

## 物質科學\_化學篇(下)

### 第八章 氧化還原反應

#### 8-1 氧化還原的定義

##### 1. 氧化反應

(1)狹義的定義：物質與氧化合或失去氫的反應。例如：

碳燃燒  $C + O_2 \rightarrow CO_2$ ；硫粉燃燒  $S + O_2 \rightarrow SO_2$ ；銅加熱變黑  $2Cu + O_2 \rightarrow 2CuO$

(2)廣義的定義：凡失去電子或氧化數增加的反應。例如：

鋅片放入硫酸銅溶液中： $Zn_{(s)} + CuSO_{4(aq)} \rightarrow ZnSO_{4(aq)} + Cu_{(s)}$ ，對  $Zn$  而言

$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$  稱為氧化半反應， $Zn$  失去電子或氧化數增加，稱  $Zn$  發生氧化反應。

##### 2. 還原反應

(1)狹義的定義：凡物質失去氧或與氫化合的反應。例如：

氧化銅與氫反應  $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$  稱氧化銅發生還原反應。

(2)廣義的定義：凡得到電子或氧化數減少的反應。例如：

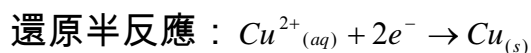
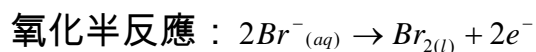
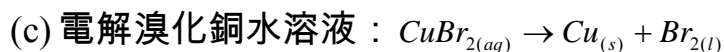
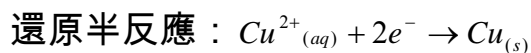
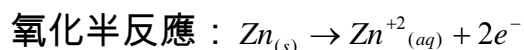
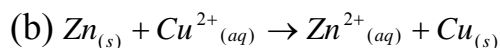
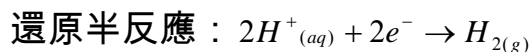
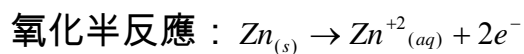
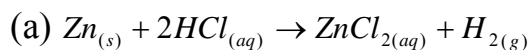
鋅片放入稀硫酸溶液中，產生氫氣： $Zn_{(s)} + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow ZnSO_{4(aq)} + H_{2(g)}$ ，對

$H^+$  而言  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$  稱為氧化半反應， $H^+$  得到電子或氧化數減少，稱  $H^+$  發生還原反應。

##### 3. 氧化反應與還原反應相關性

(1)反應中有物質失去電子( $e^-$ )，必有物質得到電子( $e^-$ )，故氧化反應與還原反應兩者必相伴發生。

(2) 氧化還原反應均包含氧化半反應與還原半反應。例如



#### 4. 氧化反應與還原反應定義總整理表

	氧化	還原
早期觀念	與氧化合的反應或失去氫的反應	失去氧的反應或與氫化合的反應
電子轉移觀念	失去電子的反應	得到電子的反應
氧化數觀念	氧化數增加的反應	氧化數減少的反應

## 8-2 氧化數

### 1. 氧化數

(1) 定義：氧化數係極端地將鍵結的電子對完全分配給電負度較大的元素，

對分子化合物而言，氧化數僅表示該原子的形式電荷，未必是實際電荷

數。

## (2) 電負度大小

週期表中各元素的電負度																	
1 H 2.1																	2 He —
3 Li 1.0	4 Be 1.5											5 B 2.0	6 C 2.5	7 N 3.0	8 O 3.5	9 F 4.0	10 Ne —
11 Na 0.9	12 Mg 1.2											13 Al 1.5	14 Si 1.8	15 P 2.1	16 S 2.5	17 Cl 3.0	18 Ar —
19 K 0.8	20 Ca 1.0	21 Sc 1.3	22 Ti 1.5	23 V 1.6	24 Cr 1.6	25 Mn 1.5	26 Fe 1.8	27 Co 1.8	28 Ni 1.8	29 Cu 1.9	30 Zn 1.6	31 Ga 1.6	32 Ge 1.8	33 As 2.0	34 Se 2.4	35 Br 2.8	36 Kr —
37 Rb 0.8	38 Sr 1.0	39 Y 1.2	40 Zr 1.4	41 Nb 1.6	42 Mo 1.8	43 Tc 1.9	44 Ru 2.2	45 Rh 2.2	46 Pd 2.2	47 Ag 1.9	48 Cd 1.7	49 In 1.7	50 Sn 1.8	51 Sb 1.9	52 Te 2.1	53 I 2.5	54 Xe —
55 Cs 0.7	56 Ba 0.9	57–71 La–Lu 1.1–1.2	72 Hf 1.3	73 Ta 1.5	74 W 1.7	75 Re 1.9	76 Os 2.2	77 Ir 2.2	78 Pt 2.2	79 Au 2.4	80 Hg 1.9	81 Tl 1.8	82 Pb 1.8	83 Bi 1.9	84 Po 2.0	85 At 2.2	86 Rn —
87 Fr 0.7	88 Ra 0.9	89– Ac– 1.1–1.7															

■ 金屬    ■ 類金屬    ■ 非金屬

(3) 複雜的氧化還原反應中，有時不容易從反應式中看出物質究竟是氧化或是還原，定出氧化數可以用來辨別某元素的氧化狀態。某元素在反應中氧化或還原的情況可以從氧化數的改變得知。

## 2. 氧化數的判定

(1) 在離子化合物中，氧化數就是離子的電荷數。

(2) 在共價化合物中，氧化數則是人為的一種假想電荷。

(3) 氧化數通則：

(a) 元素態：氧化數為零。如  $O_2$ 、 $H_2$ 、 $Na$ 、 $He$ 、...

(b) 單原子離子：氧化數等於其所帶的電荷數。如  $Al^{+3}$ (+3)、 $Cl^{-}$ (-1)、...

- (c) 多原子離子中各原子的氧化數總和=離子的電荷數。
- (d) 化合物中之 *IA* 族恆為+1。 *IIA* 族恆為+2。 氟(F)恆為-1。
- (e) 化合物中之 *H*：金屬氫化物，氫的氧化數為-1，如  $NaH(-1)$ 。非金屬氫化物，氫之氧化數為+1，如  $H_2O(+1)$ 、 $NH_3(+1)$ 。
- (f) 化合物中之 *O* 通常為-2，但以下例外
- (i) 氧的氟化物： $OF_2(+2)$ 、 $O_2F_2(+1)$ 。
  - (ii) 過氧化物的 *O* 均為-1：如  $H_2O_2(-1)$ 、 $Na_2O_2(-1)$ 、 $BaO_2(-1)$ 。
  - (iii) 超氧化物的 *O* 為 $-\frac{1}{2}$ ：如  $NaO_2(-\frac{1}{2})$ 。
- (g) 在 *IIIA* 族中，硼、鋁化合物的氧化數為+3，如  $BCl_3(+3)$ 、 $Al_2O_3(+3)$ 。
- (h) 在 *IVA* 族中，碳化合物的氧化數如  $CH_4(-4)$ 、 $C_2H_6(-3)$ 、 $CH_3OH(-2)$ 、 $C_2H_2(-1)$ 、 $CO(+2)$ 、 $CO_2(+4)$ 。
- (i) 大部分的稀有氣體是以元素態存在，故氧化數為 0，但仍有特例存在，如  $KrF_2(+2)$ 、 $XeF_2(+2)$ 、 $XeF_4(+4)$ 、 $XeF_6(+6)$ 。
- (j) 化合物各物的氧化物總和為零。化合物若可解離，則先解離成離子後再判斷各原子氧化數。如  $NH_4NO_3 \rightarrow NH_4^+(N:-3) + NO_3^-(N:+5)$ 。

