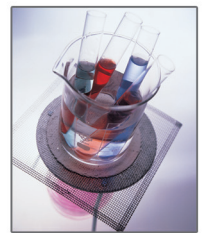
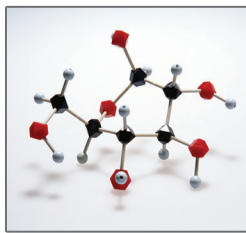


普通高級中學 選修化學（下）



Chemistry



編輯大意 | Preface |

科學不僅是知識，更是一種思考方式。學習科學除了增長知識，更重要的是培養一種以理性與求證為本的思考習慣。閱讀正是一種學習別人如何思考的方法，一個會讀書的人，閱讀每一本書的主要目的正是要明白作者的思維方式與思想內容。教科書正是操演這種學習方法的基本工具。本書的撰寫在學科內容上著重結構的鋪陳，敘理力求明確清晰，基礎概念與實用實例兼具，冀能使潛心於閱讀的學子領悟有結構、有序理的知識，才會成為有用的學問。

目標與內容

高中選修化常(上)系依據教育部民國九十七年修正發布之「普通高級中學選修科目化學課程綱要」，課程目標在於繼續「高中必修科基礎化學」的基礎化學教育，加強化學原理與知識的培養，及實驗能力與操作技巧的養成，增進學生對物質科學的認知，冀能銜接大學或進階課程，確立博學、審問、慎思、明辨、篤行的基本治學方針。

我們認同化學科核心能力的培養：

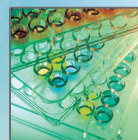
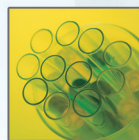
一、化學是基礎科學的核心學科，最重要的是建立科學思考的方法與態度。對論證、思辨、理解、批判、解析、創新、發現及解決問題等智能之培養，應為學習之核心。

二、化學與物理同為物質科學的兩大柱石，包含理論、現象與應用的學習。學科能力培養應注意熟稔專業語言、建構重要概念、認識量化分析及化學資訊解析、操演實驗技巧及思考法則、建立實用及生活中的化學知識。

本冊內容依據課綱，接續(上)冊分為四章，第五章「氧化還原反應」、第六章「液態與溶液」、第七章「無機化合物」及第八章「化學的應用與發展」。這四章的內容分別在基礎化學(一)~(三)中都有先備學習的單元，正是承接基礎化學的進階學習。

給學生

本書期許學生靠閱讀自修就能領悟書中的大意與條理，掌握內容重點，所以文本較多。閱讀資料雖非必修內容，仍然以課文的形式撰述。每章首的「學習重點」、章末的「重點摘要」及書末的「重要詞彙」是為了幫助讀者學習以精簡的陳述掌握重要的基本概念。每章也提供了「自我評量」的題目，讀者可藉以檢驗自己對基本觀念了解的情形。每章還有習題，有些題目是申論、討論、課外閱讀報告的題型，以鼓勵有志於科學的讀者能更精深的學習思



考。書後的索引可善加利用，須知熟悉關鍵字以及資料查詢本身就是學習科學的重要方法。

化學結構本是專業的化學語法，為了避免學生僵硬的記憶，本書儘量以通識的示意圖表示，使初學者不必捨本逐末的背誦，卻也能明瞭化學的基本內涵。但是考量部分有意進修化學專業的學生需求，本書也加入了少許高中化學較少見的資料，使學生們更能領略化學的特質，這些精神都延伸自 95 暫綱。

給教師

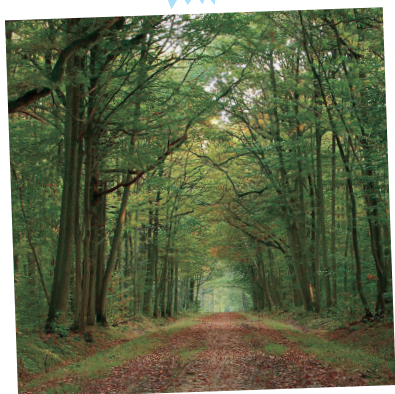
國內化學教育最大的缺憾就是在考試領導教學下迫使學生以強記背誦為主的學習方法，化學應該是一門靠實驗操作入門的科學。雖然學化學的確需要記憶，但只在需要時才記，而不是一味盲目的背誦。入學方式的多元化以及教科書的開放，何嘗不是為了破除為考試而記憶的單一僵化學習模式。化學更是一門需要縝密思考的學科，一個曾潛心研修化學的人，在離開了化學的行業之後，雖然可能忘記了化學的學科知識，卻未必丟卻化學訓練的思考方法，學化學要動手也動腦。

