選修化學(上)

第四章 電化學

4-1 電化學電池原理

1. 電化學:

(1)電化電池(electric cell):利用化學反應將化學能轉變成電能的裝置稱之為電池。屬自發反應($E^0>0$)

(a) 陽極:電子流出,發生氧化反應,為負極。

(b) 陰極:電子流入,發生還原反應,為正極。

(2)電解電池(electrolytic cell):利用電能產生化學反應,屬於非自發性反應 $(E^0 < 0)$,需外加電源提供足夠電壓,迫使反應發生。

(a) 陽極:接於電源的正極,電子流出,發生氧化反應。

(b) 陰極:接於電源的負極,電子流入,發生還原反應。

2. 電化學電池

(1)氧化劑與還原劑直接接觸

例如:鋅片投入硫酸銅溶液中,可觀察到鋅片逐漸溶解而銅析出於鋅片上,

氧化半反應:
$$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$$

還原半反應:
$$Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Cu_{(s)}$$

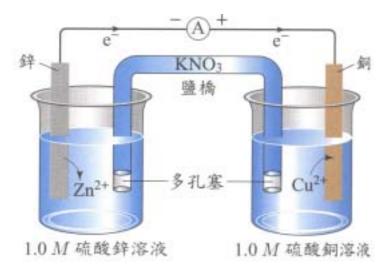
全反應:
$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

由上例得知反應過程中:

(a) 產生放熱反應,但得不到電能。



- (b) 雖有電子的轉移,但因為銅離子與鋅原子直接接觸,電子直接由鋅原子轉移至銅離子,未能對外產生電流。
- (c) 如果使電子由鋅原子流入外電路,再由外電路流向銅離子,可以對外供 應電流,即是電池。
- (2)雙杯電池:將氧化劑與還原劑分開,兩者間以導線和鹽橋連接時,陽極流



出電子經由外電路至陰極,通過外電路之電流可以安培計測得。

丹尼爾電池(鋅-銅電池)

- (a) 左右各盛 $ZnSO_{4(aq)}$ 與 $CuSO_{4(aq)}$,然後插入 Zn 棒、Cu 棒為電極,並以導線及安培計連接。
- (b) 再將鹽橋插入兩杯,安培計立即偏轉,表示電流通過(電子由Zn極流出經外電路至Cu極)。
- (c) 放電一段時間後,電流漸小,最後指針為 0,表示反應已達平衡。
- (d) 半反應:陽極: $Zn_{(s)} \to Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$

陰極: $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow Cu_{(s)}$

全反應: $Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$

選修化學(上)講義編者:陳義忠 61

- (3) 鹽橋:在電化電池中,連接兩個半反應電池之裝置:
 - (a) 組成:不與電池液反應的強電解質鹽類飽和溶液,常用 KNO_3 , $NaNO_3$, NH_4NO_3 等。
 - (b) 功用:藉離子移動形成導電現象、維持溶液之電中性及避免兩溶液混合。
 - (c) 維持電中性的原理:鹽橋內盛滿 KNO_3 的飽和溶液,則 K^+ 可游向Cu極, NO^- 可游向Zn極以維持溶液的電中性,使反應能繼續進行。放電時少量的 $Cu^{2+}_{(aq)},Zn^{2+}_{(aq)},SO_4^{2-}_{(aq)}$ 也會擴散通過鹽橋,假如橋中無法供應可移動的離子,則因無法中和堆積在電極附近的電荷,反應很快就中止,無法持續產生放電反應。

(4)電極:

(a) 依反應分:

陽極:發生氧化反應,電子流出至外電路,又稱為負極。

陰極:發生還原反應,電子由外電路流入,又稱為正極。

(b)依材料活性分:

活性電極: 在放電反應發生時, 電極參與反應, 如鋅-銅電池的鋅電極及銅電極。

惰性電極:在放電反應發生時,電極只傳導電子,但本身不參與反應、 沒有變化,通常由鉑片或碳棒所組成。

(5) 電池符號,表示如右: 陽極 | 陽極溶液 || 陰極溶液 | 陰極

- (a) 單垂線表示相的界面,界面之間存在電位差。
- (b) 雙垂線表示鹽橋,鹽橋中的電解質離子因不起任何化,故不表示。
- (c) 左邊的電極是陽極(氧化極), 右邊的電極是陰極(還原極), 電子由左邊的電極流出經外電路流入右邊的電極,並不考慮反應的發生是自發或是非自發。
- (d)實例:鋅-銅電池: $Zn \mid Zn^{2+} \mid Cu^{2+} \mid Cu$

鎂-氫電池: $Mg \mid Mg^{2+} \parallel H^+ \mid H_2 \mid (Pt)$

4-2 標準還原電位與電池電壓

各相之標準狀態

- 1. 標準還原電位
 - (1)電位的意義:一金屬浸於含有該金屬離子的溶液時,金屬於溶液的接觸面,有兩種反應傾向。
 - (a) 氧化傾向:金屬原子失去電子,生成陽離子,陽離子溶於水溶液之中。 此反應的電位稱為氧化半電位。例如:

$$Cu_{(s)} \to Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \quad E^{0}(Cu - Cu^{2+})$$

(b) 還原傾向:溶液中的金屬陽離子獲得電子而析出金屬原子附著於金屬板上。此反應的電位稱為還原半電位。例如:

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow Cu_{(s)} \quad E^{0}(Cu^{2+} - Cu)$$

