

鋰離子標準還原電位異常的探討

施建輝

國立新竹科學園區實驗高級中學

教育部高中化學學科中心

schemistry0120@gmail.com

■ 為何鋰離子的標準還原電位值最負？

的難易程度而定，但測量「標準還原電位」是在水中測定，涉及金屬離子水合能的大

問：在標準還原電位表中，鋰離子的標準還原電位最負，亦即鋰金屬的標準氧化電位最正，但常見的鹼金屬活性的順序為 $K > Na > Li$ ，如何解釋此一現象？

常見的標準還原電位表如表 1 所示，其中 Na, K, Li 的標準還原電位分別為 -2.71 V , -2.93 V , -3.05 V 。

■ 解答一：以水合能大小說明

一般所謂的金屬「活性」大小，是以該金屬與氧反應

表 1：標準還原電位表（取自翰林選修化學上冊）

還原反應	E° (V)	還原反應	E° (V)
$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2.87	$Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0.25
$Co^{3+}_{(aq)} + e^- \rightarrow Co^{2+}_{(aq)}$	1.82	$Co^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Co(s)$	-0.28
$Au^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow Au(s)$	1.50	$Cd^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cd(s)$	-0.40
$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-_{(aq)}$	1.36	$Cr^{3+}_{(aq)} + e^- \rightarrow Cr^{2+}_{(aq)}$	-0.41
$O_2(g) + 4H^+_{(aq)} + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	1.23	$Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Fe(s)$	-0.44
$Br_2(l) + 2e^- \rightarrow 2Br^-_{(aq)}$	1.07	$Cr^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow Cr(s)$	-0.74
$2Hg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}_{(aq)}$	0.92	$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	-0.76
$Hg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Hg(l)$	0.85	$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-_{(aq)}$	-0.83
$Ag^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Ag(s)$	0.80	$Mn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Mn(s)$	-1.18
$Hg_2^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow 2Hg(l)$	0.79	$Al^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow Al(s)$	-1.66
$Fe^{3+}_{(aq)} + e^- \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)}$	0.77	$Be^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Be(s)$	-1.70
$I_2(s) + 2e^- \rightarrow 2I^-_{(aq)}$	0.53	$Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Mg(s)$	-2.37
$Cu^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Cu(s)$	0.52	$Na^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Na(s)$	-2.71
$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	0.34	$Ca^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Ca(s)$	-2.87
$Cu^{2+}_{(aq)} + e^- \rightarrow Cu^+_{(aq)}$	0.15	$Sr^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Sr(s)$	-2.89
$Sn^{4+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}_{(aq)}$	0.15	$Ba^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Ba(s)$	-2.90
$S(s) + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_2S(g)$	0.14	$Cs^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Cs(s)$	-2.92
$2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0.00	$Rb^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Rb(s)$	-2.92
$Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Pb(s)$	-0.13	$K^+_{(aq)} + e^- \rightarrow K(s)$	-2.93
$Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Sn(s)$	-0.14	$Li^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Li(s)$	-3.05

小。鋰離子由於水合能甚大，故在金屬陽離子中，標準還原電位最負。以上是高中化學老師回答學生常用的敘述方式，若有學生追根究柢，此一敘述恐怕無法滿足學生的好奇心。

■ 解答二：以能量變化說明

在無機元素化學(科學出版社)一書中，有精闢的說明，整理如下，供各位參考：

一、鹼金屬在水中形成水合離子的能量變化(圖1)

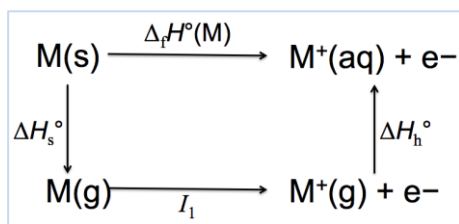


圖 1：鹼金屬在水中形成水合離子的能量變化

- (1) $\Delta_f H^\circ$ 即鹼金屬失去電子形成水合離子所需能量， ΔH_s° 為金屬的昇華熱， ΔH_h° 為氣態金屬離子的水合能， I_1 為鹼金屬的第一游離能。
- (2) $\Delta_f H^\circ = \Delta H_s^\circ + I_1 + \Delta H_h^\circ$
- (3) 鹼金屬元素的热力學數據(表2)

(4) 計算鹼金屬失去電子形成水合離子所需能量：

$$\Delta_f H^\circ(\text{Li}) = 161 \text{ kJ mol}^{-1} + 520 \text{ kJ mol}^{-1} + (-522 \text{ kJ mol}^{-1}) = 159 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{Na}) = 108.7 \text{ kJ mol}^{-1} + 496 \text{ kJ mol}^{-1} + (-406 \text{ kJ mol}^{-1}) = 199 \text{ kJ mol}^{-1}$$

