



電池化學

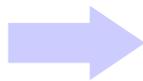


課程大綱

- ★ 何謂化學電池
 - ★ 化學電池的原理
 - ★ 標準還原電位
 - ★ 半電池電位特性
 - ★ 半電池電位的應用
- 

何謂電化學電池

電化學

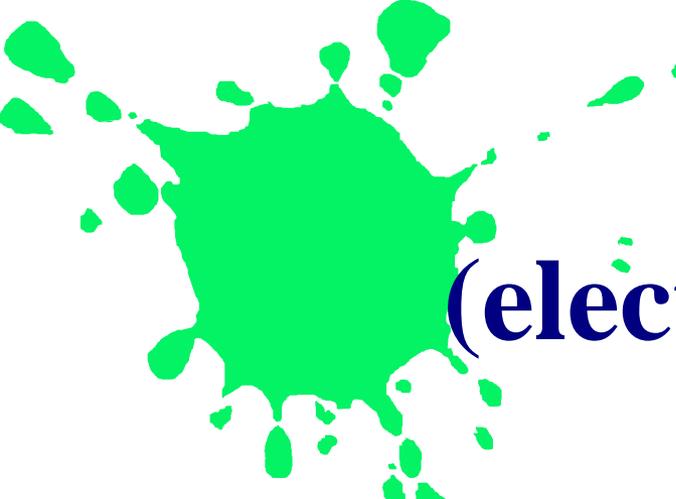


研究電子在物質間的失去或獲得的轉移作用，這種作用也是氧化還原反應。

化學電池



利用氧化還原反應將化學能轉變成電能的一種裝置。



電化電池 (electrochemical cell)

- ★ 又稱伏特電池(voltaic cell)或加凡尼電池(galvanic cell)
 - ★ 利用化學反應的發生，同時產生兩個電極間的電位差，這個電位差可以產生電流。
- 



化學電池的原理(一)

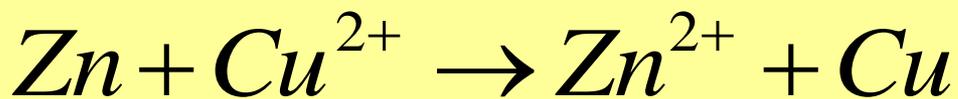
★ 在自發性的氧化還原反應，還原劑發生氧化反應時，會放出電子，當這些電子往氧化劑的方向移動時，氧化劑因得到電子而發生還原反應。

以鋅銅電池來說明：



化學電池的原理(二)

氧化數增加



(0)

(+2)

(+2)

(0)

氧化數減少

產生電子



得到電子

產生的
電子如
何利用?



自發性的氧化還原反應

氧化電位 + 還原電位 > 0

鹽橋

- ❖ 電化電池的兩個半電池間必須以裝滿鹽類溶液的**U形管**連接，否則導線中便無電流產生。
- ❖ 組成：不與電池液反應的強電解質鹽類飽和溶液。
- ❖ 任務：提供離子使溶液呈現**電中性**。
- ❖ 功能：使導線中有電子流動時，離子保持移動，讓溶液內保持電中性。

電極(一)

★依反應區分

- ❖陽極：發生氧化反應，電子流出到外電路，又稱負極。
- ❖陰極：發生還原反應，電子由外電路流入，又稱正極。

電極(二)

☆ 依材料活性區分

❖ **活性電極**：放電反應時，電極參與反應，如鋅-銅電池的**鋅電極**跟**銅電極**。

❖ **惰性電極**：放電反應時，電極只傳送電子，本身**不參與反應**，沒有變化，通常由**鉑電極**或**碳棒**組成。

電 極(三)

陽 極	發生氧化反應的電極
陰 極	發生還原反應的電極

正 極	電位低的電極	電子流 流入	電流 流入
負 極	電位高的電極	電子流 流出	電流 流出

電池符號(一)

★表示法：

陽極|陽極溶液||陰極溶液|陰極

❖單垂線：表示相的界面，界面間存在電位差。

❖雙垂線：表示鹽橋，鹽橋中的電解質離子不起任何化學反應。

電池符號(二)