(2) 標準狀態:因氧化還原電位值與物質的種類、濃度(壓力)及溫度有關,故化學上規定在標準狀態條件下所測得的電位為標準電位,以 E^0 表示。

選修化學(上)講義編者: 陳義忠 63

	氣體	溶液	固體
2	25°C , 1 atm	25°C , 1 <i>M</i>	25℃,穩定狀態之標準晶型

(3)標準氧化還原電位

$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	陰極(還原)半反應	標準電位 E*(伏特)
$Ca^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ca_{(s)} \qquad -2.76$ $Na^{+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftharpoons Na_{(s)} \qquad -2.71$ $Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Mg_{(s)} \qquad -2.38$ $Al^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \rightleftharpoons Al_{(s)} \qquad -1.66$ $2 H_{2}O_{(\ell)} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_{2(g)} + 2 OH^{-}_{(aq)} \qquad -0.83$ $Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cr_{(s)} \qquad -0.76$ $Cr^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \rightleftharpoons Cr_{(s)} \qquad -0.74$ $Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Fe_{(s)} \qquad -0.41$ $Cd^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ni_{(s)} \qquad -0.23$ $Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn_{(s)} \qquad -0.14$ $Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb_{(s)} \qquad -0.13$ $Fe^{3+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb_{(s)} \qquad -0.13$ $Fe^{3+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb_{(s)} \qquad -0.04$ $2 H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Fe_{(s)} \qquad -0.04$ $2 H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu^{+}_{(aq)} \qquad 0.15$ $Cu^{2+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftharpoons Cu^{+}_{(aq)} \qquad 0.16$ $ClO^{-}_{(aq)} + H_{2}O_{(\ell)} + 2e^{-} \rightleftharpoons ClO^{-}_{(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)} \qquad 0.17$ $AgCl_{(s)} + e^{-} \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl^{-}_{(aq)} \qquad 0.22$	$Li^{+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftharpoons Li_{(s)}$	-3.04
$Na^{+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftharpoons Na_{(s)} \qquad -2.71$ $Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Mg_{(s)} \qquad -2.38$ $Al^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \rightleftharpoons Al_{(s)} \qquad -1.66$ $2 H_{2}O_{(\ell)} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_{2(g)} + 2 OH^{-}_{(aq)} \qquad -0.83$ $Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Zn_{(s)} \qquad -0.76$ $Cr^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \rightleftharpoons Cr_{(s)} \qquad -0.74$ $Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Fe_{(s)} \qquad -0.41$ $Cd^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ni_{(s)} \qquad -0.40$ $Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn_{(s)} \qquad -0.14$ $Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb_{(s)} \qquad -0.13$ $Fe^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \rightleftharpoons Fe_{(s)} \qquad -0.04$ $2 H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb_{(s)} \qquad -0.04$ $2 H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn^{2+}_{(aq)} \qquad 0.00$ $Sn^{4+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn^{2+}_{(aq)} \qquad 0.15$ $Cu^{2+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftharpoons Cu^{+}_{(aq)} \qquad 0.16$ $ClO^{-}_{(aq)} + H_{2}O_{(\ell)} + 2e^{-} \rightleftharpoons ClO^{-}_{(aq)} \qquad 0.17$ $AgCl_{(s)} + e^{-} \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl^{-}_{(aq)} \qquad 0.22$	$K^{+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftharpoons K_{(s)}$	-2.92
$Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Mg_{(s)} \qquad -2.38$ $Al^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \rightleftharpoons Al_{(s)} \qquad -1.66$ $2 H_2O_{(\ell)} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_{2(g)} + 2 OH^{-}_{(aq)} \qquad -0.83$ $Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Zn_{(s)} \qquad -0.76$ $Cr^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \rightleftharpoons Cr_{(s)} \qquad -0.74$ $Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Fe_{(s)} \qquad -0.41$ $Cd^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cd_{(s)} \qquad -0.40$ $Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ni_{(s)} \qquad -0.23$ $Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn_{(s)} \qquad -0.14$ $Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb_{(s)} \qquad -0.13$ $Fe^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \rightleftharpoons Fe_{(s)} \qquad -0.04$ $2 H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_{2(g)} \qquad 0.00$ $Sn^{4+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn^{2+}_{(aq)} \qquad 0.15$ $Cu^{2+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftharpoons Cu^{+}_{(aq)} \qquad 0.16$ $ClO^{-}_{4(aq)} + H_2O_{(\ell)} + 2e^{-} \rightleftharpoons ClO^{-}_{3(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)} \qquad 0.17$ $AgCl_{(s)} + e^{-} \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl^{-}_{(aq)} \qquad 0.22$	$Ca^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ca_{(s)}$	-2.76
$Al^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \rightleftharpoons Al_{(s)} \qquad -1.66$ $2 H_2O_{(\ell)} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_{2(g)} + 2 OH_{(aq)} \qquad -0.83$ $Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cr_{(s)} \qquad -0.76$ $Cr^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \rightleftharpoons Cr_{(s)} \qquad -0.74$ $Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Fe_{(s)} \qquad -0.41$ $Cd^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cd_{(s)} \qquad -0.40$ $Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ni_{(s)} \qquad -0.23$ $Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn_{(s)} \qquad -0.14$ $Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb_{(s)} \qquad -0.13$ $Fe^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \rightleftharpoons Fe_{(s)} \qquad -0.04$ $2 H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Fe_{(s)} \qquad -0.04$ $2 H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn^{2+}_{(aq)} \qquad 0.15$ $Cu^{2+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftharpoons Cu^{+}_{(aq)} \qquad 0.16$ $ClO^{-}_{4(aq)} + H_2O_{(\ell)} + 2e^{-} \rightleftharpoons ClO^{-}_{3(aq)} + 2OH_{(aq)} \qquad 0.17$ $AgCl_{(s)} + e^{-} \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl^{-}_{(aq)} \qquad 0.22$	$Na^{+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftharpoons Na_{(s)}$	-2.71
$2 H_{2}O_{(\ell)} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_{2(g)} + 2 OH_{(aq)} \qquad -0.83$ $Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Zn_{(s)} \qquad -0.76$ $Cr^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \rightleftharpoons Cr_{(s)} \qquad -0.74$ $Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Fe_{(s)} \qquad -0.41$ $Cd^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ni_{(s)} \qquad -0.40$ $Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ni_{(s)} \qquad -0.23$ $Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn_{(s)} \qquad -0.14$ $Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb_{(s)} \qquad -0.13$ $Fe^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \rightleftharpoons Fe_{(s)} \qquad -0.04$ $2 H_{(aq)}^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_{2(g)} \qquad 0.00$ $Sn^{4+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn^{2+}_{(aq)} \qquad 0.15$ $Cu^{2+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftharpoons Cu^{+}_{(aq)} \qquad 0.16$ $ClO_{4(aq)}^{-} + H_{2}O_{(\ell)} + 2e^{-} \rightleftharpoons ClO_{3(aq)}^{-} + 2OH_{(aq)}^{-} \qquad 0.17$ $AgCl_{(s)} + e^{-} \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl_{(aq)}^{-} \qquad 0.22$	$Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Mg_{(s)}$	-2.38
$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Zn_{(s)} \qquad -0.76$ $Cr^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \rightleftharpoons Cr_{(s)} \qquad -0.74$ $Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Fe_{(s)} \qquad -0.41$ $Cd^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cd_{(s)} \qquad -0.40$ $Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ni_{(s)} \qquad -0.23$ $Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn_{(s)} \qquad -0.14$ $Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb_{(s)} \qquad -0.13$ $Fe^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \rightleftharpoons Fe_{(s)} \qquad -0.04$ $2H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_{2(g)} \qquad 0.00$ $Sn^{4+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn^{2+}_{(aq)} \qquad 0.15$ $Cu^{2+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftharpoons Cu^{+}_{(aq)} \qquad 0.16$ $ClO^{-}_{4(aq)} + H_{2}O_{(\ell)} + 2e^{-} \rightleftharpoons ClO^{-}_{3(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)} \qquad 0.22$	$Al^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \rightleftharpoons Al_{(s)}$	-1.66
$Cr^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \rightleftharpoons Cr_{(s)} \qquad -0.74$ $Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Fe_{(s)} \qquad -0.41$ $Cd^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cd_{(s)} \qquad -0.40$ $Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ni_{(s)} \qquad -0.23$ $Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn_{(s)} \qquad -0.14$ $Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb_{(s)} \qquad -0.13$ $Fe^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \rightleftharpoons Fe_{(s)} \qquad -0.04$ $2H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_{2(g)} \qquad 0.00$ $Sn^{4+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn^{2+}_{(aq)} \qquad 0.15$ $Cu^{2+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftharpoons Cu^{+}_{(aq)} \qquad 0.16$ $ClO^{-}_{4(aq)} + H_{2}O_{(\ell)} + 2e^{-} \rightleftharpoons ClO^{-}_{3(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)} \qquad 0.17$ $AgCl_{(s)} + e^{-} \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl^{-}_{(aq)} \qquad 0.22$	$2 \text{ H}_2\text{O}_{(\ell)} + 2\text{e}^- \Longleftrightarrow \text{H}_{2(g)} + 2 \text{ OH}^{(aq)}$	-0.83
$Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Fe_{(s)} \qquad -0.41$ $Cd^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cd_{(s)} \qquad -0.40$ $Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ni_{(s)} \qquad -0.23$ $Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn_{(s)} \qquad -0.14$ $Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb_{(s)} \qquad -0.13$ $Fe^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \rightleftharpoons Fe_{(s)} \qquad -0.04$ $2H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_{2(g)} \qquad 0.00$ $Sn^{4+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn^{2+}_{(aq)} \qquad 0.15$ $Cu^{2+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftharpoons Cu^{+}_{(aq)} \qquad 0.16$ $ClO^{-}_{4(aq)} + H_{2}O_{(\ell)} + 2e^{-} \rightleftharpoons ClO^{-}_{3(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)} \qquad 0.17$ $AgCl_{(s)} + e^{-} \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl^{-}_{(aq)} \qquad 0.22$	$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Zn_{(s)}$	-0.76
$Cd^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cd_{(s)} \qquad -0.40$ $Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ni_{(s)} \qquad -0.23$ $Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn_{(s)} \qquad -0.14$ $Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb_{(s)} \qquad -0.13$ $Fe^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \rightleftharpoons Fe_{(s)} \qquad -0.04$ $2H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_{2(g)} \qquad 0.00$ $Sn^{4+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn^{2+}_{(aq)} \qquad 0.15$ $Cu^{2+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftharpoons Cu^{+}_{(aq)} \qquad 0.16$ $ClO^{-}_{4(aq)} + H_{2}O_{(\ell)} + 2e^{-} \rightleftharpoons ClO^{-}_{3(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)} \qquad 0.17$ $AgCl_{(s)} + e^{-} \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl^{-}_{(aq)} \qquad 0.22$	$\operatorname{Cr}^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \rightleftharpoons \operatorname{Cr}_{(s)}$	-0.74
$Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ni_{(s)} \qquad -0.23$ $Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn_{(s)} \qquad -0.14$ $Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb_{(s)} \qquad -0.13$ $Fe^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \rightleftharpoons Fe_{(s)} \qquad -0.04$ $2 H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_{2(g)} \qquad 0.00$ $Sn^{4+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn^{2+}_{(aq)} \qquad 0.15$ $Cu^{2+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftharpoons Cu^{+}_{(aq)} \qquad 0.16$ $ClO^{-}_{4(aq)} + H_{2}O_{(\ell)} + 2e^{-} \rightleftharpoons ClO^{-}_{3(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)} \qquad 0.17$ $AgCl_{(s)} + e^{-} \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl^{-}_{(aq)} \qquad 0.22$	$Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Fe_{(s)}$	-0.41
$Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn_{(s)} \qquad -0.14$ $Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb_{(s)} \qquad -0.13$ $Fe^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \rightleftharpoons Fe_{(s)} \qquad -0.04$ $2 H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_{2(g)} \qquad 0.00$ $Sn^{4+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn^{2+}_{(aq)} \qquad 0.15$ $Cu^{2+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftharpoons Cu^{+}_{(aq)} \qquad 0.16$ $ClO^{-}_{4(aq)} + H_{2}O_{(\ell)} + 2e^{-} \rightleftharpoons ClO^{-}_{3(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)} \qquad 0.17$ $AgCl_{(s)} + e^{-} \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl^{-}_{(aq)} \qquad 0.22$	$Cd^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cd_{(s)}$	-0.40
$Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb_{(s)} \qquad -0.13$ $Fe^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \rightleftharpoons Fe_{(s)} \qquad -0.04$ $2 H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_{2(g)} \qquad 0.00$ $Sn^{4+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn^{2+}_{(aq)} \qquad 0.15$ $Cu^{2+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftharpoons Cu^{+}_{(aq)} \qquad 0.16$ $ClO^{-}_{4(aq)} + H_{2}O_{(\ell)} + 2e^{-} \rightleftharpoons ClO^{-}_{3(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)} \qquad 0.17$ $AgCl_{(s)} + e^{-} \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl^{-}_{(aq)} \qquad 0.22$	$Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ni_{(s)}$	-0.23
$Fe^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \rightleftharpoons Fe_{(s)} \qquad -0.04$ $2 H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_{2(g)} \qquad 0.00$ $Sn^{4+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn^{2+}_{(aq)} \qquad 0.15$ $Cu^{2+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftharpoons Cu^{+}_{(aq)} \qquad 0.16$ $ClO^{-}_{4(aq)} + H_{2}O_{(\ell)} + 2e^{-} \rightleftharpoons ClO^{-}_{3(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)} \qquad 0.17$ $AgCl_{(s)} + e^{-} \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl^{-}_{(aq)} \qquad 0.22$	$\operatorname{Sn^{2+}}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons \operatorname{Sn}_{(s)}$	-0.14
$2 H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_{2(g)} \qquad 0.00$ $Sn^{4+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn^{2+}_{(aq)} \qquad 0.15$ $Cu^{2+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftharpoons Cu^{+}_{(aq)} \qquad 0.16$ $ClO^{-}_{4(aq)} + H_{2}O_{(\ell)} + 2e^{-} \rightleftharpoons ClO^{-}_{3(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)} \qquad 0.17$ $AgCl_{(s)} + e^{-} \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl^{-}_{(aq)} \qquad 0.22$	$Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb_{(s)}$	-0.13
$Sn^{4+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn^{2+}_{(aq)} $ $Cu^{2+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftharpoons Cu^{+}_{(aq)} $ $ClO_{4(aq)}^{-} + H_2O_{(\ell)} + 2e^{-} \rightleftharpoons ClO_{3(aq)}^{-} + 2OH_{(aq)}^{-} $ $AgCl_{(s)} + e^{-} \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl_{(aq)}^{-} $ 0.15 0.16	$Fe^{3+}_{(aq)} + 3e^{-} \rightleftharpoons Fe_{(s)}$	-0.04
$Cu^{2+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftharpoons Cu^{+}_{(aq)} $ $ClO_{4(aq)}^{-} + H_{2}O_{(\ell)} + 2e^{-} \rightleftharpoons ClO_{3(aq)}^{-} + 2OH_{(aq)}^{-} $ $AgCl_{(s)} + e^{-} \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl_{(aq)}^{-} $ 0.16 0.17	$2 H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_{2(g)}$	0.00
$ClO_{4(aq)}^{-} + H_2O_{(\ell)} + 2e^{-} \rightleftharpoons ClO_{3(aq)}^{-} + 2OH_{(aq)}^{-}$ $AgCl_{(s)} + e^{-} \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl_{(aq)}^{-}$ 0.17	$\operatorname{Sn^{4+}}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons \operatorname{Sn^{2+}}_{(aq)}$	0.15
$AgCl_{(s)} + e^{-} \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl^{-}_{(aq)} $ 0.22	$Cu^{2+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftharpoons Cu^{+}_{(aq)}$	0.16
11gC1(s) + C + 11g(s) + C1 (aq)	$ClO_{4(aq)}^{-} + H_2O_{(\ell)} + 2e^{-} \rightleftharpoons ClO_{3(aq)}^{-} + 2OH_{(aq)}^{-}$	0.17
$Cu^{2+}_{(re)} + 2e^{-} \Longrightarrow Cu_{(re)}$ 0.34	$AgCl_{(s)} + e^- \Longrightarrow Ag_{(s)} + Cl_{(aq)}^-$	0.22
(aq)	$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu_{(s)}$	0.34