### 3. 氧化數與週期表的相關性

- (1) *A* 族元素(主族元素)：金屬氧化物必為正值；非金屬具多種氧化數，但皆不大於其價電子數。如下表：

族	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
最高氧化數	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7

最低氧化數	0	0	0	-4	-3	-2	-1
-------	---	---	---	----	----	----	----

																		18 VIII A
1 IA	2 IIA											13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIII A	
3 Li +1	4 Be +2											5 B +3	6 C +4 +2 -1 -4	7 N 從 +5 到 -3	8 O -1 -2	9 F -1	10 Ne	
11 Na +1	12 Mg +2											13 Al +3	14 Si +4 -4	15 P +5 +3 -3	16 S +6 +4 +2 -2	17 Cl +7 +5 +3 +1 -1	18 Ar	
		3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII	9 VIII	10 VIII	11 IB	12 IIB							
19 K +1	20 Ca +2	21 Sc +3	22 Ti +4 +3 +2	23 V +5 +4 +3 +2	24 Cr +6 +3 +2	25 Mn +7 +6 +4 +3 +2	26 Fe +3 +2	27 Co +3 +2	28 Ni +2	29 Cu +2 +1	30 Zn +2	31 Ga +3 +2	32 Ge +4 +2 -4	33 As +5 +3 -3	34 Se +6 +4 -2	35 Br +7 +5 +3 +1 -1	36 Kr +2	
37 Rb +1	38 Sr +2	39 Y +3	40 Zr +4 +3	41 Nb +5 +4 +2	42 Mo +6 +5 +4 +3	43 Tc +7 +6 +5 +4	44 Ru +8 +5 +4 +3	45 Rh +4 +3	46 Pd +4 +2	47 Ag +1	48 Cd +2	49 In +3 +2 +1	50 Sn +4 +2 -4	51 Sb +5 +3 -3	52 Te +6 +4 -2	53 I +7 +5 +3 +1 -1	54 Xe +6 +4 +2	
55 Cs +1	56 Ba +2	71 Lu +3	72 Hf +4 +3	73 Ta +5 +4 +3	74 W +6 +5 +4	75 Re +7 +6 +5 +4	76 Os +8 +6 +4 +3 +2	77 Ir +4 +3 +1	78 Pt +4 +2	79 Au +3 +1	80 Hg +2 +1	81 Tl +3 +1	82 Pb +4 +2	83 Bi +3	84 Po +6 +4 +2 -2	85 At +7 +5 +3 +1 -1	86 Rn +2	
87 Fr +1	88 Ra +2	103 Lr +3																
			* 錒系元素		◆ 鐳系元素		金屬		類金屬		非金屬							

## (2) B 族元素(過渡元素)

(a) 第一列過渡元素常見的氧化數如下表：

氧化數	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B
+7					$MnO_4^-$					
+6				$CrO_4^{2-}$	$MnO_4^{2-}$					
+5			$VO_4^{3-}$							
+4		$TiO_2$	$VO^{2+}$		$MnO_2$					
+3	$Sc^{+3}$	$Ti^{3+}$	$VO^+$	$Cr^{3+}$	$HMnO_2$	$Fe^{3+}$	$Co^{3+}$	$Ni_2O_3$		
+2		$TiO$	$V^{2+}$	$Cr^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$

+1									$Cu^+$	
----	--	--	--	--	--	--	--	--	--------	--

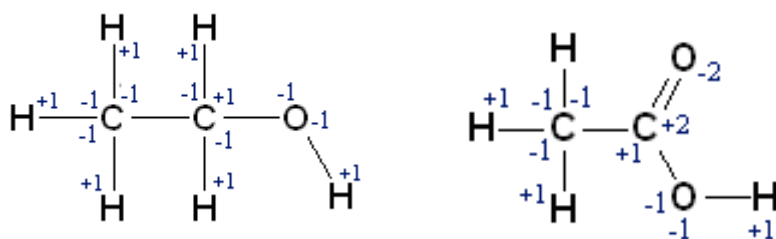
(b) 過渡元素大都具有多種氧化數，其氧化數均為正值。

(c) 第二、三列過渡元素重要的氧化數： $Cd, Hg (+1, +2)$ ， $Ag (+1)$ ，

$Au (+1, +2, +3)$ ， $Pt (+2, +4)$ 。

(d) 鑷系元素：通常化合物為+3。少數含其它氧化數，如 $Ce(+3, +4)$ 。

4. 有機化合物中碳的氧化數，依其周圍原子的電負度大小來判斷。如



### 8-3 氧化劑與還原劑

#### 1. 氧化劑的定義

- (1) 能使另一種物質氧化者稱為氧化劑。
- (2) 本身由他種物質獲得電子作用之物質。
- (3) 使他種物質氧化數增高，本身氧化數降低。

#### 2. 還原劑的定義

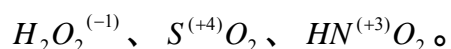
- (1) 能使另一種物質還原者稱為還原劑。
- (2) 本身失去電子之物質。
- (3) 作用時本身氧化數增加，使他種物質氧化數減少。

#### 3. 氧化劑與還原劑的條件

- (1) 氧化數已達最高者，僅能當氧化劑。如  $KMn^{(+7)}O_4$ 、 $K_2Cr_2^{(+6)}O_7$ 、 $H_2S^{(+6)}O_4$ 。

(2) 氧化數最低者，僅能當還原劑。如  $H_2S^{(-2)}$ 、 $HCl^{(-1)}$ 、 $NH_3^{(-3)}$ 。

(3) 氧化數介於最高及最低之間，可以當作氧化劑，亦可當作還原劑。如



#### 4. 常見氧化劑及其產物

氧化劑	反應條件	產物	莫耳當量
$H_2O_2$	酸性溶液	$H_2O$	2
	鹼性溶液	$OH^-$	2
$MnO_4^-$	酸性溶液	$Mn^{2+}$	5
	中性或弱鹼性溶液	$MnO_2$	3
	強鹼性溶液	$MnO_4^{2-}$	1
$MnO_2$	酸性溶液	$Mn^{2+}$	2
$Cr_2O_7^{2-}$	酸性溶液	$Cr^{3+}$	6
$PbO_2$	酸性溶液	$Pb^{2+}$	2
$HNO_3$	濃溶液	$NO_2$	1
	稀溶液+Zn、Al 等	$NH_4^+$	8
	稀溶液+Cu、Hg、Ag 等	$NO$	3
$XO_3^-$	過量還原劑	$X^-$	6
	少量還原劑(酸性)	$X_2$	5
$X_2$		$X^-$	2
$H_2SO_4$ (濃熱)	Zn	S	6
	Cu、Hg、Ag	$SO_2$	2

#### 5. 常見還原劑及其產物

還原劑	反應條件	產物	莫耳當量
$H_2O_2$	酸性溶液	$O_2$	2
一般金屬		$M^{2+}$	2
$Fe^{2+}$		$Fe^{3+}$	1
$Sn^{2+}$		$Sn^{4+}$	2
$Ce^{3+}$		$Ce^{4+}$	1



$C_2O_4^{2-}$	酸性溶液	$CO_2$	2
$X^-$	酸性溶液	$X_2$	1
$H_2S$ 、 $S^{2-}$	酸性溶液	$S$	2
$SO_2$ 、 $SO_3^{2-}$	酸性溶液	$SO_4^{2-}$	2
$S_2O_3^{2-}$	酸性溶液( $Cl_2$ 、 $Br_2$ )	$SO_4^{2-}$	8
	酸性溶液( $I_2$ )	$S_4O_6^{2-}$	1
$NO_2^-$	鹼性溶液	$NO_3^-$	2