★表示法：

陽極|陽極溶液||陰極溶液|陰極

❖左邊電極：陽極（氧化極）

❖右邊電極：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。

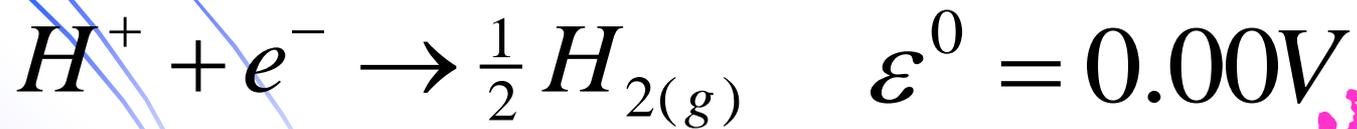


參考電極

- ★ 電化電池的電位差，不能由一個電極測得，故通常選定一個特定的電極為標準，來測定一系列的電極電位，這個特定的電極稱為**參考電極**。
 - ★ 習慣上以**氫電極**為參考電極。
- 

標準氫電極

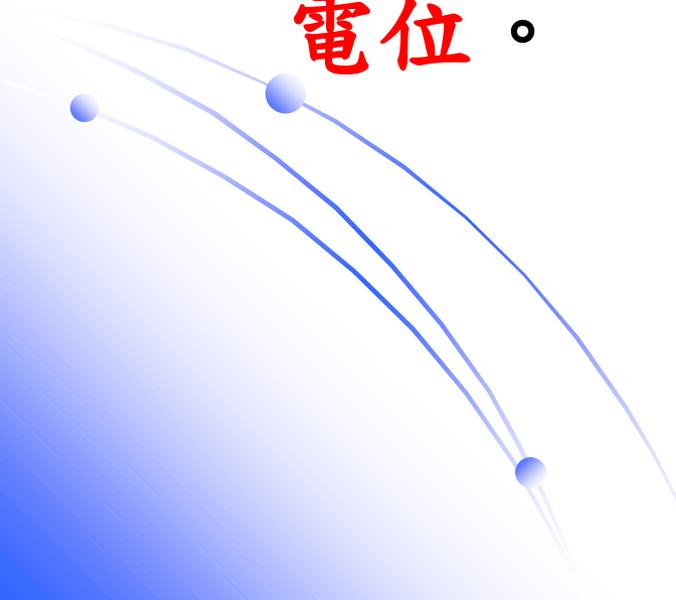
- ★ 氫為氣體，故以玻璃管中裝白金導線，此導線連接白金薄片。
- ★ 將此玻璃管浸入含1M氫離子的溶液中，並由側管不斷通入氫，使氫氣的壓力維持在1atm，並規定其電位為0 Volve。





標準電位

★任何一個半電池如與氫電極組成電池時，在**標準狀況**所測得的電位差，就稱為該電池的**標準電極電位**。



電位的意義

★ 一金屬浸於含有該金屬離子的溶液時，金屬在溶液的接觸面有兩種反應傾向。

❖ 氧化傾向

❖ 還原傾向

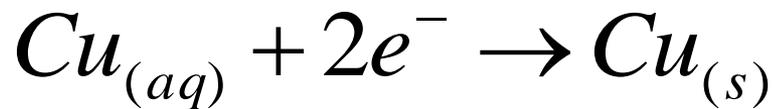
氧化傾向

★ 金屬原子失去電子，生成陽離子，陽離子溶於水中。此反應的電位稱為氧化半反應。



還原傾向

★ 溶液中的金屬離子獲得電子而析出金屬原子附著在金屬板上。此反應的電位稱為**還原半電位**。



表一 金屬之還原電位

金屬離子之 還原半反應式	電位差 (ϵ)	金屬離子之 還原半反應式	電位差 (ϵ)
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	$\epsilon = -3.045$	$\text{Ce}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ce}$	$\epsilon = -2.483$
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	$\epsilon = -2.952$	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	$\epsilon = -2.363$
$\text{Rb}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Rb}$	$\epsilon = -2.952$	$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Be}$	$\epsilon = -1.847$
$\text{Cs}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cs}$	$\epsilon = -2.923$	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	$\epsilon = -1.662$
$\text{Ra}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ra}$	$\epsilon = -2.916$	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	$\epsilon = -1.180$
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba}$	$\epsilon = -2.906$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	$\epsilon = -0.7628$
$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sr}$	$\epsilon = -2.888$	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	$\epsilon = -0.744$
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	$\epsilon = -2.866$	$\text{Ga}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ga}$	$\epsilon = -0.529$
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	$\epsilon = -2.714$	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	$\epsilon = -0.4402$

表一 金屬之還原電位(續)