$$\begin{array}{c} ClO_{3(aq)}^{-} + H_2O_{(\ell)} + 2e^{-} & \Longrightarrow ClO_{2(aq)}^{-} + 2OH_{(aq)}^{-} & 0.35 \\ IO_{(aq)}^{-} + H_2O_{(\ell)} + 2e^{-} & \Longrightarrow \Gamma_{(aq)}^{-} + 2OH_{(aq)}^{-} & 0.49 \\ & Cu^{+}_{(aq)} + e^{-} & \Longrightarrow Cu_{(s)} & 0.52 \\ I_{2(s)} + 2e^{-} & \Longrightarrow 2I_{(aq)}^{-} & 0.54 \\ ClO_{2(aq)}^{-} + H_2O_{(\ell)} + 2e^{-} & \Longrightarrow ClO_{(aq)}^{-} + 2OH_{(aq)}^{-} & 0.59 \\ & Fe^{3+}_{(aq)} + e^{-} & \Longrightarrow Fe^{2+}_{(aq)} & 0.77 \\ Hg_{2(aq)}^{2+} + 2e^{-} & \Longrightarrow 2Hg_{(\ell)} & 0.80 \\ Ag^{+}_{(aq)} + 2e^{-} & \Longrightarrow Hg_{(\ell)} & 0.85 \\ ClO_{(aq)}^{-} + H_2O_{(\ell)} + 2e^{-} & \Longrightarrow CI_{(aq)}^{-} + 2OH_{(aq)}^{-} & 0.90 \\ & 2Hg^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} & \Longrightarrow NO_{(g)} + 2H_2O_{(\ell)} & 0.96 \\ NO_{3(aq)}^{-} + 4H_{(aq)}^{+} + 3e^{-} & \Longrightarrow NO_{(g)} + 2H_2O_{(\ell)} & 0.96 \\ Br_{2(\ell)} + 2e^{-} & \Longrightarrow 2Hr_{(aq)}^{-} & 1.07 \\ O_{2(g)} + 4H_{(aq)}^{+} + 6e^{-} & \Longrightarrow 2Cr_{3(aq)}^{-} + 7H_2O_{(\ell)} & 1.33 \\ Cl_{2(g)} + 2e^{-} & \Longrightarrow 2Cr_{3(aq)}^{-} & 1.36 \\ Ce^{4+}_{(aq)} + e^{-} & \Longrightarrow Ce^{3+}_{(aq)} & 1.44 \\ MnO_{4(aq)}^{-} + 8H_{(aq)}^{+} + 5e^{-} & \Longrightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O_{(\ell)} & 1.49 \\ H_2O_{2(aq)} + 2H_{(aq)}^{+} + 2e^{-} & \Longrightarrow 2H_2O_{(\ell)} & 1.78 \\ Co^{3+}_{(aq)} + e^{-} & \Longrightarrow Co^{2+}_{(aq)} & 1.82 \\ S_2O_{8(aq)}^{2} + 2e^{-} & \Longrightarrow 2SO_{4(aq)}^{2} & 1.82 \\ S_2O_{8(aq)}^{2} + 2e^{-} & \Longrightarrow 2SO_{4(aq)}^{2} & 2.01 \\ O_{3(g)} + 2H_{(aq)}^{+} + 2e^{-} & \Longrightarrow O_{2(g)} + H_2O_{(\ell)} & 2.07 \\ F_{2(g)} + 2e^{-} & \Longrightarrow 2F_{(aq)}^{-} & 2.87 \\ \end{array}$$

2. 反應傾向

- (1)失去電子傾向大者:本身易氧化,還原力大(強還原劑),易使他物還原, 具有較大的氧化電位(還原電位小)。
- (2) 得電子傾向大者:本身易還原,氧化力大(強氧化劑),易使他物氧化,具有較大的還原電位(氧化電位小)。
- (3)金屬氧化電位順序(金屬離子化傾向、金屬還原力大小、金屬還原劑強度、 金屬活性大小):

 $Li > Rb > K = Cs > Ba > Sr > Ca > Na > Mg > Al > Mn > Zn > Cr > Fe > Co > Ni > Sn > Pb > H_2 > Cu > (I^-) > (Fe^{2+}) > Hg > Ag > (Br^-) > (Cl^-) > Pt > Au > (F^-)$

(4)常見金屬的氧化電位序與化性

活性順序	K Ca N	a Mg	Al	Zn	Fe	Sn	Pb	(H)	Си	Нg	Ag	Pt	Au
與氧													
反應	易氧化		常溫時能被氧化			加熱被氧化		不反應					
難易													
與水	冷水可反應 熱水可反應 水蒸氧可反應						不反應						
作用													
與酸	不能置換酸中的氫												
作用	能置換酸中的氫(氧化性酸除外)			可則	릭硝酸	党、	 能與王水作用						
IF/Π					濃矿	充酸作	≡用						
與鹽	排在前面的金屬可以把排在後面的金屬離子還原成金屬												
作用													
存在	度以少人能左左拉白般用 由			以化合態或 單質存在 以游離態存在			/=						
情形	僅以化合態存在於自然界中 						1子1工						
冶煉	電級法			温匠	流小士			+	山林	_			
方法	電解法	電解法 還原劑法 ————————————————————			加熱法								

(a) A、 A與鑭系元素均極易釋放電子,在一般條件下,大都為陽離子形式存在的離子化合物存在,只有在隔絕空氣與水分的條件下才能以元素

態存在。

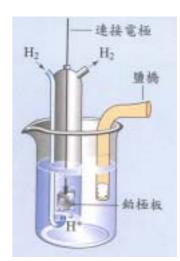
- (b) $K \sim Pb$ 等金屬可溶於無氧化性的普通酸(如稀鹽酸、濃鹽酸、稀硫酸等) 生成 H_2 。
- (c) Cu, Hg, Ag 等活性小的金屬不溶於普通酸,可溶於具氧化性的濃硝酸、稀硝酸及濃硫酸等,分別生成 NO_2, NO, SO_2 。
- (d) 金、銀、鉑等貴金屬活性小,不易失去電子,以穩定的元素存在。Au、 Pt 只溶於王水,生成 $AuCl_4^-$ 、 $PtCl_6^{2-}$ 等錯離子。
- (e) 非金屬元素獲得電子傾向:

A族: $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$

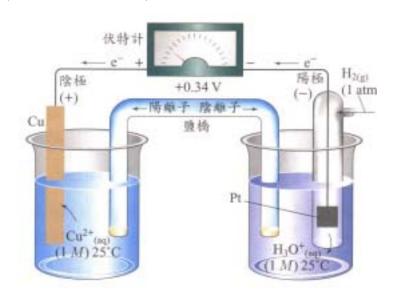
A族: $O_2 > S > Se > Te$

同列非金屬元素:原子序愈大,獲得電子傾向愈大。(鈍氣除外)

- 3. 半電池電位
 - (1)標準氫電極
 - (a) 半電池反應不能單獨發生,必須與另一半電池反應相伴發生,測量時一 般常以氫電極作為參考電極。
 - (b) 標準氫電極反應為 $\frac{1}{2}H_2(g, 1atm) \to H^+(1M) + e^ E^0 = 0.00Volt$
 - (c) 裝置如圖, 鉑絲浸於在1.0M, $HCl_{(aq)}$ 中, 測定過程中氫氣通入電極附近, 使氫氣壓力維持在 1 atm,此半電池稱為氫電極(hydrogen electrode), 即為標



準電極(standard electrode)。



- (d)任何一半電池與氫電極組成一個完整電池所測得的電動勢即為該電極 的電極電位。
- (2)半電池電位的性質
 - (a) 半反應逆寫時,其E⁰值等值異號

例:
$$Ag \to Ag^+ + e^ E^0 = -0.80V$$

$$Ag^+ + e^- \to Ag \quad E^0 = +0.80V$$

(b) 半反應的係數×n 倍時,其 E^0 值不變。

例:
$$2Ag \rightarrow 2Ag^+ + 2e^ E^0 = -0.80V$$

- (3)影響電池電壓的因素:與電極物種、溶液離子濃度、氣體物種分壓、溫度 有關;與電極粗細、反應式的係數無關。
- (4)半電池電位的應用
 - (a) 預測氧化還原反應是否自然發生:

若全反應之 $\Delta E^0 > 0$,則反應自然發生;若全反應之 $\Delta E^0 < 0$,則反應不

能自然發生。

(b)預測氧化劑、還原劑的相對強度:

氧化電位愈大者為愈強的的還原劑:還原電位愈大者為愈強的氧化劑。

- (c)預測電化電池的電動勢(電池電壓):
- 4. 反應條件對電池電壓的影響
 - (1)定性討論:以勒沙特列原理判斷。
 - (a) 反應往生成物方向進行的趨勢增大(平衡向右),電池電壓變大。
 - (b) 反應往反應物方向進行的趨勢增大(平衡向左),電池電壓變小。
 - (c) 放電反應達成平衡時,電池電壓為零。
 - (d) 電池產生電能為放熱反應,溫度升高時平衡向左,故電池電壓降低;降低溫度時平衡向右,則電池電壓升高。
 - (2)定量討論:以涅斯特(Nernst)方程式計算。

設電池反應式為 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$,

則電池電壓為
$$\Delta E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = E^0 - \frac{0.059}{n} \log K$$
 (參考資料)

R: 氣體反應常數(8.314J/mol·K)

n:氧化還原反應中轉移電子數目

F: 法拉第常數(96500 庫侖)

T:絕對溫度(標準溫度定為 298K)

5. 電池組:由多個電池串聯可組成電池組

例:由四個半電池組成雙電池的組成方式有:

(1)順接:雙電池的總電壓為二電池電壓之和。

(2)逆接:雙電池的總電壓為二電池電壓之差。

(3)四個不同的半電池可組合成 6 種不同的單電池。 $(C_2^4 = 6)$

(4)四個不同的半電池可組合成6種不同的雙電池,有三種電壓值。

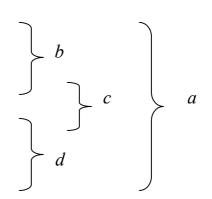
(a) 最大電壓=
$$a+c$$
 ; 如 $\frac{Cr-Ag^{+}$ 與 $Fe-Cu^{2+}$ 順接 $Fe-Ag^{+}$ 與 $Cr-Cu^{2+}$ 順接

(b)中間電壓=b+d;如

$$Cu - Ag^+$$
與 $Cr - Fe^{3+}$ 順接
 $Cr - Ag^+$ 與 $Fe - Cu^{2+}$ 逆接

(c) 最低電壓=|b-d|; 如

$$Cu - Ag^+$$
與 $Cr - Fe^{3+}$ 逆接
 $Fe - Ag^+$ 與 $Cr - Cu^{2+}$ 逆接



$$(1) Ag^+ + e^- \rightarrow Ag \quad E^0 = +0.80V$$

$$(2) Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu \quad E^{0} = +0.34V$$

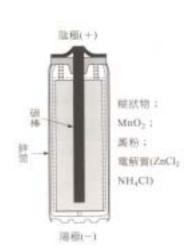
$$(3) Fe^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Fe \quad E^{0} = -0.04V$$

$$(4) Cr^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Cr \quad E^{0} = -0.66V$$

4-3 蓄電池與燃料電池

- 1. 乾電池:常見的乾電池為鋅-碳電池,又稱為勒克蘭舍電池。
 - (1)電極:陰極(正極):碳棒(石墨棒)

陽極(負極): 鋅殼



- (2) 電解質:糊狀的氯化銨 (NH_4Cl) 、氯化鋅 $(ZnCl_2)$ 與二氧化錳 (MnO_2) 的混合物填充做為電解質。
- (3)放電反應:

陽極:
$$Zn_{(s)} \to Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$$

陰極:
$$2NH_4^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2NH_{3(g)} + H_{2(g)}$$

$$2MnO_{2(s)} + H_{2(g)} \rightarrow Mn_2O_{3(s)} + H_2O_{(l)}$$
 ⇒ MnO_2 為去極劑

$$Zn^{2+}{}_{(aq)} + 2NH_{3(g)} + 2Cl^{-}{}_{(aq)} \rightarrow Zn(NH_3)_2Cl_{2(s)}$$

全反應:

$$2MnO_{2(s)} + 2NH_4Cl_{(aq)} + Zn_{(s)} \rightarrow Zn(NH_3)_2Cl_{2(s)} + Mn_2O_{3(s)} + H_2O_{(l)}$$

- (4) 電壓: 1.5 Volt。因攜帶方便,價格便宜,應用最廣。
- 2. 鹼性電池
 - (1)電極:陰極(正極):碳棒(石墨棒)

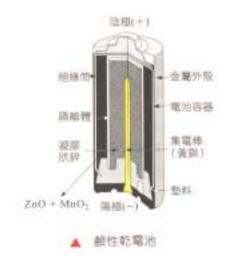
陽極(負極): 鋅粉

- (2) 電解質:鹼性的氫氧化鉀(KOH)糊狀物。
- (3)放電反應:

陽極:
$$Zn_{(s)} + 2OH^{-}_{(aq)} \rightarrow Zn(OH)_{2(aq)} + 2e^{-}$$

陰極:
$$2MnO_{2(s)} + H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow Mn_2O_{3(s)} + 2OH^-$$
(aq)

全反應:
$$2MnO_{2(s)} + Zn_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Zn(OH)_{2(s)} + Mn_2O_{3(s)}$$



- (4) 電壓: 1.5 *Volt*。陽極改為鋅粉提高了反應面積,因此電池放電電流增加, 且電壓穩定,在低溫時仍能正常放電,使用壽命較一般勒克蘭舍電池要長。
- 3. 鎳-鎘電池:鹼性二次電池
 - (1) 電極:陰極(正極):鹼式氧化鎳[NiO(OH)] 陽極(負極):鎘(Cd)
 - (2) 電解質: 20~25%的氫氧化鉀(KOH)電解溶液。
 - (3)放電反應:



負極板(Cd)

全反應:

$$Cd_{(s)} + 2NiO(OH)_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Cd(OH)_{2(s)} + 2Ni(OH)_{2(s)}$$

- (4) 電壓: 1.1~1.2 Volt。鎳-鎘電池壽命比鉛蓄電池長,但製造費用昻貴。 鎳-鎘電池可重複充、放電,是為二次電池,但電池本身具有記憶性,最 好能完全放電後才進行充電,減少記憶效應,延長使用壽命。
- 4. 鎳-氫電池:二次電池
 - (1)電極:陰極(正極):鹼式氧化鎳[NiO(OH)] 陽極(負極):鑭系儲氫材料
 - (2) 電解質: 氫氧化鉀(KOH)或氫氧化鈉(NaOH)電解溶液。
 - (3) 電壓:2.0 *Volt*。負載容量比鎳-鎘電池大。可重複充、放電,電池本身的記憶性效應小於鎳-鎘電池。
- 5. 鋰二次電池
 - (1)電極:陰極(正極):鋰金屬氧化物 $(如 LiCoO_2)$