## 6. 自身氧化還原反應

氧化及還原均在同一反應物發生，即反應物同時兼為氧化劑及還原劑，此種反應稱為自身氧化還原反應，又稱不對稱氧化還原。如

$3I_2 + 6OH^- \rightarrow 5I^- + IO_3^- + 3H_2O$ ，其中  $I_2$  既可還原成  $I^-$ ，亦可氧化成  $IO_3^-$ 。但

$5I^- + IO_3^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$  則不是自身氧化還原。

## 7. 氧化還原反應的特性

(1) 氧化作用與還原作用必相伴發生，若有一物質被氧化，則必有另一物質被還原。

(2) 氧化還原反應中，得失電子數必相等。

(3) 增減的氧化數必相等。

(4) 氧化還原自然發生的趨勢：強氧化劑+強還原劑→弱氧化劑+弱還原劑。

如  $Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \rightarrow Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)}$ 。

## 8. 還原劑強弱順序：(金屬離子化傾向)

$Li > Rb > K = Cs > Ba > Sr > Ca > Na > Mg > Al > Mn > Zn > Cr > Fe > Co > Ni > Sn > Pb > H_2 > Cu > Hg > Ag > Pt > Au$



## 8-4 氧化還原反應的平衡

1. 半反應法：氧化還原反應基本上是一個氧化反應和一個還原半反應之和，亦即由兩個半反應(*half reaction*)所組成的。平衡步驟如下

### (1) 氧化與還原半反應式的寫法

(a) 預知產物：先寫出氧化劑被還原後的主要產物及還原劑被氧化後的主要產物。

(b) 判斷電子得失數：氧化(還原)半反應式中由原子的氧化數變化量再加減電子數來調整。

(c) 電荷量守恒：在酸中以  $H^+$  平衡兩端電荷數，在鹼中以  $OH^-$  平衡兩端電荷數。

(d) 原子不減：以  $H_2O$  平衡方程式左右兩邊的  $H$ 、 $O$  原子數。

(2) 將兩個半反應式各乘以適當倍數，使得相加後所得到的全反應中不出現電子。

例如：完成反應式  $NO_3^-(aq) + H_2S_{(g)} + H^+(aq) \rightarrow$

A. 步驟一：  $H_2S_{(g)} \rightarrow S_{(s)}$  (預知產物)

步驟二：寫出  $S$  的氧化數  $H_2S_{(g)}(-2) \rightarrow S_{(s)}(0)$

步驟三：平衡氧化數  $H_2S_{(g)} \rightarrow S_{(s)} + 2e^-$

步驟四：用  $H^+$  平衡電荷數  $H_2S_{(g)} \rightarrow S_{(s)} + 2e^- + 2H^+ \dots(a)$

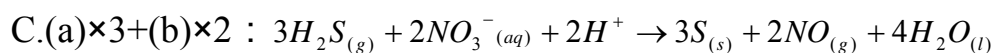
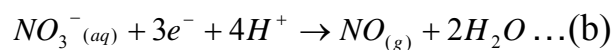
B. 步驟一：  $NO_3^-(aq) \rightarrow NO_{(g)}$  (預知產物)

步驟二：寫出  $N$  的氧化數  $NO_3^-(aq)(+5) \rightarrow NO_{(g)}(+2)$

步驟三：平衡氧化數  $\text{NO}_3^-{}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow \text{NO}_{(g)}$

步驟四：用  $\text{H}^+$  平衡電荷數  $\text{NO}_3^-{}_{(aq)} + 3e^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{NO}_{(g)}$

步驟五：平衡原子數(以  $\text{H}_2\text{O}$  調整)



### (3) 常見氧化劑之半反應

氧化劑	半反應式	當量
高錳酸鉀 $\text{KMnO}_4$	酸性： $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ 中、弱鹼： $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ 鹼性： $\text{MnO}_4^- + e^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	5 3 1
重鉻酸鉀 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	酸性： $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	6
濃硝酸 $\text{HNO}_3$	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1
稀硝酸 $\text{HNO}_3$	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	3
熱濃硫酸 $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2
鹵素( $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{I}_2$ )	$\text{X}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{X}^-$	2
過氧化氫 $\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	2
氧 $\text{O}_2$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	4
鐵離子 $\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	1

### (4) 常見還原劑之半反應

還原劑	半反應式	當量
輕金屬 $\text{Na}$ , $\text{Mg}$ , $\text{Al}$	$\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + ne^-$	$n$

氯化錫II $SnCl_2 \cdot 2H_2O$	$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e^-$	2
硫酸鐵II $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$	1
鹵離子 $Cl^-, Br^-, I^-$	$2X^- \rightarrow X_2 + 2e^-$	2
硫化氫 $H_2S$	$H_2S \rightarrow S + 2H^+ + 2e^-$	2
硫代硫酸鈉 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	$2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$	2
亞硫酸 $H_2SO_3$	$SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$	2
草酸根 $C_2O_4^{2-}$	$C_2O_4^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	2
亞硝酸 $HNO_2$	$NO_2^- + 2OH^- \rightarrow NO_3^- + 2e^- + H_2O$	2
氫 $H_2$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	2

## 2. 氧化數平衡法

(1) 利用「還原劑(被氧化)所增加的氧化數=氧化劑(被還原)所減少的氧化數」

或「氧化所失去的電子數=還原所獲得的電子數」。

(2) 平衡步驟：

(a) 預知產物：先寫出氧化劑被還原後的主要產物及還原劑被氧化後的主要產物。

(b) 決定氧化數變化量：找出氧化數變化之元素決定其氧化數變化量。

(c) 決定平衡係數：最小公倍數法平衡氧化數使其氧化數增減相同，以平衡氧化劑、還原劑及其產物之係數

(d) 電荷量守恒：酸性溶液中用  $H^+$  平衡，鹼性溶液中用  $OH^-$  平衡。

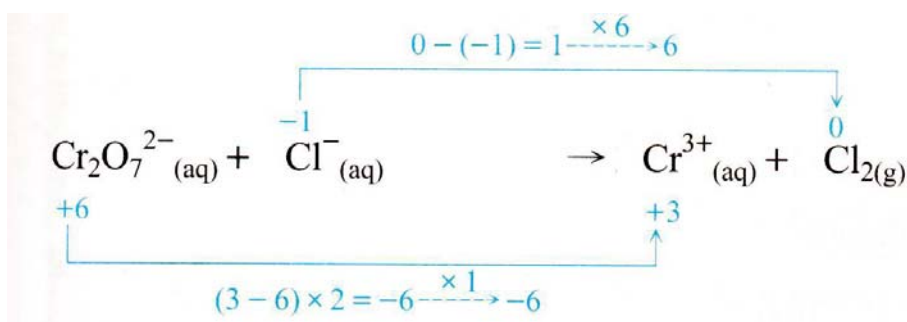
(e) 原子不減：以  $H_2O$  平衡兩邊  $H, O$  原子數。

(3) 例如： $Cl^-$  與  $Cr_2O_7^{2-}$  在酸性溶液中的反應方程式

(a) 步驟一：寫出主要產物

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  在酸性溶液中被還原的產物是  $\text{Cr}^{3+}$ ； $\text{Cl}^-$  被氧化後的產物是  $\text{Cl}_2$