金屬離子之 還原半反應式	電位差 (ϵ)	金屬離子之 還原半反應式	電位差 (ϵ)
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	$\epsilon = -0.408$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	$\epsilon = +0.337$
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	$\epsilon = -0.4029$	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	$\epsilon = +0.521$
$\text{Ti}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}$	$\epsilon = -0.3363$	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	$\epsilon = +0.5355$
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	$\epsilon = -0.277$	$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow$ MnO_4^{2-}	$\epsilon = +0.564$
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	$\epsilon = -0.250$	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow$ H_2O_2	$\epsilon = +0.6824$
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	$\epsilon = -0.136$	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$\epsilon = +0.771$
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	$\epsilon = -0.126$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}$	$\epsilon = +0.788$
$2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$\epsilon = 0.000$	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	$\epsilon = +0.7991$
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	$\epsilon = +0.142$	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	$\epsilon = +0.854$
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	$\epsilon = +0.150$		



還原電位的意義

- 電位的高低與溫度、壓力、電解質溶液的濃度有關。

反應的傾向

★**還原電位小者**：失去電子的傾向大，本身易氧化，還原力大，為一強還原劑，容易使其他物質還原，具有較大的氧化電位。

★**還原電位大者**：獲得電子的傾向大，本身易還原，氧化力大，為一強氧化劑，容易使其他物質氧化，具有較小的氧化電位。

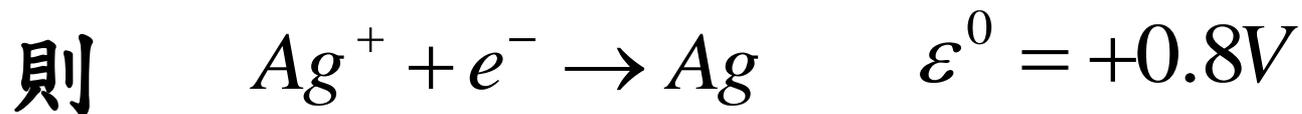
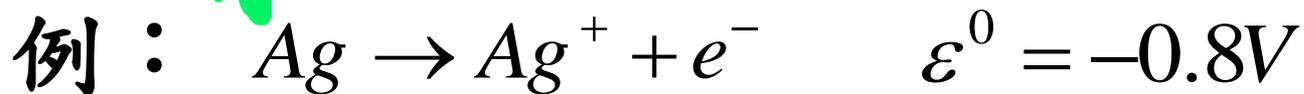
金屬氧化電位順序

亦可稱為金屬離子化傾向，金屬還原力大小，金屬還原劑強度，金屬活性大小。

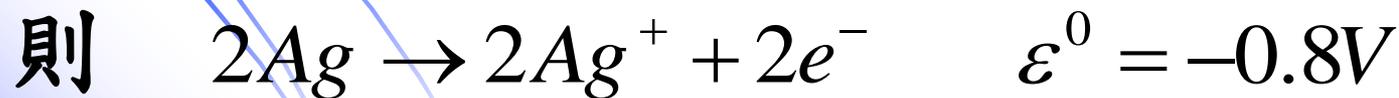
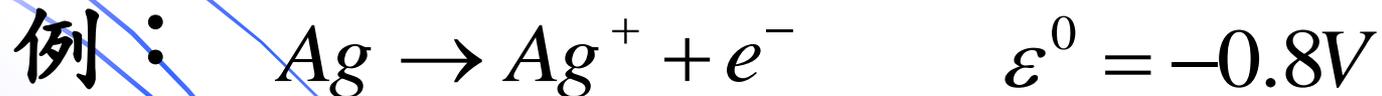
Li > Rb > K = Cs > Ba > Sr > Ca > Na > Mg > Al > Mn > Zn > Cr > Fe > Co > Ni > Sn > Pb > H₂ > Cu > Hg > Ag > Pt > Au

半電池電位的特性

★ 半反應逆寫時，其 ε^0 值為等值異號。

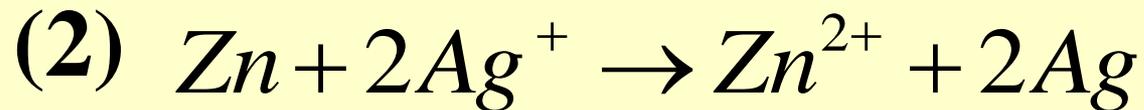
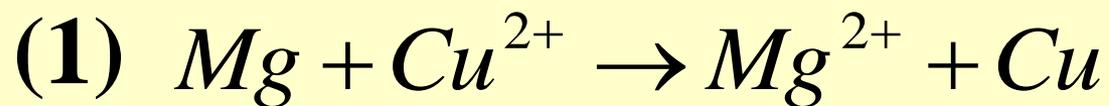