陽極(負極):碳

(2) 電解質: 氫氧化鉀(KOH)或氫氧化鈉(NaOH)溶液。

(3) 電壓: 3.6 Volt。質輕,可提供高電壓、高電量,無記憶效應。

6. 鉛蓄電池

(1)電極:陰極(正極):二氧化鉛(*PbO*₂)

陽極(負極):鉛(Pb)

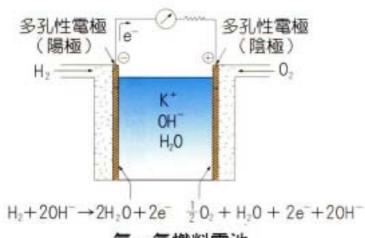
- (2) 電解質:比重 $1.2 \sim 1.3$ 的稀硫酸 (H_2SO_4) 溶液。
- (3)放電及充電反應:

陰極:
$$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{\ 2-} + 2e^- \xrightarrow{\hat{\kappa}^{\overline{a}}} PbSO_4 + 2H_2O$$

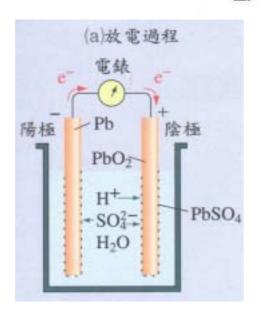
全反應:
$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 + 2e^ \stackrel{$$
 放電 $}{\longleftarrow}$ $2PbSO_4 + 2H_2O$

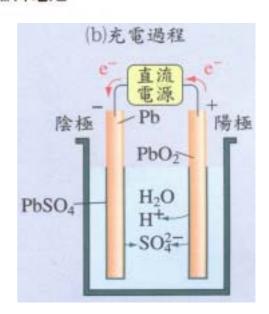
- (4) 電壓: $2.03\ Volt$ 。通常電瓶以 $3\sim6$ 個單位電池串聯而成,可提供 $6\sim12$ 伏特的電壓。
- (5)鉛蓄電池放電後,正負極的產物都是硫酸鉛,因此兩極的重量都是增加, 而硫酸的濃度變稀,電池輸出功率逐漸下降,最後不再放電。
- (6) 鉛蓄電池在放電及充電的過程中,在兩極都會產生氫氣和氧氣,消耗水 分,故常要補充水分以維持電池的正常運作。





氫一氧燃料電池





7. 燃料電池

- (1)以多孔性材質(如石墨)為電極,電極上覆蓋白金、鎳觸媒。
- (2)以高濃度氫氧化鉀為水溶液,以氫、甲烷等燃料及氧反應,反應過程中產生之電子移動即可產生電流。

(3)放電反應

陽極:
$$2H_{2(g)} + 4OH^{-}_{(aq)} \rightarrow 4H_{2}O_{(l)} + 4e^{-}$$

陰極:
$$O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + 4e^- \rightarrow 4OH^{-}_{(aq)}$$

全反應:
$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$$

(4)優點

(a) 由化學能直接轉換成電能(理論上效率可達 100%), 若再加上所產生的熱 能作汽電共生,則效率遠高於火力發電。

(b) 產物是純水,無環境污染。

名稱	負極 (燃料)	電解質	正極 (氧化劑)
鹼性電解液燃料電池	H ₂ (CH ₃ OHN ₂ H ₄)	КОН	O ₂
酸性電解液燃料電池	H ₂ (CH ₃ OH)	H ₃ PO ₄ (H ₂ SO ₄)	O ₂ (空氣)
熔融鹽電解質燃料電池	H ₂ (CO)	Li ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃ (Na ₂ CO ₃)	O ₂ + CO ₂
固體電解質燃料電池	H ₂ (CO)	ZrOCaO (Y ₂ O ₃)	O ₂ (空氣)

(5)使用限制

- (a) 三相接觸技術困難(氣態燃料、液態電解質與固態電極)
- (b)以白金或貴金屬為觸媒,價格昻貴。
- (c) 常應用於太空船,世界上也有部分地區已經使用於商業發電。日本的日 產汽車最近也試產了一批利用燃料電池動力的汽車,正在作實用測試。

4-4 電解與電鍍

1. 電解

- (1) 非自然發生的氧化還原反應,藉由外加電壓迫使氧化還原反應發生,此過程稱為電解。
- (2)電解池(或稱電解電池)
 - (a) 電解電壓: 電解反應的電位 $E^0 < 0$,不可自發,須由外界供給足夠電壓,

使得總電壓為正值,電解才會發生。

(b)電極:

陽極:發生氧化作用的電極,連接於電池的(+)極(陰極),陰離子游向 陽極則失去電子而生成原子或分子。

陰極:發生還原作作用的電極,連接於電池的(-)極(陽極),陽離子游向陰極則獲得電子而生成原子或分子。

(c) 電解液:離子晶體之熔融液或電解質的水溶液。

(3) 電解產物:使用惰性電極電解熔融液時:

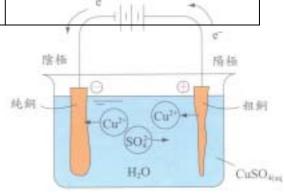
(a) 陽極發生陰離子氧化反應。

(b) 陰極發生陽離子還原反應。

2. 使用惰性電極電解水溶液

(1)陰、陽極的反應

電極	反應產物	半反應式		
	電解含 M^+ (鹼金屬難子)、 M^{2+} (鹼土金屬離子)、 Al^{3+} 、 M^{3+} (IIIB 族離子)、 Mn^{2+} 等活性較大金屬離子之水溶液時,陰極發生 H_2O 還原反應生成 H_2	$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$		



	選修化	ど 學(上)講義 編者:陳義忠 77
	電解含 H+(酸性)溶液: 陰極 發生 H+還原生成 H ₂	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
	電解含活性較小金屬的陽離子 (如: Cu ²⁺ 、Ag ⁺ 、Ni ²⁺ ····· 等),陰極發生金屬陽離子還原 成金屬	$M^{n+} + ne^- \to M$
	電解含 SO ₄ ² 、 NO ₃ 、 CIO ₄ 、 MnO ₄ 等最高氧化態之含氧酸根水溶液時 '陽極發生 H ₂ O 氧化反應生成 O ₂	$H_2O \to 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$
陽極反應	電解 F ⁻ 、CI ⁻ (稀) 時,陽極發 生 H ₂ O 氧化生成 O ₂	$H_2O \to 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$
應	電解含 OH^- (鹼性)溶液,陽極 發生 OH^- 氧化生成 O_2	$2OH^{-} \rightarrow H_{2}O + \frac{1}{2}O_{2} + 2e^{-}$
	電解 Cl ⁻ (濃)、Br ⁻ (濃)、Γ 時,陽極發生鹵素離子氧化生成 該鹵妻	$2X^- \to X_2 + 2e^-$

- (2) 電解 NaOH、KOH、 HNO_3 、 Na_2SO_4 、 KNO_3 等水溶液時,如同電解 H_2O , 全反應為 $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$
- (3) IA^+ 、 A^{2+} 、 Al^{3+} 等離子比 H_2O 難還原,故 H_2O 先還原; $SO_4^{\ 2-}$ 、 $NO_3^{\ -}$ 、 ClO_4^- 、 MnO_4^- 、 F^- 、 Cl^- (稀)不氧化或比 H_2O 難氧化,故 H_2O 先氧化。

3. 法拉第電解定律

- (1)第一定律:電流通過電解質溶液時,物質的析出量(或莫耳數)與通入總電 量成正比。
- (2) 第二定律:以相同電量進行電解反應,各種不同的物質所析出之量(與或 莫耳數)各物質的化學當量(離子電荷)成正比。
- (3)計算通則:

(a) 通入 e^{-} mol 數=析出物質的當量數=析出物質 mol 數×價數

$$\frac{It}{96500} = \frac{W}{E} = n \times 價數$$

I: 電流強度, t: 秒, W: 析出質量, E: 當量, n: 莫耳數

(b) 利用半反應式的係數關係來計算,如 $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$

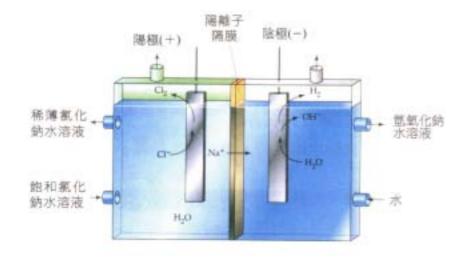
 e^{-} mol數: $Cu\ mol$ 數 = 2:1

(c) 電解稀 H_2SO_4 、NaOH 、 Na_2SO_4 、...等水溶液如同電解水,電解 1 mol 水需通電 2F 。 $2H_2O \xrightarrow{4F} 2H_2 + O_2$

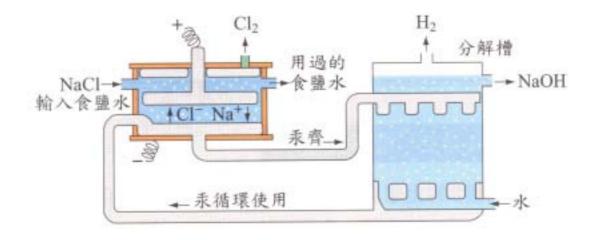
4. 電解的應用

- (1) 濃食鹽水的電解:電解食鹽水溶液是一項重要的化學工業,俗稱鹼氯工業,電解所得到的產物包括氫氣、氯氣及氫氧化鈉,其全反應為 $2NaCl_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \xrightarrow{\quad \hbox{$\equiv $\rm i}} H_{2(g)} + Cl_{2(g)} + 2NaOH_{(aq)}$
 - (a) 石棉隔膜電解法

