

# 電化學

沈威宇

2024 年 12 月 27 日

# 目錄

第一節 電化學 (Electrochemistry)	1
一、 氧化還原	1
二、 氧化數 (Oxidation number) / 氧化態 (Oxidation state)	2
三、 氧化還原反應式的平衡 (balance)	2
(一) 半反應法	2
(二) 氧化數法	3
四、 自身氧化還原反應	3
五、 常見氧化劑、還原劑與氧化還原反應	3
六、 氧化還原滴定 (Oxidation-reduction titration)	4
(一) 過錳酸根滴定亞鐵離子	4
(二) 碘滴定	5
七、 標準 (電極/還原) 電位 (Standard (electrode/reduction) potential)	5
(一) 標準還原電位表	5
八、 自由能—氧化態圖 (Free energy-oxidation state diagram) / 弗洛斯特圖 (Frost diagram)	7
九、 氧化還原電位 (Redox potential, Oxidation/reduction potential, ORP)	7
(一) 能斯特方程式 (Nernst equation)	7
(二) Electron activity	7
(三) 氧化還原反應之電動勢	8
十、 電極	8
十一、 氧化還原電池 (Redox cell) / 電化電池 (Electrochemical cell)	8
(一) 氧化還原電池	8
(二) 一次與二次電池	9
(三) 燃料電池	9
(四) 碳鋅電池/乾電池/鋅錳電池/勒克朗杜電池 (Leclanché cell)	9
(五) 鹼性電池/鹼性乾電池	10

(六) 鉛蓄電池/鉛酸電池 (Lead-acid battery)	10
(七) 一次鋰電池	10
(八) 鋰離子電池 (Lithium-ion Battery) 與鋰聚合物電池 (Lithium Polymer Battery, Li-Po)	11
十二、 電解 (Electrolytic)	11
(一) 電解通式	11
(二) 法拉第電解定律 (Faraday's laws of electrolysis)	11
(三) 電解水	12
(四) 鹼氯工業電解濃食鹽水	12
(五) 當氏法 (Downs process) 電解熔融態氯化鈉	12
(六) 拜耳法 (Bayer process) 純化鋁礬土產氧化鋁	12
(七) 霍爾-埃魯法 (Hall-Hérout process) 電解熔融態氧化鋁	13
(八) 銅的電解精煉 (Electrorefining)	13
(九) 電鍍 (Electroplating)	13
(十) 鐵的鏽蝕	13
(十一) 金屬的防蝕	13
十三、 無電電鍍 (Electroless plating)	14
(一) 銀鏡反應 (Silver mirror reaction)	14
(二) 以次磷酸鈉為還原劑無電鍍鎳	14

# 第一節 電化學 (Electrochemistry)

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， $\text{I}^-$ 、 $\text{Br}^-$  為還原劑， $\text{Br}_2$ 、 $\text{I}_2$  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 $\text{H}^+$  或 $\text{OH}^-$ ，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： $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{HSO}_3^-$ 。
- 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 $\text{F}_2$ 。

## 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:  $\text{Fe}^{3+}$  (+3)、 $\text{Zn}^{2+}$  (+2)。
2. 元素態的物質，原子的氧化數為零。Ex: Na (0)、 $\text{Cl}_2$  (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)。
4. 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:  $\text{H}_2\text{O}$  (H 為 +1)、 $\text{CH}_4$  (H 為 +1)。
5. 一般氧化物中，氧的氧化數為-2。Ex:  $\text{CO}_2$  (O 為-2)、 $\text{H}_2\text{O}$  (O 為-2)。過氧化物中，氧的氧化數為-1。Ex:  $\text{H}_2\text{O}_2$  (O 為-1)、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  (O 為-1)。超氧化物中，氧的平均氧化數為-0.5。Ex:  $\text{KO}_2$  (O 為-0.5)、 $\text{CsO}_2$  (O 為-0.5)。
6. 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)。
7. 無共振鍵之原子氧化數必為整數。
8. 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)。
9. 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:  $\text{PCl}_3$  (Cl 為-1，P 為 +3)。
10. 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。

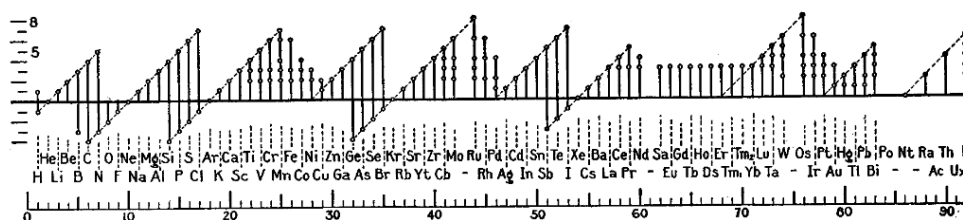


Fig. 1.