教科書開放後，沒有了定於一尊的標準本，教師就必須自己判斷教本的重點。本書中有些內容只是例子，教學時可用以增加學生的興趣，但不宜作為考試的題目，閱讀資料非必需的內容，之所以留存多是為了求全書的完整。「自我評量」部分皆為單選題，習題中有一些開放性的問題，是輔助性的教材，未必有標準答案，討論、申述或寫報告都比有「標準答案」的測驗更能幫助學生學習思考的方法。額外增加的演示實驗是鼓勵教師也能動手操作，演示實驗就像魔術表演，本身就兼具趣味與特效，最易引發學生的學習動機。

後記與致謝

本書譯名是依照國家教育研究院學術名詞資訊網最新公告的標準，其他內容若有誤謬疏漏，尚祈讀者專家指正幸。

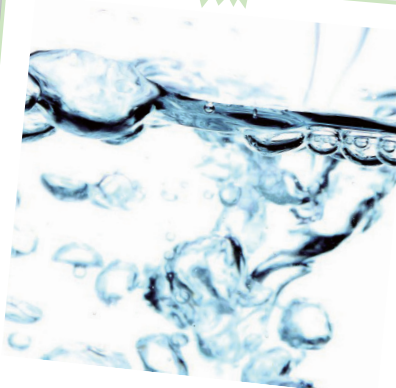
目次 | Contents |



Chapter 5 7

第 5 章 氧化還原反應

5-1 氧化還原反應計量	8
5-2 氧化還原滴定	22
5-3 電化電池	28
5-4 原解電池	38



Chapter 6 59

第 6 章 液態與溶液

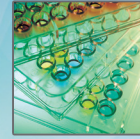
6-1 純物質的相變化	60
6-2 水的汽化與蒸氣壓	65
6-3 溶液的性質	69



Chapter 7 101

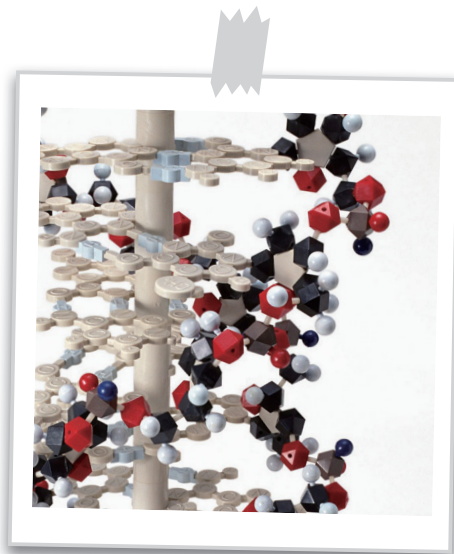
第 7 章 無機化合物

7-1 非金屬元素	102
7-2 主族金屬元素	119
7-3 過渡金屬元素	126



第 8 章 化學的應用與發展

- | | |
|--------------|-----|
| 8-1 聚合物 | 148 |
| 8-2 生物體中的大分子 | 160 |
| 8-3 先進材料 | 170 |



附錄

- | | |
|---------------|-----|
| 附錄一 物質的測量 | 186 |
| 附錄二 自我評量與習題解答 | 194 |
| 附錄三 索引 | 208 |
| 附錄四 圖片來源 | 211 |

氧化還原反應

氧化數

氧化還原反應

氧化劑與還原劑的強度

常用的氧化劑與還原劑

氧化還原反應式及其平衡

氧化還原滴定

氧氣在地理的大氣中約占21%。自然界中物質燃燒、鐵的生鏽、生物的呼吸都需要氧，綠色植物的光合作用則維持了大氣中穩定的氧穩定。工業上的鐵屬冶煉、電池、半導體材料、超導材料、光電材料等的製造都涉及了電子的活動。氧化還原實際上是物質間電子轉移的行為，而氧元素則是自然界中天生的電子受體。

5-1 氧化還原反應計量

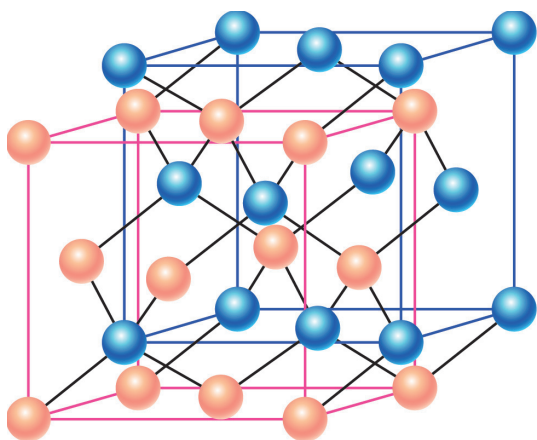
氧化還原反應是物質間發生電子轉移的過程。換言之，就是化學反應中有些物質失去電子，稱為「氧化」，另一部分物質獲得電子，稱為「還原」。這兩個過程在同一個化學反應中是同時發生，也就是電子總數滿足守恆的原則。反應物中進行氧化的物質稱為**還原劑**，而獲得電子的物質則稱為**氧化劑**。