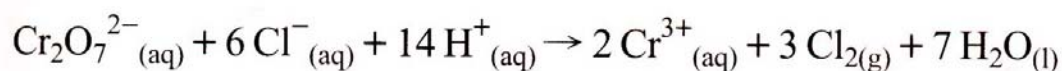
(b) 步驟二：平衡氧化數： $\text{Cl}$  由 -1 變成 0，氧化數變化為  $[0 - (-1)] = +1$ ； $\text{Cr}$  由 +6 變成 +3，但因每一個  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  中有兩個  $\text{Cr}$ ，故氧化數變化為  $[(3 - 6) \times 2] = -6$ 。求兩者 ( $\text{Cl}^-$  及  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) 之氧化數變化之最小公倍數，使氧化數增加量及減少量達到相等。



(c) 步驟三：平衡電荷：上式中左邊的電荷量為 -8，右邊的電荷量為 +6，因在酸性溶液，故左邊加入  $14\text{H}^+$ ，恰可平衡左右電荷。



(d) 以  $\text{H}_2\text{O}$  來平衡  $\text{H}, \text{O}$  原子：因左邊有 14 個  $\text{H}$  原子，及 7 個  $\text{O}$  原子，故可於右邊加上  $7\text{H}_2\text{O}$ ，以達到反應式兩邊原子不滅定律。

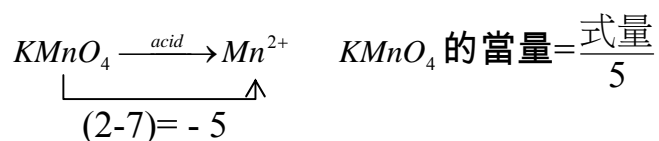
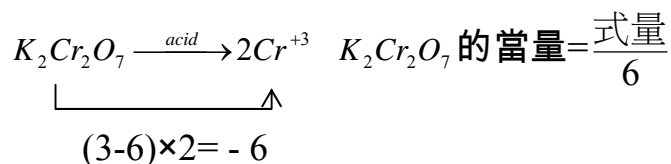


## 8-5 氧化還原滴定

## 1. 氧化劑與還原劑的當量

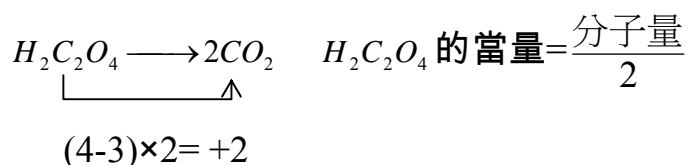
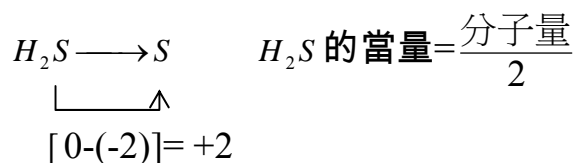
$$(1) \text{氧化劑(克)當量} = \frac{\text{氧化劑式量(或分子量)}}{\text{氧化劑在反應中獲得的 } e^- \text{ 數(價數)}}$$

例如：



$$(2) \text{還原劑(克)當量} = \frac{\text{還原劑式量(或分子量)}}{\text{還原劑在反應中失去的 } e^- \text{ 數(價數)}}$$

例如：



## 2. (克)當量數：得失電子的莫耳數

$$(1) \text{(克)當量數} = \text{莫耳數} \times \text{氧化劑或還原劑每莫耳的電子得失莫耳數(價數)}$$

$$\Rightarrow \text{(克)當量數} = n \times e^-$$

$$(2) \text{(克)當量數} = \frac{\text{氧化劑或還原劑的重量}}{\text{(克)當量}} \Rightarrow \text{(克)當量數} = \frac{W}{E}$$

3. 當量濃度( $C_N$ )：每公升溶液中所含溶質的當量數

$$(1) C_N = \frac{\text{溶質當量數}}{\text{溶液體積升數}} = \frac{W/E}{V} = \frac{n \times e^-}{V} = C_M \times e^-$$

#### 4. 氧化還原滴定

(1) 已知濃度之氧化劑(或還原劑)為標準液，滴加至未知濃度的還原劑(或氧化劑)之溶液中以測定未知液濃度之過程，稱為氧化還原滴定。

(2) 原理：在一個完全的氧化還原反應中，氧化劑的克當量數恆等於還原劑的克當量數，亦即氧化劑獲得的  $e^-$  莫耳數恆等於還原劑失去的  $e^-$  莫耳數。

(3) 計算應用

(a) 液體滴定液體： $N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$

(b) 液體滴定固體： $N_1 \times \frac{V_1(ml)}{1000} = \frac{W_2}{E_2}$

(c) 直接由平衡方程式之係數與  $mol$  數關係亦可求出結果。

(d) 利用氧化劑所獲得的  $e^-$  莫耳數恆等於還原劑失去的  $e^-$  莫耳數

$$\Rightarrow n_1 \times e^-_1 = n_2 \times e^-_2$$

(4) 滴定終點的判斷

(a) 當量點：氧化劑當量數與還原劑當量數相等的點，但實際操作時，不容易找到真正當量點，常以滴定終點來代替當量點。

(b) 滴定終點：滴定至接近當點時，溶液的性質有顯著變化的點，例如顏色改變、電流改變、電位差改變、導電度改變等，實驗操作時，可接受極小的誤差，而以滴定終點來取代當量點。

(c) 指示劑：氧化還原滴定達終點時，會產生相當明顯顏色變化的物質。  $\Phi$

自身指示劑： $KMnO_4$  在酸性條件下由紫色( $KMnO_4$ )變為淡紅色( $Mn^{2+}$ )溶液中不需再加入指示劑。

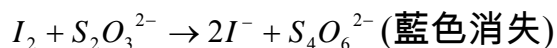
## ② 澱粉指示劑：

① 以碘溶液做為滴定氧化劑的方法，可用來滴定  $SO_3^{2-}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $H_2S$  等。如

$H_2SO_3 + H_2O + I_2 \rightarrow 2I^- + SO_4^{2-} + 4H^+$ ，當超過當量點時，則過量的碘分子( $I_2$ )便與澱粉結合而成深藍色。

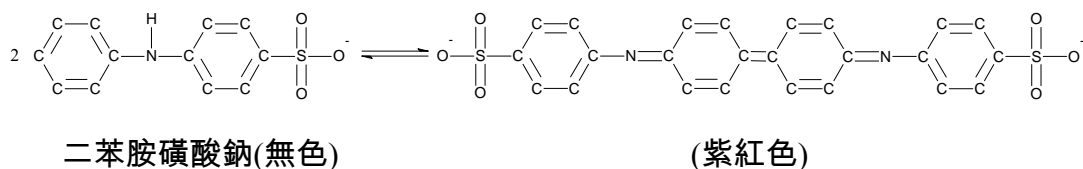
② 先加入過量的碘化鉀於欲滴定的氧化劑中，則  $KI$  中的  $I^-$  離子被氧化成與氧化劑當量數相同的  $I_2$  (此時溶液為深藍色)。再以硫代硫酸鈉滴

定還原  $I_2$  至藍色消失。如  $Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$



再以  $S_2O_3^{2-}$  的當量數 =  $I_2$  的當量數 =  $Cr_2O_7^{2-}$  的當量數。

③ 氧化還原指示劑：例如以  $K_2Cr_2O_7$  滴定未知溶液中的  $Fe^{2+}$ ，需加入二苯胺磺酸鈉作為指示劑，二苯胺磺酸鈉當量前為還原態，溶液無色。達當量點後為氧化態呈紫紅色。



## 課後練習：

### 8-1 氧化還原的定義

#### 一. 單一選擇題

- ( ) 下列哪一反應不是氧化還原反應？ (A)  $H_2 + PbO \rightarrow Pb + H_2O$   
(B)  $2Mg + CO_2 \rightarrow C + 2MgO$  (C)  $Mg + CuO \rightarrow Cu + MgO$  (D)  $NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$
- ( ) 下列哪種實驗用來探討金屬對氧活性的大小最理想？ (A) 金屬光澤  
(B) 硬度 (C) 酸鹼度 (D) 燃燒的難易



