} < 0$ 即 $E_{cell} < 0$ 表非自發反應， $E_{cell}^{\circ} = 0$ 即 $E_{cell} = 0$ 表反應達平衡。
- 反應式相加，（標準）電動勢相加；反應式逆寫（標準）電動勢變號；反應式乘 n 倍，（標準）電動勢不變。
- 反應進行時，電動勢會逐漸下降，直到電動勢等於零時達平衡。

十、 電極

- 活性電極：參與反應、質量改變的電極。
- 惰性電極：石墨、金、鉑等不參與反應的電極。
- 氣體電極：惰性電極物質通入活性氣體，以該氣體為電極。如標準氫電極。
- 正極：輸出正電壓或自外電源輸入正電壓的極。
- 負極：輸出負電壓或自外電源輸入負電壓的極。
- 陽極：氧化半反應發生處。
- 陰極：還原半反應發生處。

十一、 氧化還原電池（Redox cell）/電化電池（Electrochemical cell）

（一） 氧化還原電池

氧化還原電池之正極（產生正電壓的極）為陰極（自溶液中吸收電子與陽離子行還原反應的極），負極（產生負電壓的極）為陽極（金屬元素行氧化反應向溶液中放出電子與陽離子的極），兩極各於電解液中，稱半電池（Half-cell），兩半電池以鹽橋或多孔隔膜連接。

氧化還原電池之原理為通過自發性的氧化還原反應，將化學能轉化為電能。如不分兩半電池，逕將該自發性的氧化還原反應的反應物同置一杯使接觸，將發生該反應並將化學能轉換為熱能而放熱。

氧化還原電池又稱電化電池、伏打電池，其反應又稱電池反應。

氧化還原電池如伏打電堆（Voltaic pile），即鋅、銀/銅與食鹽水布的電堆、丹尼耳電池（Daniell cell），即鋅銅電池。

- 負/陽極半反應：還原力較正/陰極半電池之金屬離子之元素態大之金屬片/棒插於水中，發生氧化反應。水中離子不參與反應，換之不影響電壓。
- 正/陰極半反應：可導電固體片/棒插於還原力較負/陽極半電池之金屬片/棒小之金屬之陽離子之溶液中，溶液中金屬陽離子發生還原反應鍍於可導電固體片/棒上，可導電固體片/棒不參與反應，換之不影響電壓。
- 鹽橋（Salt bridge）或多孔隔膜或多孔素燒陶瓷杯：不與各半電池之各金屬離子反應的強電解質溶液，常用 KNO_3 ，用於溝通電路並平衡使兩半電池均為電中性。鹽橋以 U 型玻璃管裝滿該溶液再以沾有該溶液的脫脂棉球塞住兩管口製成，不可重複使用。
- 符號：負/陽極 | 負/陽極溶液陽離子 || 正/陰極溶液陽離子 | 正/陰極。其中，| 表不同物質狀態界面，|| 表鹽橋或多孔隔膜，如鋅銅電池「 $\text{Zn(s)} | \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) || \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) | \text{Cu(s)}$ 」。

- 氧化還原電池的電動勢 (Electromotive force, emf) 即全反應的電動勢。
- 濃度差電池：兩半電池同種金屬離子但一濃度較另一者高，高者為負/正極，其中金屬為還原劑，另一杯的金屬離子為氧化劑。如「 $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+} (0.01\text{M})||\text{Cu}^{2+} (0.1\text{M})|\text{Cu}$ 」。

(二) 一次與二次電池

- 一次電池 (Primary cell)：不可充電，單次放電即無法使用，通常為氧化還原電池，如碳鋅電池、鹼性電池、水銀電池。
- 二次電池 (Secondary cell) / 充電電池：可充電，如鉛蓄電池、鎳氫電池、鋰離子電池。