利用石棉隔膜,把陰、陽極隔開,使陽極所產生的 $Cl_{2(g)}$ 不至於和陰極所產生的NaOH 再度發生反應,離子 Na^+ 可通過隔膜,但氫氣及氯氣不能通過。



(b) 汞極法:由於汞極法容易造成嚴重污染,產生汞污泥,現在已被隔膜法 取代。



(2)電解精煉鋁

(a) 流程:
$$Al_2O_3 \cdot xH_2O \xrightarrow{NaOH_{(aq)}\Delta} \xrightarrow{Bightarrow} NaAl(OH)_{4(aq)}$$
 $\xrightarrow{+CO_2 \text{ or } H^+} Al(OH)_{3(s)} \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3 \xrightarrow{+Na_3AlF_6} \xrightarrow{\text{熔融電解}} Al$

(b) 使用郝耳電解槽,其陰極為石墨內襯,以鋁礬土 (Al_2O_3) 作為原料,並加入冰晶石 (Na_3AlF_6) 助熔劑以降低熔點。

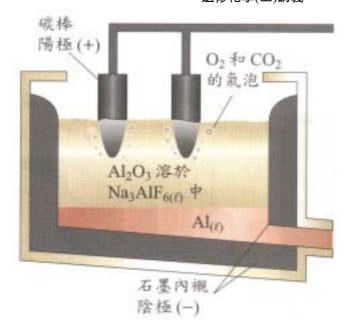
(c) 反應

陽極:
$$2Al_2O_{3(l)} + 3C_{(s)} \rightarrow 4Al^{3+}_{(l)} + 3CO_{2(g)} + 12e^{-}$$

陰極:
$$4Al^{3+}_{(l)} + 12e^{-} \rightarrow 4Al_{(l)}$$

全反應:
$$2Al_2O_{3(l)} + 3C_{(s)} \rightarrow 4Al_{(l)} + 3CO_{2(g)}$$





(3)電解精煉銅

- (a) 銅主要是從黃銅礦($CuFeS_2$)、輝銅礦(Cu_2S)而來,先將礦石壓碎研細,置入含有泡沫的油水中,泡沫吸附礦粉而浮於液面,岩石碎粒則沉於底部,除去岩石後,將泡沫乾燥烘烤,選出含銅量豐富的礦粉進行鍛燒,將硫化銅轉變成銅。 $Cu_2S_{(l)} + O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} 2Cu_{(l)} + SO_{2(g)}$
- (b) 將上述鍛燒所得之粗銅再以電解法純化,即可得到純銅。電解時以粗銅 為陽極,薄純銅為陰極,以硫酸銅和少量硫酸為電解液。
- (c) 反應

陽極:(粗

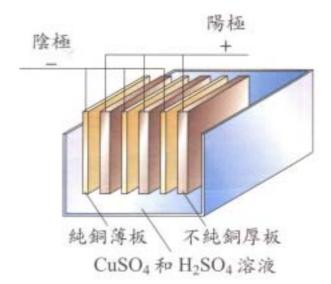
銅)
$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

陰極: $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$ (純

銅)

5. 電鍍

(1) 電鍍是利用電解原理及裝



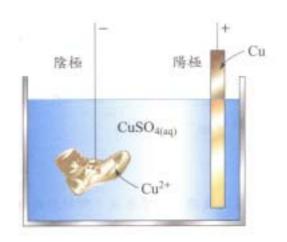
置,以外加直流電源讓溶液中的金屬離子還原為金屬,沉積在陰極的表面。

- (2) 欲鍍的金屬置於陽極,與直流電源的(+)極相接;被鍍的物體接於電源的 (-)極;以擬鍍金屬離子的電解質溶液作為電鍍液。
- (3)實例: 鐵板表面鍍銅
 - (a) 以銅片為陽極,被鍍金屬鐵為陰極,將兩者置於電鍍液中,通電進行電 鍍。
 - (b)各極反應

陽極:
$$Cu_{(s)} \to Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$$

陰極:
$$Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Cu_{(s)}$$
(附著於鐵板上)

(4) 非導體之電鍍前,可於被鍍體之表面塗上一層導電的石墨,便可將欲鍍的 金屬電鍍在被鍍體上。如下圖所示,在鞋子上塗抹石墨後置於陰極,以銅 為陽極,浸入硫酸銅電鍍溶液內進行電鍍。

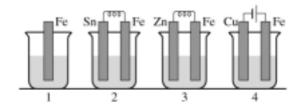


課後練習

- 4-1 電化學電池原理
- 一. 單一選擇題
 - 1、()乾電池中以鋅罐和碳棒分別當陰陽極,另糊狀的氯化銨、氯化鋅和二

氧化錳當電解質,其中二氧化錳的另一功能是 (A)催化劑 (B)去極化劑 (C)還原劑 (D)氧化劑 【86推廣教育】

- 3、()電化電池的電動勢(電壓)與下列何因素無關? (A)電極種類 (B)離子濃度 (C)溫度 (D)電極表面積
- 4、()如圖各容器中盛有海水,鐵在其中被腐蝕時,由快到慢的順序是 (A)4>2>1>3(B)2>1>3>4(C)4>2>3>1(D)3>2>4>1



5、()實驗室用鉛蓄電池作電源電解飽和食鹽水製取氯氣,已知鉛蓄電池放電時發生如下反應:負極: $Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-$

正極: $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$

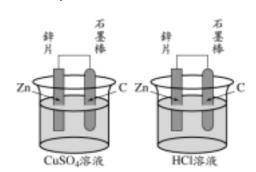
今若製得 Cl₂ 0.050 mol, 這時電池內消耗的硫酸的莫耳數至少是 (A)0.025 mol (B)0.050 mol (C)0.10 mol (D)0.20 mol

- 6、()把 a、b、c、d四種金屬片浸入稀硫酸中,用導線兩兩相連組成原電池。若 a、b 相連時,a 為負極;c、d 相連時,電流由 d 到 c;a、c 相連時,c 極上產生大量氣泡;b、d 相連時,b 上有大量氣泡產生,則四種金屬的活動性順序由強到弱為(A) a>b>c>d(B) a>c>d>b (C) c>a>b>d(D) b>c>a
- 7、()關於電池 Zn| Zn²+(0.1 M)||Cu²+(0.1 M)||Cu 之敘述何者為非?
 (A) ΔE = ΔE° (B)銅極為陰極 (C)鋅極為負極 (D)|| 符號代表鹽橋
 (E)陽極半反應為 Zn²++2e⁻→Zn
- 8、()有關電化電池之敘述,何者<u>為非</u>? (A)其電位隨溫度及離子濃度而改變 (B)在陽極進行氧化反應 (C)在陰極進行還原反應 (D)標準氧化電位為高者,較易得到電子
- 9、()鹽橋在電化電池中的主要功用為何? (A)增加電化電池的電位 (B)

增加電池內的離子濃度 (C)增加電池的電阻 (D)保持電池內離子的電中性

二. 多重選擇題

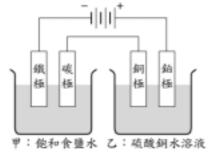
- 10、() 為保護地下銅管不受腐蝕,可將它與 (A)直流電極負極相連 (B)銅板相連 (C)直流電源正極相連 (D)鋅板相連
- 11、() 微型鈕扣電池在現代生活中有廣泛應用。有一銀鋅電池其電極 分別是 Ag₂O 和 Zn,電解質溶液為 KOH,電極反應為:



(B)在使用過程中,電子由 Ag₂O 極經外電路流向 Zn 極 (C)Zn 是 負極,Ag₂O 是正極 (D)Zn 電極發生還原反應,Ag₂O 電極發生氧 化反應

三. 問答題

- 12、兩個裝置如圖所示,試回答下面各問題
- (1)導線上會有電流產生嗎?
- (2)各電極的半反應式為何?
- (3)請標示陰極、陽極,以及導線上電子流動的 方向。
- (4)如果拆掉導線,各電極的反應為何?



四. 題組題

◎、甲、乙兩串聯電解槽同時電解飽和食鹽水及硫酸銅水溶液(如圖)。以固定

電流電解 10 分鐘,銅電極的質量增加 0.64 克。

(原子量 Na = 23, Cl = 35.5, Cu = 64, S = 32)試求:

- 13 電解之電流為若干安培?
- 14 在鉑電極可產生何種物質幾莫耳?
- 15 在碳電極可產生何種物質幾莫耳?
- 16 在鐵電極之半反應為何?
- 17 若電解後,甲杯溶液有 200 mL,此時甲杯溶液之 pH 值為若干?