- 3、( ) 下列各種金屬在火焰中加熱，何種金屬最不易燃燒？(A)鈉 (B)鎂 (C)鋅 (D)銅
- 4、( ) 下列敘述何者為正確？(A)對氧活性大的元素可做還原劑 (B)對氧活性小的元素可做還原劑 (C)任何化學反應都是氧化還原 (D)對氧活性小的元素可當氧化劑
- 5、( ) 關於「點燃的鎂，可以在裝有二氧化碳的集氣瓶中繼續燃燒」這個現象，下列敘述何者正確？(A)鎂可以把二氧化碳氧化 (B)鎂比碳更易與氧化合 (C)碳可以把鎂還原 (D)氧化鎂容易把碳氧化成二氧化碳
- 6、( ) 鋁製器具不易銹蝕，是因為 (A)鋁對氧的活性小，不易氧化 (B)鋁對氧的活性大，不易氧化 (C)鋁容易氧化，但其氧化物有保護內部的作用 (D)鋁的氧化物容易被還原
- 7、( ) 下列有關乾電池的敘述，何者不正確？(A)碳棒為陰極 (B)鋅罐為陽極 (C)陰極反應為： $\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2\text{e}^-$  (D)電解質為氯化銨、二氧化錳與氯化鋅的混合物 【87 推廣教育】
- 8、( ) 在  $25^\circ\text{C}$ ，一大氣壓時，下列何種金屬不能與鹽酸行自發反應產生  $\text{H}_2$  氣體？(A)Fe (B)Mg (C)Cu (D)Zn 【87 推廣教育】
- 9、( ) 將鐵礦製成鐵，可依右列之方程式反應而得：  
 $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 4\text{Fe} + 3\text{CO}_2$ ，在此反應中， $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的角色是 (A)發生了還原作用 (B)發生了氧化作用 (C)是還原劑 (D)產生中和反應
- 10、( ) 電解食鹽水溶液時，在陰極產生 (A) $\text{Cl}_2$  (B) $\text{H}_2\text{O}_2$  (C)Na
- 11、( ) 下列敘述中何項不實？(A)硫酸銅溶液中置入光潔銀片時，銅離子之顏色不會消失 (B)於食鹽水中分開置入鐵線與銅線，並用電線在液外相連時，液外有電子從 Cu 流至 Fe (C)在  
 $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$  之反應。銅 3 mol 用作還原劑時，硝酸 2 mol 用作氧化劑 (D)在稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中，鋅片與銅片相接觸時，氫更易發生 (E)氧化電位值愈大之金屬為愈強的還原劑

## 二. 題組題

- ◎、A、B、C、D 為四種金屬，AO、BO、CO、DO 為該金屬氧化物，現以各種金屬與金屬氧化物互相作用，結果如右表，則：

物 元素 氧化	AO	BO	CO	DO
A		-	+	+
B	+		丁	戊
C	甲	-		己
D	乙	丙	+	

12、A、B、C、D 四種金屬元素活性由大至小依次為(A) $A > B > C > D$  (B) $B > C > D > A$  (C) $C > A > B > D$  (D) $B > A > D > C$ 。答：\_\_\_\_\_。

13、表中，甲、乙、丙、丁、戊、己中有反應者為(A)乙、丙 (B)丁、戊 (C)丙、丁 (D)己、甲。答：\_\_\_\_\_。

14、AO、BO、CO、DO 四種金屬元素的氧化物其活性大小依序為：(A) $AO > BO > CO > DO$  (B) $CO > DO > AO > BO$  (C) $CO > AO > BO > DO$  (D) $DO > CO > AO > BO$ 。答：\_\_\_\_\_。

15、A、B、C、D 四種金屬之中，有最強還原作用的是(A)A (B)B (C)C (D)D。答：\_\_\_\_\_。

答案：

- (12)D  
(13)B  
(14)B  
(15)B

## 8-2 氧化數

### 一. 單一選擇題

- ( ) 下列物質中，何者無-1 氧化態的元素？(A) $\text{CaH}_2$  (B) $\text{H}_2\text{O}_2$  (C) $\text{CaF}_2$  (D) $\text{ClO}_2$
- ( ) 下列各化合物中，何者碳的氧化數最高？(A)甲醇 (B)二甲醚 (C)甲酸 (D)甲醛 【80 日大(自)】
- ( ) 硝酸銨  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  中兩個氮原子的氧化數 (A)均為+1 (B)均為+5 (C)分別為-1 和+3 (D)分別為-3 和+5 【84 日大(自)】

- 4、( )將硝酸鉀加熱分解成亞硝酸鉀時，其中何種元素被還原？(A)鉀 (B)氮 (C)氧 (D)以上皆非 【84 夜大(自)】
- 5、( )氫化鈉、水、過氧化鈉、次氯酸及氯酸鉀五個化合物在下列各項中，二化合物皆含氧化數 - 1 元素的組合是 (A)水和次氯酸 (B)氫化鈉和氯酸鉀 (C)氫化鈉與過氧化鈉 (D)過氧化鈉與氯酸鉀 (E)次氯酸與氯酸鉀
- 6、( )下列各項中，畫線部分的元素，哪一個的氧化數最高？(A)Mn (B)Cu<sub>2</sub>O (C)S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> (D)CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (E)Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>

## 二. 多重選擇題

- 1、( )下列各組化合物中，以畫線表示的元素的氧化數，依序成+6、+5、+4、+3、+2、+1 排列的有哪些？(A)Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>，KClO<sub>3</sub>，MnO<sub>2</sub>，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，HCN (B)K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>，Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>，SO<sub>2</sub>，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>，Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (C)KClO<sub>3</sub>，K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>，SO<sub>3</sub>，HNO<sub>3</sub>，Ca(OH)<sub>2</sub>，Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (D)K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>，H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>，MnO<sub>2</sub>，K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]，Ba(OH)<sub>2</sub>，H<sub>2</sub>O (E)K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>，KClO<sub>3</sub>，K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]，NH<sub>4</sub>Cl，CaCl<sub>2</sub>，HCl 【78 夜大(自)】
- 2、( )下列各項有關氧化數之敘述中何者錯誤？(A)Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中S的氧化數皆為 + 2 (B)H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 中O的氧化數皆為 - 2 (C)H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 中S的氧化數皆為 + 6 (D)H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中O的氧化數皆為 - 1 (E)H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> 中O的氧化數皆為 - 2
- 3、( )下列各項反應中，碳原子的氧化數不改變者為 (A)CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>+Br<sub>2</sub>→CH<sub>2</sub>Br-CH<sub>2</sub>Br (B)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br+OH<sup>-</sup><sub>(aq)</sub>→C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH+Br<sup>-</sup><sub>(aq)</sub> (C)CH<sub>3</sub>COO-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>→CH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O (D)CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Br+OH<sup>-</sup>→CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>+Br<sup>-</sup>+H<sub>2</sub>O (E)CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>+NH<sub>3</sub>→CH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH
- 4、( )一超導金屬氧化物的組成是YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>(Y與Sc同族)。如果x=0.1，則在此超導氧化物中 (A)正離子的總氧化數為 + 14 (B)鉕的氧化數為 + 3 (C)鉕的氧化數是 + 4 (D)銅的平均氧化數是 2.27 (E)銅的氧化數可能有 2 種以上 【77 日大(自)】
- 5、( )下列劃線元素的氧化數，何者正確？(A)K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>，+7 (B)CsO<sub>2</sub>，- $\frac{1}{2}$  (C)K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>，-6 (D)Cu<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>，+2 (E)Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>，+5