★ 半反應的係數 $\times n$ 倍時，其 ε^0 值不變。



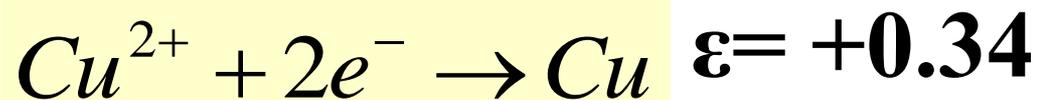
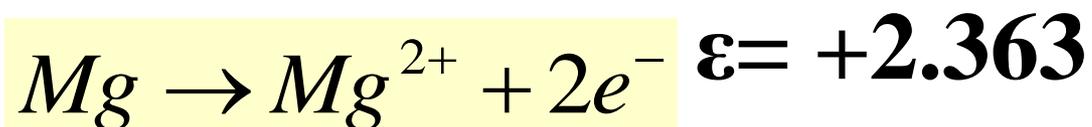
例題一

請寫出下列各反應之電位：

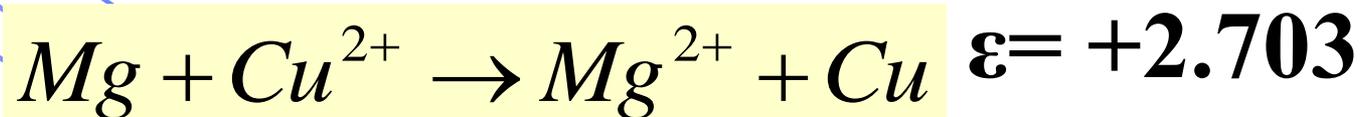


例題一解答

(1)

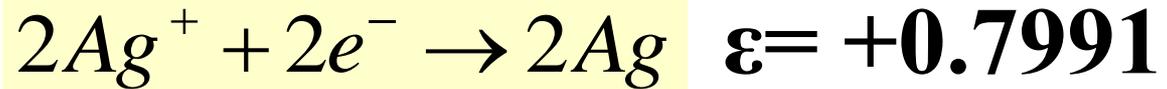
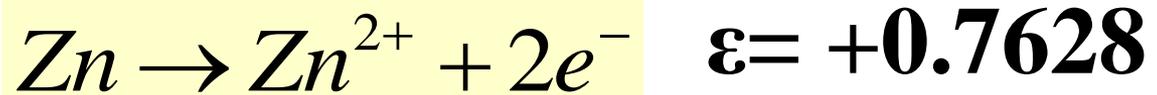


+)

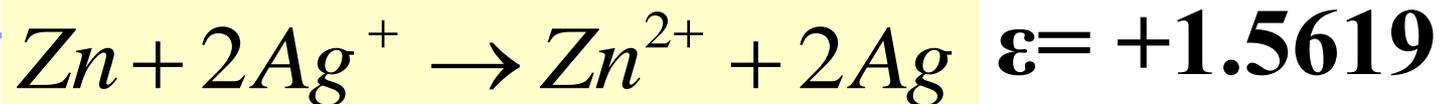


例題一解(續)

(2)



+)



半電池電位的應用

- ★ 預測氧化還原反應是否自然發生。
 - ❖ 全反應 $\Delta\varepsilon^0 > 0$ ，則反應自然發生。
 - ❖ 全反應 $\Delta\varepsilon^0 < 0$ ，則反應非自然發生。
- ★ 預測氧化劑還原劑的相對強度。
 - ❖ 氧化電位愈大者為愈強的還原劑。
 - ❖ 還原電位愈大者為愈強的氧化劑。
- ★ 預測電化電池的電動勢。

反應條件對電池電壓的影響

- 定性討論

- ★ 反應往生成物方向進行的趨勢愈大，電池電壓變大。
- ★ 反應往反應物方向進行的趨勢愈大，電池電壓變小。
- ★ 放電反應達成平衡時，電池電壓為零。
- ★ 電池產生電能為放熱反應，溫度升高時平衡向左，所以電池電壓降低；降低溫度時平衡向右，所以電池電壓升高。

反應條件對電池電壓的影響

- 定量討論

★ 假設電池反應式為



★ 則電池電壓為

$$\Delta \varepsilon = \Delta \varepsilon^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$= \Delta \varepsilon^0 - \frac{0.0591}{n} \log K$$