◎、鋼鐵使用後未及時洗淨,殘留物中含有 NaCl,第二天便出現紅棕色銹斑, 為 Fe(OH)₂ 失水的產物,試用有關的電極反應式、離子方程式、化學方程式 表示 Fe(OH)₃ 的生成過程:

18	負極	o	
19	正極	0	
20	離子方程式		_ <
21	化學方程式		

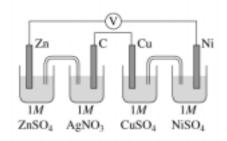
- 4-2 標準還原電位與電池電壓
- 一. 單一選擇題
- 1、()已知下列半反應標準電位 Au \rightarrow Au³⁺ + 3e⁻ E° = -1.42 伏特 $2Cl^{-} \rightarrow Cl_{2} + 2e^{-}$ E° = -1.36 伏特 則下列全反應的電動勢在標準狀態下為多少伏特? $2Au+3Cl_{2} \rightarrow 2Au^{3+}+6Cl_{-}(A)1.24$ (B)-1.54 (C)-0.21 (D)-0.06
- 2、() Au + 3K⁺(aq) ⇒ Au³⁺(aq) + 3K, E° = -4.43 V, 下列敘述何者為正確? (A) Au
 是比 K 更強的還原劑 (B) K⁺(aq) 的氧化力大於 Au³⁺(aq) (C) Au³⁺(aq) 是比

K⁺(aq)</sub> 更強的氧化劑 (D)在標準狀況下,反應從左向右進行

3、()參考下列還原電位:

$$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Zn$$
 $E^{\circ} = -0.76$ 伏特
 $Ni^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ni$ $E^{\circ} = -0.23$ 伏特
 $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu$ $E^{\circ} = +0.34$ 伏特
 $Ag^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Ag$ $E^{\circ} = +0.80$ 伏特

在如圖裝置中, 伏特計的讀數理論上應為 (A)0.07 伏特 (B)0.15 伏特 (C)0.99 伏特 (D)2.13 伏特



- 4、()已知 Zn Cu²+ 電池電壓為 1.10 伏特 , Zn Ag⁺ 電池電壓 ΔE° = 1.56 伏特 , 若定 Cu → Cu²+ + 2e⁻ , E° = 0.00 伏特 , 則 Ag⁺ + e⁻ → Ag E° = ? (A)0.8 伏特 (B)0.46 伏特 (C)-0.8 伏特 (D)-0.46 伏特
- 5、()在A、B、C、D四燒杯中各放30毫升1M的硫酸鋅、硫酸鎳、硫酸 銅及硝酸銀,依序以碳棒、鎳片、銅片、碳棒為電極,構成四個半電 池,問哪兩個半電池所組成的化學電池,其電位差最大?

已知:
$$E^{\circ}_{(Ag-Ag^{+})} = -0.80 \,\mathrm{V}$$
 ; $E^{\circ}_{(Ni-Ni^{2+})} = 0.25 \,\mathrm{V}$
 $E^{\circ}_{(Zn-Zn^{2+})} = 0.76 \,\mathrm{V}$; $E^{\circ}_{(Cu-Cu^{2+})} = -0.34 \,\mathrm{V}$ (A) A 與 B (B) A 與 C
(C) A 與 D (D) B 與 D

- 6、()非標準狀態對於電池電動勢的影響,可根據下列何者判斷反應的方向性? (A)勒沙特列原理 (B)亞佛加厥定律 (C)凡荷夫平衡理論 (D)查理定律
- 7、()標準電位定義之標準狀態之敘述,為下列何者? (A)氣態是指其溫度為 25℃,分壓為 1 atm 時 (B)液態是指其離子溫度為 0℃,離子有效濃度為 0.1 *M*(C)液態是指其離子溫度為 0℃,離子有效濃度為 1 *M* (D)固態是指其溫度在 0℃,壓力在 1 atm 時之最穩定狀態
- 8、()硫酸銅可安定存放於下列何種金屬容器中? (A)Zn(B)Al(C)Ni

(D)Ag

- 9、()有關以犧牲電極方式防止地下鐵管腐蝕之敘述,何者為正確? (A)使用之犧牲電極還原電位較鐵管低 (B)鐵管之還原電位較犧牲電極高 (C)犧牲電極吸收電子而還原 (D)鐵管放出電子而氧化
- 二. 多重選擇題
- 10、()一種新型電池,它以多孔鎳極為電極插入 KOH 溶液中,然後分別向 兩極上通過乙烷和氧氣,其電極反應式如下:

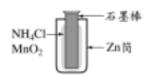
$$C_2H_6 + 18OH^- - 14e^- \rightarrow 2CO_3^{2-} + 12H_2O$$

 $7H_2O + \frac{7}{2}O_2 + 14e^- \rightarrow 14OH^-$

有關此電池的推斷正確的是 (A)通乙烷的電極為負極 (B)參加反應 的 O_2 與 C_2 H₆的莫耳數之比為 7:2(C)放電一段時間後, KOH 的莫 耳濃度不變 (D)電解質溶液中, CO_3^2 - 向正極移動

- 11、()一氧化還原反應的 △E° 值愈大,則下列敘述何者正確? (A)平衡常數 *K* 值愈大 (B)反應速率愈大 (C)平衡常數 *K* 值愈小 (D)反應速率愈小 (E) △E° 值與反應速率的大小無關
- 12、()下列何種方法可以使鋅銅電池的電動勢變大? (A)加 Na₂S_(aq)入鋅半電池(
- 13、()哪些材料製成容器可以裝硫酸銅溶液? (A)鉛 (B)銀 (C)錫 (D)銅 (E)鉑
- 4-3 蓄電池與燃料電池
- 一 單一選擇題
- 1、()在汽車使用之鉛酸電池可重複放電和充電,此種電池中陽極所進行的 反應是 (A)鉛與硫酸反應 (B)氧化鉛與硫酸鉛互換 (C)氧化鉛被硫 酸取代 (D)氧化鉛還原成鉛 【86 推廣教育】
- 2、()有一鉛蓄電池以 0.40 安培的電流放電 5 小時,總共消耗了多少克鉛? (Pb 原子量 207) (A)0.128 (B)7.72 (C)14.0 (D)15.4
- 3、()下列哪一種氣體常被通入於燃料電池之陰極中? (A)O₂ (B)H₂ (C)CH₄ (D)CH₃OH

在此電池放電時正極上發生反應的物質是 (A)Zn (B)碳 $(C)NH_a^{\dagger} \Pi MnO_{5}$ $(D)Zn^{2+} \Pi NH_{3}$



- 5、()下列何種電池具商業化潛力,為提供能源的另一有效途徑? (A)乾電池 (B)蓄電池 (C)光電池 (D)燃料電池
- 6、()實驗室用鉛蓄電池作電源電解飽和食鹽水製取氯氣,已知鉛蓄電池放電時發生如下反應:

負極 Pb + SO₄²⁻ ⇌ PbSO₄ +2e⁻

正極 $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$

今若製得 Cl_2 0.050 莫耳,這時電池內消失的 H_2SO_4 的莫耳數至少是 (A)0.025 mol (B)0.050 mol (C)0.10 mol (D)0.20 mol

- 7、()用鉑電極放置在 KOH 溶液中,然後分別向兩極通入 CH_4 和 O_2 ,即可產生電流,稱之為燃料電池。下列敘述中何者正確?
 - ←通CH₄的電極為正極

个正極電極反應式是O, +2H,O+4e⁻ ⇌ 4OH⁻

- →通 CH_4 的電極反應式是 CH_4 +2 O_2 +4 $e^ \rightleftharpoons$ CO_3^{2-} +2 H_2O
- ↓負極的電極反應式是 CH₄ +10OH⁻ 8e⁻ ⇌ CO₃²⁻ +7H₂O
- ○放電時溶液中的陽離子向負極移動
- ±放電時的陰離子向負極移動
- "放電過程中 KOH 溶液的濃度不變 $(A) \longleftrightarrow (B)^{\uparrow} \downarrow \pm (C)^{\uparrow} \circ \pm$ " $(D) \downarrow \circ \pm$ "

二. 計算題

- 8、已知燃料電池全反應式為: $2H_{2(g)}+O_{2(g)}$ ⇒ $2H_2O_{(l)}$ $E^{\circ}=1.23V$ 試根據上式計算,每產生 1 克的水時,可提供多少仟焦耳(kJ)的電能?
- 9、美國阿波羅太空梭上使用的氫氧燃料電池是一種新型化學能源。其兩個電極均由多孔性碳製成,通入的氣體由孔隙中溢出並在電極表面放電。
 - (1)氫氧燃料電池的優點是能量轉換率高,無污染,最終產物只有水。太空 梭上三位宇航員的生活用水均由燃料電池提供,已知燃料電池發 1 度電 時生成 350 g 水。試計算能量轉化率。(2H_{2(g)}+O_{2(g)}⇔2H₂O_(l);

 $\Delta H_2 = -275 \text{ kJ/mol}$

(2)燃料電池的輸出電壓為 1.2 V, 要使標有 1.2 V 1.5 W 的小燈泡連續發光 1 小時,則消耗 H₂ 在標準狀況下的體積為多少 L?