由於 Li 變成 $\text{Li}^+(\text{aq})$ 的過程所需總能量較小，因此鋰比鈉容易失去電子形成水合離子，故在水中，鋰是鹼金屬中最強的還原劑。

二、金屬標準還原電位的計算：以 Li 與 Na 為例

為了獲得金屬標準還原電位，設計 $\text{M}^+(\text{aq})$ 得到電子的反應，如圖 2 所示。

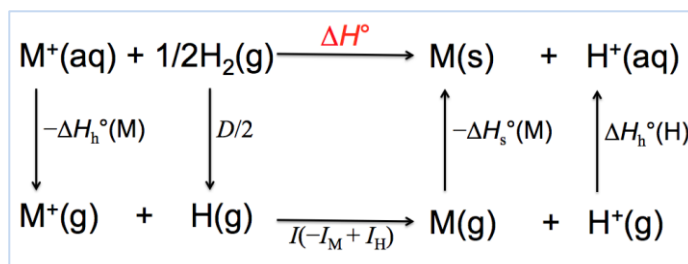


圖 2：金屬標準還原電位的計算過程示意圖

- (1) ΔH° 即鹼金屬離子與氫氣反應的能量變化， $\Delta H_h^\circ(\text{M})$ 與 $\Delta H_h^\circ(\text{H})$ 分別為氣態金屬離子與氣態氫離子的水合能， D 為氫的鍵解離能， I_M 與 I_H 分別為鹼金屬與氫原子的游離能， ΔH_s° 為金屬的昇華熱。

表 2：鹼金屬元素的热力學數據(單位： kJ mol^{-1})

鹼金屬元素 (M)	Li	Na	K	Rb	Cs
ΔH_s°	161	108.7	90.0	85.8	78.8
I_1	520	496	419	403	376
ΔH_h°	-522	-406	-322	-297	-266

$$(2) \quad D = 436 \text{ kJ mol}^{-1}, I_{\text{H}} = 1310 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta H_{\text{h}}^{\circ}(\text{H}) = -1090 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

$$(3) \quad \Delta H^{\circ} = [\Delta H_{\text{h}}^{\circ}, \text{M} + (-I_{\text{M}}) + (-\Delta H_{\text{s}}^{\circ}, \text{M})] + [(D/2) + I_{\text{H}} + \Delta H_{\text{h}}^{\circ}, \text{H}] = \Delta H_1^{\circ} + \Delta H_2^{\circ}$$

$$\text{Li} \quad \Delta H_1^{\circ} = 522 \text{ kJ mol}^{-1} + (-520 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-161 \text{ kJ mol}^{-1}) = -159 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Na} \quad \Delta H_1^{\circ} = 406 \text{ kJ mol}^{-1} + (-496 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-108.7 \text{ kJ mol}^{-1}) = -199 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{H}_2 \quad \Delta H_2^{\circ} = 218 \text{ kJ mol}^{-1} + 1310 \text{ kJ mol}^{-1} + (-1090 \text{ kJ mol}^{-1}) = 438 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Li} \quad \Delta H^{\circ} = (-159 \text{ kJ mol}^{-1}) + 438 \text{ kJ mol}^{-1} = 279 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Na} \quad \Delta H^{\circ} = (-199 \text{ kJ mol}^{-1}) + 438 \text{ kJ mol}^{-1} = 239 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(4) 從熱力學函數表中可以查出

$$\text{Li 的 } \Delta S^{\circ} = -50.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ k}^{-1} \text{ 與 Na 的 } \Delta S^{\circ} = -73.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ k}^{-1}.$$

(5) 計算 $\Delta G^{\circ} (= \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ})$ ，如下：

$$\text{Li} \quad \Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = 279 \text{ kJ mol}^{-1} - 298.15 \text{ K} \times (-50.3/1000) \text{ kJ mol}^{-1} = 294 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Na} \quad \Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = 239 \text{ kJ mol}^{-1} - 298.15 \text{ K} \times (-73.8/1000) \text{ kJ mol}^{-1} = 261 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(6) 根據 $\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$ ，計算得到 E° ：

$$\begin{aligned} \text{Li} \quad E^{\circ} &= -\Delta G^{\circ}/nF = -294 \text{ kJ mol}^{-1}/(1 \times 96.5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ V}^{-1}) = -3.05 \text{ V} \\ &= E^{\circ}(\text{Li}^+/\text{Li}) - E^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}) = E^{\circ}(\text{Li}^+/\text{Li}) - 0 \end{aligned}$$

$$(7) \quad \text{Li} \quad E^{\circ}(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3.05 \text{ V}$$

同理，

$$\text{Na} \quad E^{\circ}(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2.72 \text{ V}$$

■ 參考資料

1. 無機元素化學(第二版), 科學出版社。