5-1.1 氧化數的定義

①

氧化數與氧化態的異同（關係）。

化學上使用**氧化數**或**氧化態**表達氧化程度的概念，表示物質在氧化還原反應中電子增加或減少的程度①。為了描述反應物電子數目的改變，賦予元素在不同的化合狀態中一個簡單數值，以表示其得失電子的狀況，稱為形式氧化數，簡稱氧化數。失去電子者氧化數為正值，獲得電子者為負值。原子因化合狀態的不同，可能具有數種的氧化數。氧化數的規則如下：



▲圖 5-1 砷化鎵的晶格示意圖（藍色球表示砷原子，粉紅色球表示鎵原子）

1. 元素態的物質，其原子的氧化數為零，例如Na、Mg、Al、 H_2 、 O_2 、 O_3 、 F_2 、 P_4 中原子的氧化數均為零。
2. 離子化合物中，各元素的氧化數即為離子所帶**電荷數**，例如氯化鈉（NaCl）中鈉的氧化數+1，氯的氧化數為-1；二代半導體材料砷化鎵（GaAs）（圖 5-1）中，砷的氧化數為-3，鎵的氧化數為+3。

- 鹼金屬及鹼土金屬化合物中，鹼金屬的氧化數為+1，鹼土金屬的氧化數為+2。氟在化合物中的氧化數為-1。
- 氫與非金屬元素化合時，如 HCl 及 H₂O，氫的氧化數為+1；金屬氫化物，如 NaH 及 CaH₂ 中，氫的氧化數為-1。
- 氧化物中，例如 H₂O、NO、CO、CaO，氧的氧化數為-2；在過氧化物，如 H₂O₂ 氧化數為-1。
- 電中性化合物氧化數總和為零。例如 CO₂ 及 MnO₂ 中，O 的氧化數為-2，兩個 O 的氧化數總和為-4，C 及 Mn 的氧化數即為+4。
- 離子或帶電荷原子團中，氧化數的總和等於總電荷數。例如 KClO₃ 中，K 的氧化數為+1，氯酸根 ClO₃⁻ 的氧化數總和為-1。又因 O 的氧化數為-2，可以算出 Cl 的氧化數為+5。銨離子 NH₄⁺ 的氧化數總和為+1，H 的氧化數為+1，所以 N 的氧化數為-3。
- 由於惰性氣體組態的穩定性，最大氧化數為原子的價電子個數。氧化數+7^② 的如過錳酸鉀 (KMnO₄) 的 Mn 或過氯酸 (HClO₄) 中的 Cl。氧化數為-4 的，如甲烷 (CH₄) 中的 C。

②

少數過渡金屬元素的氧化數大於 7，例如：四氧化銱 (OsO₄) 中銱的氧化數為+8。

閱讀資料

不同的 Cr^{3+} 離子化合物，於水溶液中會呈現不同的顏色，如：

$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 之溶液呈紫色； $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ 、 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ 、 $[\text{Cr}(\text{en})_3] \text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 之溶液呈黃色（en 為乙二胺的縮寫）； $\text{K}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 之溶液呈紫羅蘭色； $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 之溶液呈紅紫色。

例題 5-1

硝酸銨 (NH_4NO_3) 具高爆炸性，是易溶於水的離子化合物，計算 NH_4NO_3 中兩種氮原子的氧化數。

【參考解答】

NH_4NO_3 中 NH_4^+ 與 NO_3^- 分別為陽離子及陰離子， NH_4^+ 中 H 為 +1，根據前述規則 7，N 的氧化數為 -3； NO_3^- 中 O 為 -2，N 的氧化數為 y，則 $y + (-2) \times 3 = -1$ ，得 $y = +5$ 。