解析：(E)  $K = +1$ ,  $O = -2$ ,  $\therefore Mn = +6$

(B) IA 族恆為  $+1$ ,  $\therefore O = -\frac{1}{2}$

(C)  $K = +1$ ,  $O = -2$ ,  $\therefore Cr = +6$

(A)  $Na = +1$ ,  $CN = -1$ ,  $\therefore Fe = +2$

(E)  $Ca = +2$  (IIA 族恆為  $+2$ ),  $O = -2$ ,  $\therefore P = +5$

### 8-3 氧化劑與還原劑

#### 一. 單一選擇題

- ( ) 小鐵刀插進硫酸銅溶液中，面即漸漸附上一層暗紅色固體，此現象表示 (A) 銅的活性大於鐵 (B) 銅的活性等於鐵 (C) 銅的活性小於鐵 (D) 銅和鐵都是活潑的金屬元素
- ( ) 下列哪一種金屬經高溫紅熱後，可以在裝有二氧化碳的容器中，發生氧化反應？ (A) 鋅 (B) 鈣 (C) 銅 (D) 鉛
- ( ) 對氧活性大的元素 (A) 容易燃燒，生成氧化物不安 (B) 不容易燃燒，生成氧化物安定 (C) 容易燃燒，生成氧化物安定 (D) 不容易燃燒，生成氧化物不安定
- ( ) 設用鋁匙攪拌  $Fe(NO_3)_3$  溶液時，則 (A) 無反應 (B) 鋁匙溶解 (C) 鋁被還原 (D) 鋁匙無損，裡面鍍一層鐵 (E) 有  $NO$  及  $NO_2$  氣體發生
- ( ) 下列各項反應中，何者是氧化還原反應？ (A)  $3O_{2(g)} \rightarrow 2O_{3(g)}$   
(B)  $CaC_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow C_2H_{2(g)} + Ca(OH)_2$  (C)  $N_2O_{4(g)} \rightarrow 2NO_{(g)}$   
(D)  $PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow PCl_{5(g)}$  (E)  $AgCl_{(s)} + 2NH_{3(aq)} \rightarrow Ag(NH_3)_2^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

【87 日大(自)】

- ( ) 在反應  $Cl_2 + H_2S \rightarrow 2HCl + S \downarrow$  中，下列敘述何者正確？ (A)  $Cl_2$  被氧化成  $HCl$  (B) 單質硫被還原出來 (C)  $HCl$  是  $H_2S$  還原後的產物 (D)  $H_2S$  被氧化而析出  $S$  (E)  $S$  是  $Cl_2$  被還原後的產物
- ( ) 下列各項中，哪一個化學變化需要還原劑參與？ (A)  $Na_2CO_3 \rightarrow NaHCO_3$  (B)  $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow CrO_4^{2-}$  (C)  $AgCl \rightarrow Ag(NH_3)_2^+$  (D)  $Hg_2Cl_2 \rightarrow HgCl_2$  (E)  $I_2 \rightarrow HI$

- 8、( ) 在高爐中，鐵主要是經由下面的反應生成： $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$ ，式中何者為還原劑？(A) $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (B) $\text{CO}$  (C) $\text{Fe}$  (D) $\text{CO}_2$
- 9、( ) 屬於自身氧化還原反應的是 (A) $\text{I}_2 + \text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}^+$   
(B) $\text{IO}_3^- + 3\text{HSO}_3^- \rightarrow 2\text{I}^- + 3\text{HSO}_4^-$  (C) $\text{P}_4 + 3\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{PH}_3$   
(D) $2\text{I}^- + 2\text{Cu}^{2+} + \text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CuI} + \text{HSO}_4^- + 2\text{H}^+$
- 10、( ) 下列有關過氧化氫( $\text{H}_2\text{O}_2$ )氧化還原的敘述，何者為正確？(A)雙氧水，若加入 Mn 固體，產生大量  $\text{O}_2$ ，此時  $\text{MnO}_2$  當氧化劑 (B) $\text{H}_2\text{O}_2$  當氧化劑時，產生氧氣 (C) $\text{H}_2\text{O}_2$  的氧化當量(作氧化劑)：還原當量(作還原劑)=1：2 (D) $\text{H}_2\text{O}_2$  的氧化力在鹼性溶液中比酸性溶液中強 (E) $\text{H}_2\text{O}_2$  方可當還原劑，其還原力隨溶液的 pH 值增大而增強

## 二. 多重選擇題

- 1、( ) 下列哪些化合物，在氧化還原反應中，可當作還原劑使用？  
(A) $\text{NaHSO}_4$  (B) $\text{HNO}_3$  (C) $\text{H}_2\text{O}_2$  (D) $\text{KMnO}_4$  (E) $\text{FeSO}_4$
- 2、( ) 實驗室中用鹽酸與二氧化錳混合加熱，以製備氯時，則二氧化錳 (A)為氧化劑 (B)為還原劑 (C)為催化劑 (D)被還原為  $\text{Mn}^{2+}$  (E)為安定劑
- 3、( ) 下列有關  $3\text{Cl}_2 + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 5\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$  反應的敘述，何者正確？  
(A) $\text{Cl}_2$  為氧化劑， $\text{OH}^-$  為還原劑 (B)一部分  $\text{Cl}_2$  為氧化劑，另一部分  $\text{Cl}_2$  為還原劑 (C)此反應為自身氧化還原反應 (D)此反應在酸性溶液中不起作用
- 4、( ) 下列那些金屬，可溶於氫氧化鈉水溶液中而產生氫氣？(A)Be  
(B)Al (C)Mg (D)Zn (E)Fe

## 8-4 氧化還原反應的平衡

### 一. 單一選擇題

- 1、( )  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{CuO} + \text{SO}_2 + \text{NO} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  平衡後各係數化為最簡整數比時，生成物部分的係數和為 (A)43 (B)40 (C)38 (D)28
- 2、( ) 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、( ) 下列何者用於盛硫酸銅溶液？(A)鋅筒 (B)鐵筒 (C)鋁瓶 (D)銀瓶
- 4、( ) 某生做電化學實驗，通直流電於硫酸鎳溶液，欲於陰極電鍍析出 1.467 克的鎳(原子量為 58.69)，需通電多少庫倫的電量？(A)19300 (B)9650 (C)4825 (D)2413 【81 日大(自)】
- 5、( ) 在酸性溶液中，欲氧化 3.0 克的  $\text{FeSO}_4$ ，需要 0.1 M  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  水溶液若干毫升？(原子量：Fe = 55.8，S = 32，O = 16) (A)333 (B)666 (C)33 (D)66 (E)200
- 6、( ) 下列方程式： $a\text{H}^+ + b\text{Br}^- + c\text{BrO}_3^- \rightarrow d\text{Br}_2 + e\text{H}_2\text{O}$  平衡時，各項係數之關係為 (A) $a=d+e$  (B) $b+c=d$  (C) $a+b+c=d+e$  (D) $a+b+c=2d+e$
- 7、( ) 下列化學方程式： $a\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + b\text{FeSO}_4 + c\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow d\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + e\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + f\text{Na}_2\text{SO}_4 + g\text{H}_2\text{O}$  平衡後各反應物及產物之係數應為  $abcde f g$  (A)1 2 5 1 1 1 5 (B)1 2 7 1 1 1 7 (C)3 2 13 1 3 7 13 (D)1 6 7 3 1 1 7