(三) 燃料電池

燃料電池指以觸媒將燃料的化學能不經燃燒轉為電能的電池，具轉換效率高、低汙染之優點，非一次電池，亦非二次電池，不可充電，但通常可充燃料，陽極燃料有氫氣、甲醇、乙醇、甲烷等。氫氧燃料電池為最常見的燃料電池：

- 兩極以鍍有鉑黑多孔性石墨板等作為觸媒。
- 陽極注入氫氣作為燃料，行氧化反應。
- 陰極注入氧氣，行還原反應。
- 兩電極以滲透性薄膜隔開。
- 依電解質種類有酸性/質子交換膜、鹼性/強鹼型/氫氧化鉀型、固體高分子型、磷酸型、熔融碳酸鹽、固態氧化物等，惟電解質不影響電池淨反應。

理論電壓均約為 1.23 伏特，惟因內電阻等因素，實際電壓均約 0.7 伏特。

理論能量轉換率可達八成，遠高於內燃機約不到二成的能量轉換率。

(四) 碳鋅電池/乾電池/鋅錳電池/勒克蘭杜電池 (Leclanché cell)

外為鋅殼陽極，中心為陰極石墨棒，中間為 MnO_2 、 NH_4Cl 、 ZnCl_2 、澱粉和少量水的混合物膠體。為一次電池。

- 負/陽極半反應 $\text{Zn(s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ 。
- 正/陰極半反應 $2\text{NH}_4^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 。
- 氣體吸附於碳棒表面受極化會影響導電，故以二氧化錳使吸附在碳棒上的氫氣氧化，反應 $2\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ；以氯化鋅和氨氣形成錯合物，反應 $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{NH}_3(\text{g}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{s})$ ，稱去極劑，以去除極化而是增加效率。
- 電池全反應 $\text{Zn(s)} + 2\text{NH}_4\text{Cl(aq)} + 2\text{MnO}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。

電壓約 1.5 伏特。因電解質含氯化銨，呈酸性，會與鋅殼反應腐蝕之，而降低電池的電壓，故碳鋅電池壽命不長，不使用時應取出以免損傷電器。碳鋅電池不可充電，乃因鋅離子還原電位小於氫離子，充電時氫離子將優先取得電子產生氫氣，有爆炸風險。

(五) 鹼性電池/鹼性乾電池

以氫氧化鉀為電解質，鋅粉為負/陽極，兩者混合調成膠體物質，二氧化錳和石墨的混合物棒為正/陰極，不鏽鋼為外殼。為一次電池。

- 負/陽極半反應 $\text{Zn(s)} + 2\text{OH}^{\text{-}}(\text{aq}) \longrightarrow \text{ZnO(s)} + 2\text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{e}^{\text{-}}$ 。
- 正/陰極半反應 $2\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{e}^{\text{-}} \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{OH}^{\text{-}}(\text{aq})$ 。
- 電池全反應 $\text{Zn(s)} + 2\text{MnO}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{ZnO(s)} + \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s})$ 。

內電阻較乾電池低，故電壓略高於 1.5 伏特，可在短時間內放出較大電流，電池使用時間與電壓穩定性亦較優，產物為固體，沒有酸性乾電池可能漏電解液的問題。

(六) 鉛蓄電池/鉛酸電池 (Lead-acid battery)

以鉛板為負極、二氧化鉛板為正極、37% 的稀硫酸為電解液。為二次電池。放電時反應：

- 負/陽極半反應 $\text{Pb(s)} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^{\text{-}}$ 。
- 正/陰極半反應 $\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^{\text{-}} \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O(l)}$ 。
- 全反應 $\text{Pb(s)} + \text{PbO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O(l)}$ 。

鉛蓄電池每一組電池槽的電壓約 2.0 伏特，汽車電瓶通常將 6 組鉛蓄電池串連，提供 12 伏特的電壓。隨著電池放電，兩極生成硫酸鉛而變重，硫酸濃度則減小，依勒沙特列原理不利反應向右，故電壓略降。