## 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  $\text{NO}_2^-$  還原成 NO，以防止  $\text{NO}_2^-$  使血紅素中的  $\text{Fe}^{2+}$  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)、 $\text{NaNO}_2$  (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)、 $\text{NaClO}$  (氯系漂白水)、過錳酸鉀 (實驗室)、二鉻酸鉀。
- 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。
- $\text{KMnO}_4$  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  $\text{Mn}^{2+}$  具有催化效果，稱自催化作用。烯、炔、醛基、羥基、甲酸、一級醇  $\text{RCH}_2\text{OH}$ 、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。
- $\text{KCr}_2\text{O}_7$  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  $\text{X}^- \rightleftharpoons \text{X}_2$
- $\text{MnO}_4^-$ -(紫) +  $8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \xrightarrow{\text{酸性環境}} \text{Mn}^{2+}$ (淡粉紅) +  $4\text{H}_2\text{O}$
- $\text{MnO}_4^-$ -(紫) +  $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{中性或弱鹼性環境}} \text{MnO}_2$ (褐) +  $4\text{OH}^-$
- $\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \xrightarrow{\text{強鹼性環境}} \text{MnO}_4^{2-}$ (墨綠)
- $\text{MnO}_2$ (褐) +  $4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}$ (淡粉紅) +  $2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \xrightarrow{\text{酸性環境}} \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (橙) +  $14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}$ (綠) +  $7\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Fe}^{3+} \longleftrightarrow \text{Fe}^{2+}$  (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  $\text{O}_2 + \text{M}^{k+} \longrightarrow \text{M}_m\text{O}_n$
- $\text{O}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
- $\text{NO}_3^-$ -(濃) +  $2\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{NO}_2$ (紅棕) +  $\text{H}_2\text{O}$
- $\text{NO}_3^-$ -(淡) +  $4\text{H}^+ \longrightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{O}_3 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{ClO}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ 。
- $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$
- $\text{P}_4 + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PH}_3 + \text{H}_2\text{PO}_2^-$
- $3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 5\text{I}^- + \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+$
- $\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

## 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 ( $\text{MnO}_4^-$  被稀釋之色)。欲洗去容器中的棕色汙痕 ( $\text{MnO}_2$ )，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  $E^\circ$ 、 $E_{red}^\circ$  或  $E_0$ 。
2. 令所有反應均維持在標準條件「 $T = 298.15\text{ K}$  ( $25^\circ\text{C}$ )，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)  $\alpha$ ：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 1atm 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「 $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$ 」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  $SHE = 0.0000\text{ V}$ 。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)  $E_{ox}^\circ$  等於負逆反應的  $E^\circ$ 。

### (一) 標準還原電位表

Reaction	Standard Reduction Potential (V)
$F_2 + 2e^- \longrightarrow 2F^-$	2.87
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$	1.78
$Pb^{4+} + 2e^- \longrightarrow Pb^{2+}$	1.69



Reaction	Standard Reduction Potential (V)
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.68
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}$	1.61
$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}$	1.51
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.5
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Au}$	1.42
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-$	1.36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	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  $NE^\circ$ ，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  $NE^\circ$  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

$E^\circ$ ：標準還原電位，單位：伏特

$\alpha$ ：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  $E_{ox}^{\circ}$ ；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 $\text{KNO}_3$ ，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/勒克朗杜電池（Leclanché cell）

外為鋅殼陽極，中心為陰極石墨棒，中間為 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、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  $\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq}) + 2\text{MnO}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。

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

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

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（ $\text{MnO}_2$ ）、硫化鐵（ $\text{FeS}_2$ ）或碳氟化合物（ $\text{CF}_x$ ）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： $\text{Li}(\text{s}) \longrightarrow \text{Li}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-}$
- 正/陰極半反應（以  $\text{MnO}_2$  為例）： $\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{Li}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{MnOOLi}(\text{s})$

- 電池全反應（以 $\text{MnO}_2$ 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  $\text{Li}_x\text{C}_n$  ( $0 < x \leq 1$ ) 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 $\text{LiCoO}_2$ 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： $\text{Li}_x\text{C}_n\text{(s)} \longrightarrow n\text{C(s)} + x\text{Li}^+\text{(aq)} + e^-$
- 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  $1\text{A}^+$ 、 $2\text{A}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ )  $2\text{H}_2\text{O(l)} + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{(g)} + 2\text{OH}^-\text{(aq)}$ ;  
 else if (水溶液中的陽離子為  $\text{H}^+$ )  $2\text{H}^+\text{(aq)} + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{(g)}$ ;  
 else  $\text{M}^{n+}\text{(aq)} + ne^- \longrightarrow \text{M(s)}$ ; }
- 正/陽極半反應 {  
 if 正/陽極電極為活性電極)  $\text{M(s)} \longrightarrow \text{M}^{n+}\text{(aq)} + ne^-$ ;  
 else if (水溶液中的陰離子為  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、最高氧化數酸根)  $2\text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow \text{O}_2\text{(g)} + 4\text{H}^+\text{(aq)} + 4e^-$ ;  
 else if (水溶液中的陰離子為  $\text{OH}^-$ )  $4\text{OH}^-\text{(aq)} \longrightarrow \text{O}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O(l)} + 4e^-$ ;  
 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  $1.23\text{ V}$  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  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  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.  $801^\circ\text{C}$ ，常加入氯化鈣作助熔劑，使混合物熔點降到約  $600^\circ\text{C}$ 。

- 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 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (有時與氟化鋁) 助熔, 使熔點由  $2072^\circ\text{C}$  降至  $950^\circ\text{C}$ , 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  $\text{AgNO}_3$  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  $\text{Ag}_3\text{N}$ 、疊氮化銀  $\text{AgN}_3$  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： $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$ ， $E^\circ = -0.23\text{ V}$