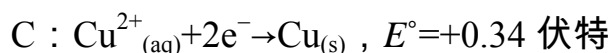
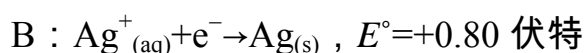
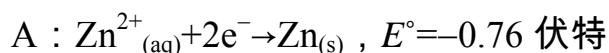
## 二. 多重選擇題

- 1、( ) 一方程式之係數改變時，下列何者不受影響？(A) $\Delta H$  (B) $E^\circ$  (C)平衡常數  $K$  (D)反應速率定律式 (E)平衡定律式
- 2、( ) 氫-氧燃料電池之反應方程式可寫為： $2\text{H}_{2(g)} + 2\text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ ，下列有關氫-氧燃料電池之敘述，何者正確？(A)燃料電池把化學能轉換成電能的效率比傳統火力發電的能量轉換功率高 (B)每消耗 1 莫耳氧氣，可產生 2 法拉第電量 (C)放電時，電池中之  $\text{OH}^-$  濃度漸增 (D)放電時，氧氣在陰極反應 (E)可用高濃度  $\text{KOH}$  溶液作電解質
- 【86 日大(自)】
- 3、( ) 在下列化學方程式之各係數間之關係式中，何者正確？ $a\text{Au} + b\text{HNO}_3 + c\text{HCl} \rightarrow d\text{H}^+ + e\text{AuCl}_4 + f\text{N}_2\text{O}_4 + g\text{H}_2\text{O}$  (A) $a=d=e$  (B) $b=g$  (C) $f=\frac{b}{2}$  (D) $c=4e$  (E) $\frac{b}{c}=\frac{e}{f}$
- 4、( ) 在下列平衡式中： $a\text{OH}^- + b\text{CrI}_3 + c\text{Cl}_2 \rightarrow d\text{CrO}_4^{2-} + e\text{Cl}^- + f\text{I}_2 + g\text{H}_2\text{O}$ ， $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$  數字間有何種關係？(A) $2b=3e$  (B) $b=3e$  (C) $a$

$$= 2d + e \quad (D)a = 4d + g \quad (E)a + b + c = d + e + f + g$$

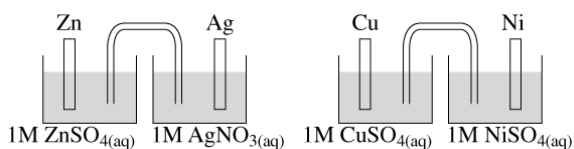
### 三. 填充題

1. 於 25°C 下, 有四個半電池 A-D, 其中 A 與 B、C 與 D 分別以裝滿 1.0M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液的鹽橋連接如下圖, 各半電池的標準還原電位如下:



(a) 若將伏特計用導線連接於 C 與 D 二半電池的電極所形成之電池, 理論上伏特計的讀數為\_\_\_\_(1)\_\_\_\_伏特, 鎳片上所發生的半反應方程式為\_\_\_\_(2)\_\_\_\_, 若 C 燒杯中銅離子的濃度由 1 M 減低為 0.1 M 時, 伏特計的讀數有何種變化? \_\_\_\_ (3) \_\_\_\_。

(b) 若將伏特計用導線連接於 A、D 二半電池的鋅片與鎳片間, 且以導線連接銀片與銅片形成一電池組, 理論上伏特計的讀數為\_\_\_\_(4)\_\_\_\_伏特, 此時鎳片上所發生的半反應方程式為\_\_\_\_(5)\_\_\_\_, 若使電池連續作用 50 分鐘, 則伏特計的電壓隨著時間增加有何變化? \_\_\_\_ (6) \_\_\_\_。



【87 日大(自)】

答案: (1)0.57 (2) $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$  (3)電壓下降 (4)0.99 (5) $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$  (6)逐漸下降

### 四. 問答題

1. 以化學方程式表示下列各反應, 並平衡之。

(a) 以草酸水溶液去除鐵銹( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )。

(b) 2-丙醇在酸性水溶液中被  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  氧化。

(c)  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$  在酸性水溶液與  $\text{KMnO}_4$  反應。

(d)  $\text{KMnO}_4$  的酸性水溶液通常以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  為酸源。若以  $\text{HCl}$  代替  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 會產生什麼反應? 試以平衡的方程式表示之。

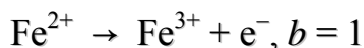
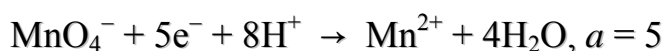


## 8-5 氧化還原滴定

## 一. 單一選擇題

- 1、( ) 等濃度(0.1 M)等體積之下列各酸性水溶液，以  $\text{KMnO}_4$  滴定之，何者所耗的  $\text{KMnO}_4$  最多？(A)  $\text{H}_2\text{O}_2$  (B)  $\text{CH}_3\text{OH}$  (C)  $\text{FeSO}_4$  (D)  $\text{SnCl}_2$
- 2、( ) 某含鐵之試料 2.00 g 用鹽酸溶解並用氧化劑完全氧化成  $\text{FeCl}_3$  再用水稀釋成 200 mL 取出 50.0 mL 用 0.20 M  $\text{SnCl}_2$  來滴定終點時，用去  $\text{SnCl}_2$  20.0 mL，則該試料含鐵之重量百分率為若干？(原子量：Cl = 35.5，Fe = 56，Sn = 119) (A) 90% (B) 76% (C) 68% (D) 45%
- 3、( ) 酒醉駕車的認定標準是根據呼氣中酒精含量之測定。下列溶液中，何者最適宜用來檢測酒精？(A)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  之酸性溶液 (B)  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  之酸性溶液 (C)  $\text{CuSO}_4$  和酒石酸的鹼性溶液 (D)  $\text{AgNO}_3$  的氨水溶液
- 4、( ) 某雙氧水 25mL，加入 50mL 的 0.02M  $\text{KMnO}_4$  之酸液後發現過量，再加入 24mL 0.1M 之  $\text{FeSO}_4$  溶液始達當量點，若雙氧水密度為  $1.2\text{g/cm}^3$ ，則其濃度為 (A) 0.052M (B) 0.004M (C) 2.5% (D) 3.2%

解析： $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2$ ,  $b = 2$



$$5 \times 0.02 \times 50 = 2 \times x \times 25 + 1 \times 0.1 \times 24$$

$$x = 0.052M; \text{H}_2\text{O}_2 \text{ 之分子量} = 34$$

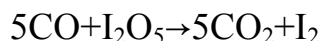
$$0.052 \times 0.025 \times 34 = 25 \times 1.2 \times y,$$

$$y = 1.47\%$$

- 5、( ) 以 0.010M  $\text{KMnO}_{4(\text{aq})}$  溶液，滴定未知濃度 50mL 的酸性  $\text{FeSO}_4$  水溶液。當滴入  $\text{KMnO}_{4(\text{aq})}$  20mL 後，再滴入一滴，紫色即不再褪去，則原  $\text{FeSO}_4$  濃度為 (A) 0.05M (B) 0.02M (C) 0.01M (D) 0.005M

## 二. 計算題

- 1、某環保檢定單位對某氣體樣品中所含CO之濃度是依下述方法測定而得。  
(A) 首先將2.00升之氣體樣品通過含  $\text{I}_2\text{O}_5$  之加熱管，產生如下之反應：



(B)將所產生之 $I_2$ 昇華並加入30.0毫升0.01 N之 $Na_2S_2O_3$ 溶液產生下面的反應： $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$

(C)再加5.0毫升0.020 N之 $I_2$ 溶液，則正好將(B)中過量之 $Na_2S_2O_3$ 完全氧化。

(各元素之原子量分別為 $I=127$ ， $C=12.0$ ， $O=16.0$ ， $S=32.0$ )