充電可使恢復。充電時外電源正極與負極分別連接鉛蓄電池的正極（二氧化鉛）與負極（鉛），充電時電池之角色轉為電解，兩極反應均為放電時反應之逆反應。

舊型的鉛蓄電池充電時水會被電解，加上電解液蒸發，需常補水。改良後的免維護鉛蓄電池，其極板柵架用鉛鈣合金製造，在反應過程中可減少充電時的水電解反應，並密封出售，而免加水維護，壽命可達數年。

(七) 一次鋰電池

以鋰金屬或鋰合金為陽極，常用氧化錳（ MnO_2 ）、硫化鐵（ FeS_2 ）或碳氟化合物（ CF_x ）作為陰極材料，電解質為不可逆的有機或非水溶性電解液，屬一次電池。

- 負/陽極半反應： $\text{Li(s)} \longrightarrow \text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^{\text{-}}$
- 正/陰極半反應（以 MnO_2 為例）： $\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^{\text{-}} \longrightarrow \text{MnOOLi(s)}$
- 電池全反應（以 MnO_2 為例）： $\text{Li(s)} + \text{MnO}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{MnOOLi(s)}$

能量密度高、壽命長、放電平穩，常用於小型電子設備。

(八) 鋰離子電池 (Lithium-ion Battery) 與鋰聚合物電池 (Lithium Polymer Battery, Li-Po)

以含鋰化合物作為陰極，通常為鋰鈷氧化物或鋰錳氧化物；含鋰的石墨 Li_xC_n ($0 < x \leq 1$) 作為陽極；鋰離子電池的電解質為有機溶劑中的鋰鹽溶液，通常為 LiCoO_2 等；鋰聚合物電池電解質為凝膠狀或固體聚合物；為二次電池。放電時反應：

- 負/陽極半反應： $\text{Li}_x\text{C}_n(\text{s}) \longrightarrow n\text{C}(\text{s}) + x\text{Li}^+(\text{aq}) + e^-$
- 正/陰極半反應： $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2(\text{s}) + x\text{Li}^+(\text{aq}) + xe^- \longrightarrow \text{LiCoO}_2(\text{s})$

充電時過程逆轉。

電壓約 3.6 伏特，能量密度高，常用於電子產品與電動車。

鋰離子電池無記憶效應，壽命長。

鋰聚合物電池為鋰離子電池的一種改進，但製造成本較高，且對過充與過放敏感，通常需搭配保護電路使用。

十二、 電解 (Electrolytic)

正極（連結電源正極的極）為陽極（使溶液中陰離子發生氧化反應或在溶液中釋出陽離子的極），負極（連結電源負極的極）為陰極（使溶液中陽離子發生還原反應或在溶液中釋出陰離子的極）。以外電壓進行非自發氧化還原反應，將電能轉化為化學能。其裝置稱電解槽或電解電池，形式略同氧化還原電池，但不以鹽橋分隔兩半電池，而逕將兩電極同置一電解槽，或用隔膜相隔兩半電池，電解槽中裝電解質溶液或熔融態的離子化合物；外接電源，其中外電源正極與負極分別接電解槽正極與負極。常用於製造強氧化劑、強還原劑、精煉金屬、製造化工原料等。

(一) 電解通式

- 負/陰極半反應 {
if (水溶液中的陽離子為 1A^+ 、 2A^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+}) $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$;
else if (水溶液中的陽離子為 H^+) $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$;
else $\text{M}^{n+}(\text{aq}) + ne^- \longrightarrow \text{M}(\text{s})$; }
- 正/陽極半反應 {
if 正/陽極電極為活性電極) $\text{M}(\text{s}) \longrightarrow \text{M}^{n+}(\text{aq}) + ne^-$;
else if (水溶液中的陰離子為 F^- 、 Cl^- 、最高氧化數酸根) $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4e^-$;
else if (水溶液中的陰離子為 OH^-) $4\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4e^-$;
else $2\text{X}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{X}_2(\text{aq}) + 2e^-$; }