三. 問答題

- 10、寫出下列反應之方程式並平衡之。
 - (1)勒克朗舍乾電池全反應
 - (2)鉛蓄電池充電時之全反應
 - (3)氫氧燃料電池,陽極之半反應
 - (4)以銅電極電解CuSO4(an) 時,陽極之半反應

4-4 電解與電鍍

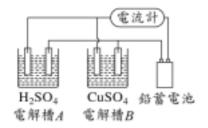
一. 單一選擇題

- 1、()將含有 0.4 mol Cu(NO₃) ₂ 和 0.4 mol KCl 的水溶液 1 L, 用惰性電極電解一段時間後,在一個電極上析出 0.3 mol Cu, 此時在另一電極上放出氣體的體積(標況)約為 (A)5.6 L(B)6.72 L(C)2.8 L(D)13.44 L
- 2、()工業上電解濃食鹽水,為何常在陽極及陰極間,放置陽離子交換膜? (A)防止陰極的 NaOH 與陽極的 Cl₂起作用 (B)保持溶液之 pH 值不變 (C)作為鹽橋 (D)只允許鈉離子進入陰極,增加鈉金屬之產率
- 3、()電解下列各溶液(0.1M),何者在陽極產生的氣體和其他三者<u>不同</u>? (A) H_2SO_4 (B)NaOH (C)NaCl (D) Na_2SO_4
- 4、()利用鉑電極電解下列水溶液,何者反應後之[H⁺] 濃度增加? (A)稀食 鹽水溶液 (B)CuSO_{4(a)} (C)KI_(a) (D)濃食鹽水溶液
- 5、()三個分別盛有熔化的 Al₂O₃ (加水晶石)、MgCl₂和 KCl 之電解槽串聯,進行電解,在相同時間內析出的鋁、鎂、鉀三種金屬的質量比,何者正確? (A)9:8:13 (B)3:2:1 (C)2:3:6 (D)3:4:13
- 6、()鋼鐵在潮濕環境中發生電化銹蝕時正極所發生的主要反應,何者正確? (A)Fe-2e⁻ → Fe²⁺ (B)2H⁺ + 2e⁻ → H₂ ↑
 (C)4OH⁻ 4e⁻ → 2H₂O + O₂ ↑ (D)2H₂O + O₂ + 4e⁻ → 4OH⁻
- 7、()在純水中加入莫耳數相等的 Ag⁺ 、 Pb²⁺ 、 Na⁺ 、 NO₃ 、 SO₄²⁻ 、 Cl⁻ ,再

用惰性電極電解此溶液,並收集兩極電解產物,則所得氧化物與還原產物的質量比最接近於(A)16:207(B)108:35.5(C)39.5:108(D)8:1

二. 計算題

8、如下圖之電解裝置,兩槽之電極均用白金電極,A 槽為稀硫酸水溶液,B 槽為硫酸銅(Ⅱ)之水溶液。



若在電流計測得 965 毫安培之電流通入電解 105 秒, 則:(S=32, Cu=64)

- (1) *A* 槽之兩極共收集 0℃, 1 atm 下之氣體 672 mL, 則流過 *A* 槽之電量 若干?
- (2) B槽之陰極可析出銅若干克?
- (3)若鉛蓄電池內含 30%之稀硫酸電解液 2000 g,則以 965 毫安培之電流 連續行電解 105 秒後,鉛蓄電池內之電解液之硫酸濃度為若干%?
- (4)鉛蓄電池之正極半反應為何?

三. 問答題

9、以相同電量電解硫酸銅溶液(CuSO₄)、硝酸銀溶液(AgNO₃),所析出銅、銀的莫耳數比為多少?

- 10、銀戒指在含硫化氫的空氣中,會產生反應而生成黑褐色的硫化銀與水。
 - (1)寫出此反應的方程式。
 - (2)若 1.080 克銀戒指在含 0.0170 克硫化氫和 0.320 克氧的空氣中完全反應後,可得硫化銀若干克?
 - (3)在不損失任何銀成份的情況下,欲恢復成原來的色澤,可將此黑褐色銀 戒指放在含小蘇打水的鋁鍋內加熱,產生下列反應,則何者為氧化劑? 該反應 Ag₂S 的克當量數為何?

 $3Ag_2S_{(s)}+2AI_{(s)}+6OH_{(ac)}^- \rightarrow 6Ag_{(s)}+3S_{(ac)}^{2-}+2AI(OH)_{3(s)}$ $\triangle E^{\circ} = 1.62 \text{ V}$

(4)已知 $AI(OH)_{3(s)} + 3e^{-} \rightarrow AI_{(s)} + 3OH^{-}_{(aq)}$ $E^{\circ} = -2.31 \text{ V}$

則半反應: $Ag_2S_{(s)}+2e^-\rightarrow 2Ag_{(s)}+S_{(aq)}^{2-}$ 的 E° 值為多少伏特?

(原子量 H = 1.0; O = 16.00; S = 32.0; Ag = 108) 【90 日大】

四. 題組題

- ◎、郝耳 22 歲就發明了電解法製鋁,一百年來郝耳法仍然是最主要的工業製 鋁法,將鋁礬土除去鐵雜質後,在電解槽中與冰晶石(Na₃AIF6, 熔點 1000 °C)混合進行電解
- 11 鋁礬土主要成份的化學式是____。
- 12 電解時槽內反應溫度是 950℃, 鋁礬土及冰晶石混合的電解質呈物質三態中的______態。
- 13 寫出此電解反應的化學方程式。
- 14 若電解後收得 27 克的純鋁,(鋁原子量 27.0;1 法拉第=96500 庫侖)
 - ←至少需要鋁礬土多少克? ↑需要多少庫侖電量?
 - ←↑以鉑為電極,電解 CuSO₄之水溶液。在此電解中,使 0.850 安培的電流通 過 15.0 分鐘。試計算:
- 15 所通過的電量(法拉第)若干?
- 16 在陰極應沉積若干重量之銅?(原子量: Cu =63.5)
- 17 在STP 時,陽極應放出若干體積之氧氣?

答案:

- 4-1 電化學電池原理
- 一. 單一選擇題

1, (B) 2, (C) 3, (D) 4, (A) 5, (C) 6, (B) 7, (E) 8, (D) 9, (D)

二.多重選擇題

10, (AD) 11, (AC)

三.問答題

- 12、(1)兩者均有電流產生。
 - (2)在CuSO₄溶液中的反應

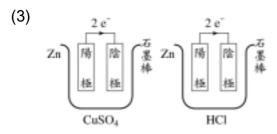
鋅片:Zn_(s)→Zn²⁺(aq)+2e⁻

石墨棒:Cu²+_(aq)+2e¯→Cu_(s)

在 HCI 溶液中的反應

鋅片: Zn_(s)→Zn²⁺(aq)+2e⁻

石墨棒:2H+_(aq)+2e⁻→H_{2(g)}



(4)拆掉導線後,石墨棒不反應,但鋅片均會和溶液反應,其電極半反應為 $Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

四. 題組題

(13)3.2

(14)氧;0.005

(15)氯; 0.01

 $(16) 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$

(17)13

$$(18) 2 \text{Fe} - 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{2+}$$

$$(19) 2H_2O + O_2 + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$$

(20)
$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)$$
,

(21)
$$4\text{Fe(OH)}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Fe(OH)}_3$$

4-2 標準還原電位與電池電壓

一. 單一選擇題

1, (D) 2, (C) 3, (C) 4, (B) 5, (D) 6, (A) 7, (A) 8, (D) 9,

(A)

二. 多重選擇題

10、(AB) 11、(AE) 12、(ACD) 13、(BDE)

4-3 蓄電池與燃料電池

一. 單一選擇題

1, (A) 2, (B) 3, (A) 4, (C) 5, (D) 6, (C) 7, (B)

二. 計算題

- 8、約 13.2 kJ/克水
- 9、(1)64.7% (2)0.65
- 三. 問答題
- 10. (1) $Zn + 2NH_4Cl + 2MnO_2 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_2Cl_2 + Mn_2O_3 + H_2O$
 - (2) $2PbSO_4 + 2H_2O \rightleftharpoons Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4$
 - (3) $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$
 - (4) $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$

4-4 電解與電鍍

一. 單一選擇題

1, (A) 2, (A) 3, (C) 4, (B) 5, (D) 6, (D) 7, (D)

二. 計算題

8、(1) 3860 庫侖 (2) 30.72 克 (3) 26.1% (4) $PbO_{2(s)} + 4H^{+}_{(aq)} + SO_{4}^{2-}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow PbSO_{4(s)} + 2H_{2}O_{(\ell)}$

三. 問答題

- 9、從半反應式 $Cu^{2+} + 2e^- \to Cu$, $Ag^+ + e^- \to Ag$,因此,每析出 1 莫耳銅需要 2 法拉第電量;每析出 1 莫耳銀需要 1 法拉第電量。當通以相同電量時,所析出銅、銀金屬的莫耳數與離子所帶電荷成反比,即莫耳數比, $Cu:Ag=\frac{1}{2}:\frac{1}{1}=1:2$ 。
- 10, $(1)4Ag + 2H_2S + O_2 \rightarrow 2Ag_2S + 2H_2O$
 - (2)0.124 克
 - $(3)Ag_2S$; 0.001
 - (4) 0.69 V

四. 題組題

- $(11)Al_2O_3$
- (12)液
- $(13)2Al_2O_3 \xrightarrow{Na_3AlF_6} 4Al + 3O_2$
- $(14) \leftarrow 51 \text{ g} \quad \uparrow 2.90 \times 10^5 \text{ coul}$
- (15)7.93×10⁻³ 法拉第
- (16)0.252 g
- $(17)4.44 \times 10^{-2}$ 升