試問：(a)經由(A)中反應所產生之 $I_2$ 總共為多少毫克？(b)該氣體樣品中之CO濃度為何？(以毫克/升表示)

答案：(a)25.4 毫克 (b)7 毫克/升

2、(1)某抗酸劑的主要成分是 $NaAl(OH)_2CO_3$ 。試寫出此抗酸劑與鹽酸反應的方程式。2.00 升的 0.120 M 鹽酸能與此抗酸劑多少克反應？(原子量  $Al=27$ ， $O=16$ ， $C=12$ ， $H=1$ ， $Na=23$ )

(2)在溶有 8.00 克  $Ca(OCl)_2$  水溶液 200 mL 中，充分通入二氧化碳後，在溶液中會生成濃度多少 M 的  $HClO$ ？(原子量  $Ca = 40$ ， $O = 16$ ， $Cl = 35.5$ )，試寫出此反應的方程式。

答案：(1) $NaAl(OH)_2CO_3 + 4HCl \rightarrow NaCl + AlCl_3 + CO_2 + H_2O$

$$\left(\frac{x}{144}\right) \times 4 = 2 \times 0.12 \quad \therefore x = 8.64 \text{ g}$$

(2) $Ca(OCl)_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2HOCl$

$$[HOCl] = \frac{\frac{8}{143} \times 2}{\frac{200}{1000}} = 0.56 \text{ M}$$

3、雙氧水可以使得硫酸酸化的過錳酸鉀溶液褪色，則：

(1)反應法平衡此氧化還原反應方程式。(應寫出氧化及還原兩個半反應式及全反應方程式)

(2)若欲使 0.05 M  $\text{KMnO}_4$  溶液 100 mL 完全褪色，至少須要 3%雙氧水幾克？

(3)至多可以得到標準狀況下氧氣若干 mL？

答案：(1)氧化半反應式： $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+$

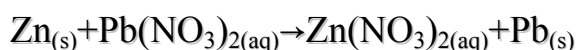
還原半反應式： $\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

全反應方程式： $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 5\text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$

(2)14.2 克 (3)280 mL

4、鋅、銅均勻混合粉末置於硝酸鉛飽和溶液中使之充分反應後，過濾金屬沉澱物，乾燥後稱得重量為原重的 2 倍，則原混合粉末中銅的重量百分率為何？(原子量：Zn=65.4，Cu=63.5，Pb=207)

答案：故鋅、銅放入硝酸鉛中，僅 Zn 起反應置換出 Pb



設反應前 Zn 重  $x$  克，Cu 重  $y$  克

則 Zn 反應完全後可得 Pb： $(x/65.4) \times 207$  克

$$\text{依題意 } \frac{\frac{207}{65.4}x + y}{x + y} = 2 \Rightarrow x = \frac{65.4}{76.2}y$$

$$\therefore \text{原粉末中 Cu 佔：} \frac{y}{x + y} \times 100\% = \frac{y}{\frac{65.4}{76.2}y + y} \times 100\% = 53.8\%$$

5、50.0 mL 之  $\text{KMnO}_4$  溶液以硫酸酸化後加入過量之 KI 及澱粉漿少許，再以 0.50 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  滴定產生之碘，當藍色消失時耗用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  45 mL，則  $\text{KMnO}_4$  濃度為若干？

答案：0.090 M

### 三. 問答題

1、二鉻酸鉀( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )在酸性溶液中也可以做為氧化劑進行滴定。例如與  $\text{Fe}^{2+}$  反應，即得  $\text{Cr}^{3+}$  及  $\text{Fe}^{3+}$ 。

(a)以半反應式法平衡方程式  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的氧化當量為何？

(b)在此反應中， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的氧化當量為何？

(c)分別以 1M 的  $\text{KMnO}_4$  與 1M 的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  滴定同一鐵(II)離子時，何者需要溶液體積較大？

答案：(a)

答案

#### 8-1 氧化還原的定義

##### 一. 單一選擇題

1、(D) 2、(D) 3、(D) 4、(A) 5、(B) 6、(C) 7、(C) 8、(C) 9、(A) 10、(B) 11、(B)

##### 二. 題組題

12、D 13、B 14、B 15、B

#### 8-2 氧化數

##### 一. 單一選擇題

1、(D) 2、(C) 3、(D) 4、(B) 5、(C) 6、(D)

## 二. 多重選擇題

- 1、(BD) 2、(ABE) 3、(BCE) 4、(BDE) 5、(BDE)

## 8-3 氧化劑與還原劑

## 一. 單一選擇題

- 1、(C) 2、(B) 3、(C) 4、(B) 5、(D) 6、(D) 7、(E) 8、(B) 9、(C) 10、(E)

## 二. 多重選擇題

- 1、(ACE) 2、(AD) 3、(BCD) 4、(ABD)

## 8-4 氧化還原反應的平衡

## 一. 單一選擇題

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

## 二. 多重選擇題

- 1、(BD) 2、(ADE) 3、(ABCD) 4、(CD)

## 三. 填充題

- 1、(1)0.57 (2)
- $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$
- (3)電壓下降 (4)0.99 (5)
- $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$
- (6)逐漸下降

## 四. 問答題

- 1、(a)
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+$



## 8-5 氧化還原滴定

## 一. 單一選擇題

- 1、(B) 2、(C) 3、(A) 4、(A) 5、(B)

## 二. 計算題

1、(a)25.4 毫克 (b)7 毫克/升

2、(1) $\text{NaAl(OH)}_2\text{CO}_3 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{AlCl}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 

$$\left(\frac{x}{144}\right) \times 4 = 2 \times 0.12 \quad \therefore x = 8.64 \text{ g}$$

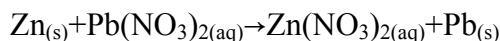
(2) $\text{Ca(OCl)}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{HOCl}$ 

$$[\text{HOCl}] = \frac{\frac{8}{143} \times 2}{\frac{200}{1000}} = 0.56 \text{ M}$$

3、(1)氧化半反應式： $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+$ 還原半反應式： $\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ 全反應方程式： $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 5\text{O}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ 

(2)14.2 克 (3)280 mL

4、故鋅、銅放入硝酸鉛中，僅 Zn 起反應置換出 Pb

設反應前 Zn 重  $x$  克，Cu 重  $y$  克則 Zn 反應完全後可得 Pb： $(x/65.4) \times 207$  克

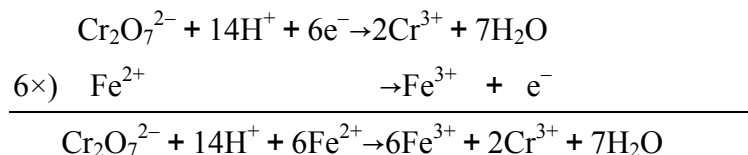
$$\text{依題意} \frac{\frac{207}{65.4}x + y}{x + y} = 2 \Rightarrow x = \frac{65.4}{76.2}y$$

$$\therefore \text{原粉末中 Cu 佔} : \frac{y}{x + y} \times 100\% = \frac{\frac{y}{\frac{65.4}{76.2}y + y} \times 100\%}{\frac{65.4}{76.2}y + y} = 53.8\%$$

5、0.090 M

## 三. 問答題

1、(a)

(b) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  之式量為 294.2，故其氧化當量為  $294.2/6 = 49.06$  (克)(c) $\text{KMnO}_4$  做氧化劑時，其氧化當量為(式量/5)，而  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  則為(式量/6)，如同為 1M 濃度則各為 5 N 及 6 N，因此  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的消耗量比  $\text{KMnO}_4$  小。