(二) 法拉第電解定律 (Faraday's laws of electrolysis)

$$\frac{m}{M} = \frac{q}{NF}$$

其中： m 為電解析出物質之質量 (g)； M 為電解析出物質之式量 (g/mol)； N 為每莫耳反應轉移之電子數； q 為通入之電量 (C)； F 為法拉第常數 $\approx 96485 \text{ C/mol} \approx 96500 \text{ C/mol}$ 。

- 法拉第第一電解定律 (Faraday's first law of electrolysis)：在電解過程中，物質在電極生成的質量，與通過電極的電量成正比。

- 法拉第第二電解定律 (Faraday's second law of electrolysis)：在電解過程中，使用相同的電量，不同物質在電極生成的質量，與該物質的當量重量成正比。

(三) 電解水

- 負/陰極半反應： $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$ 或 $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$
- 正/陽極半反應： $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^-$
- 全反應： $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ ，若陰極半反應用後者，加以 $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，仍得同樣全反應。

所需電壓為 $\geq 1.23\text{ V}$ ，超過 1.23 V 伏特稱過電壓。

(四) 鹼氯工業電解濃食鹽水

鹼氯工業以陽離子交換或石棉隔膜電解槽電解濃食鹽水以製造氫氣、氯氣與氫氧化鈉。

- 負/陰極半反應： $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$
- 正/陽極半反應： $2\text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$
- 全反應： $2\text{Cl}^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$
- 陽離子交換膜僅允許陽離子通過，溼石棉隔膜僅允許 Na^+ 、 Cl^- 通過，係為避免發生反應： $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，並維持電中性。

(五) 當氏法 (Downs process) 電解熔融態氯化鈉

由於氯化鈉 m.p. 801°C ，常加入氯化鈣作助熔劑，使混合物熔點降到約 600°C 。

- 負/陰極半反應： $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{l})$
- 正/陽極半反應： $2\text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$
- 全反應： $2\text{Na}^+(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{Na}(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
- 隔膜僅允許鈉離子通過，係為避免發生反應： $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，並維持電中性。

(六) 拜耳法 (Bayer process) 純化鋁礬土產氧化鋁

- 粉碎
- $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 與 $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 加熱或加酸等發生 $\text{NaAl}(\text{OH})_4 \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH}$ 或與 $\text{NaAl}(\text{OH})_4 + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaHCO}_3$
- $2\text{Al}(\text{OH})_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

(七) 霍爾-埃魯法 (Hall-Héroult process) 電解熔融態氧化鋁

添加冰晶石 Na_3AlF_6 (有時與氟化鋁) 助熔, 使熔點由 2072°C 降至 950°C , 正/陽極為石墨。

- 負/陰極半反應： $\text{Al}^{3+}(\text{l}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}(\text{l})$
- 正/陽極半反應： $\text{C}(\text{s}) + \text{O}^{2-}(\text{l}) \longrightarrow \text{CO}(\text{g}) + 2\text{e}^-$ 、 $\text{C}(\text{s}) + 2\text{O}^{2-}(\text{l}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{e}^-$ 、 $\text{CO}(\text{g}) + \text{O}^{2-}(\text{l}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$ 、 $2\text{O}^{2-}(\text{l}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{e}^-$ 、 $2\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ 、 $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g})$
- 全反應 (忽略石墨氧化)： $2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l}) \longrightarrow 4\text{Al}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g})$

陽極碳棒須定期更換。

使用拜耳法與霍爾法精煉鋁可得純度百分之九十九以上, 但頗耗電。

(八) 銅的電解精煉 (Electrorefining)

以粗銅為陽極、純銅為陰極、硫酸銅為電解液。陽極中, 銅氧化而後在陰極還原, 較銅活性大者以陽離子型態留在電解液中, 較銅活性小者在陽極下形成陽極淤渣, 可提煉出貴金屬。

(九) 電鍍 (Electroplating)

把擬鍍金屬接在正極, 或者把擬鍍金屬正離子的可溶性電解質添加在槽液中。把要被鍍物接在負極。正負極以擬鍍金屬正離子組成的電解質溶液相連。

電鍍時, 溫度太高可能使離子游動過快而沉澱粒子粗大, 溫度太低可能使離子活性太低而得氫氣且耗電, 一般於 18 至 40 攝氏度。

鍍鋅時, 宜用鹼性電解液, 因標準還原電位 $\text{H}^+ > \text{Zn}^{2+} > \text{H}_2\text{O}$, 鹼性條件可減少氫氣的干擾。

被鍍金屬宜打磨後以蒸餾水與丙酮分別沖洗, 以達更佳效果。

(十) 鐵的鏽蝕

- 負/陰極半反應： $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-$
- 正/陽極半反應： $\text{Fe}(\text{s}) \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
- 全反應： $2\text{Fe}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$
- 進一步與空氣中的氧和水反應： $4\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $4\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) + (2x-4)\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}](\text{s}) + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + x\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (3+x)\text{H}_2\text{O}](\text{s})$, 其中 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 是鐵鏽的主要成分。

(十一) 金屬的防蝕

- 陰極防蝕 (Cathodic protection)：將較活潑金屬或其合金與被保護金屬連接, 活潑金屬為陽極被腐蝕, 而被保護金屬為陰極, 優點為無須完全包覆被保護金屬, 有時通直流電以加強此保護, 如橋梁、離岸風電機、石油平臺、混凝土鋼鐵結構物等常用此法。
- 電鍍隔離：電鍍一層保護層以隔離外界空氣, 如白鐵為鐵片鍍鋅、馬口鐵為鐵片鍍錫。鐵比錫易氧化, 若鍍錫剝落內部鐵腐蝕更快。

- 緻密氧化層：鋁、鉻、鋅、錫等金屬表面形成緻密氧化層，可保護內部金屬不繼續氧化。
- 不鏽鋼：由鋼鐵為主，混入鉻、鎳、鉬等金屬製成，其中鉻超過百分之十二。鉻可以形成緻密氧化層保護鐵，且即使緻密氧化層被破壞也能重新生成。鹽類會加速生鏽，鉬可在氯化物存在時提升抗蝕能力。

十三、 無電電鍍 (Electroless plating)

藉還原劑將擬鍍金屬正離子還原為金屬而吸附於被鍍物上的方法，為自發反應故無須外電源。不受被鍍物形狀、大小、導電性等限制，許多非導體經適當前處理後即可進行無電電鍍。

(一) 銀鏡反應 (Silver mirror reaction)

多倫試劑之配置：

1. 以試管刷取出試管內壁汙垢。
2. 滴入 0.6 M AgNO_3 3.0 mL。
3. 滴入 2.5 M $\text{NaOH}(\text{aq})$ 2 至 3 滴，形成 $\text{Ag}(\text{OH})(\text{s})$ 或 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ 沉澱。
4. 逐滴滴入 2.0 M $\text{NH}_3(\text{aq})$ 搖晃至沉澱完全溶解為 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ 。
5. 多倫試劑必須隨配隨用，不可久置，以防生成氮化銀 Ag_3N 、疊氮化銀 AgN_3 等不穩定易爆炸物質。

銀鏡反應：

利用醛糖或醛類作為還原劑，使多倫試劑的銀離子還原析出銀於玻璃上。 $\text{RCHO}(\text{aq}) + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{aq}) + 3\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{RCOO}^-(\text{aq}) + 2\text{Ag}(\text{s}) + 4\text{NH}_3(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。

(二) 以次磷酸鈉為還原劑無電鍍鎳

- 氧化半反應： $\text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^- \longrightarrow \text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^-$ ， $E^\circ = 1.65\text{ V}$
- 還原半反應： $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$ ， $E^\circ = -0.23\text{ V}$