..... 【類題演練】

鉻酸鉀 (K_2CrO_4) 為黃色固體，其中 Cr 的氧化數為何？

例題 5-2

硫有多種不同的氧化態，計算下列物質中硫的氧化數。

(1) H_2S (2) SO_2 (3) H_2SO_4 (4) NaHSO_3

【參考解答】

(1) -2 (2) +4 (3) +6 (4) +4

..... 【類題演練】

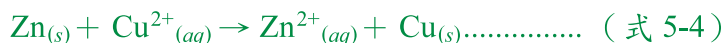
下列化合物中，哪一種金屬之氧化數最高？

(A) Al_2O_3 (B) BaO_2 (C) MnO_2 (D) V_2O_5 。

5-1.2 氧化劑與還原劑的強度

金屬鈉不僅被氯氣氧化，也可以被許多物質氧化。事實上，金屬鈉是實驗室中常用的還原劑。氯氣也不只是氧化金屬鈉而已，淨水處理過程中常添加氯氣，就是利用其氧化能力。究竟氧化劑與還原劑的反應是由什麼因素趨動呢？

鋅金屬片在硫酸銅水溶液中會溶解，銅金屬析出，藍色溶液褪色（式 5-4）。但是將銅金屬片置入硫酸鋅水溶液中，並無明顯的化學變化發生。



實驗顯示式 5-4 的反應正向進行，是由於鋅比銅更易於失去電子，而銅離子獲得電子的趨勢比鋅離子要強。換言之，鋅的還原力比銅大，銅離子的氧化力較鋅離子大。如將銅離子及鋅離子的還原過程以半反應式表示³，銅離子還原成銅原子的半反應（式 5-5）是正向進行，鋅離子還原成鋅原子的半反應（式 5-6）則是逆向進行，所以式 5-4 就是式 5-5 的半反應與式 5-6 逆向半反應的和。



自然發生的氧化還原反應都是由較強的氧化劑與較強的還原劑反應，生成較弱的還原劑與較弱的氧化劑。將一些物質在水溶液中獲得電子的趨勢排序，以半反應表示，可比較其相對的氧化能力（如表 5-1）。

3

顯示還原或氧化過程的化學反應式稱為半反應式。

▼ 表 5-1 氧化劑與還原劑的相對強度（25 °C、1 atm、1.0 M 水溶液）

強氧化劑	弱還原劑
$F_{2(g)} + 2e^-$	$\rightarrow 2F^-_{(aq)}$
$MnO_4^-_{(aq)} + 8H^+_{(aq)} + 5e^-$	$\rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$
$Au^{3+}_{(aq)} + 3e^-$	$\rightarrow Au_{(s)}$
$Cl_{2(g)} + 2e^-$	$\rightarrow 2Cl^-_{(aq)}$
$Cr_2O_7^{2-}_{(aq)} + 14H^+_{(aq)} + 6e^-$	$\rightarrow 2Cr^{3+}_{(aq)} + 7H_2O_{(l)}$
$Br_{2(l)} + 2e^-$	$\rightarrow 2Br^-_{(aq)}$
$Ag^+_{(aq)} + e^-$	$\rightarrow Ag_{(s)}$
$Fe^{3+}_{(aq)} + e^-$	$\rightarrow Fe^{2+}_{(aq)}$
$I_{2(s)} + 2e^-$	$\rightarrow 2I^-_{(aq)}$
$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	$\rightarrow Cu_{(s)}$
$2H^+_{(aq)} + 2e^-$	$\rightarrow H_{2(g)}$
$Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	$\rightarrow Pb_{(s)}$
$Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	$\rightarrow Sn_{(s)}$
$Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	$\rightarrow Ni_{(s)}$
$Co^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	$\rightarrow Co_{(s)}$
$Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	$\rightarrow Fe_{(s)}$
$Cr^{3+}_{(aq)} + 3e^-$	$\rightarrow Cr_{(s)}$
$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	$\rightarrow Zn_{(s)}$
$Mn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	$\rightarrow Mn_{(s)}$
$Al^{3+}_{(aq)} + 3e^-$	$\rightarrow Al_{(s)}$
$Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	$\rightarrow Mg_{(s)}$
$Na^+_{(aq)} + e^-$	$\rightarrow Na_{(s)}$
$Ca^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	$\rightarrow Ca_{(s)}$
$Ba^{2+}_{(aq)} + 2e^-$	$\rightarrow Ba_{(s)}$
$K^+_{(aq)} + e^-$	$\rightarrow K_{(s)}$
$Li^+_{(aq)} + e^-$	$\rightarrow Li_{(s)}$
弱氧化劑	強還原劑

表 5-1 顯示了半反應式左邊的氧化劑被還原的能力由上而下遞減，半反應式右邊的還原劑被氧化的能力由上而下增強。任一氧化劑與其下方的還原劑均可自然發生反應，但與其上方的還原劑卻不能自然發生反應。例如 Cu^{2+} 能被 Zn 、 Fe 、 Pb 等金屬還原，但與 Ag 、 Br^- 、 Au 等則不發生反應。表中以鋰金屬為最強的還原劑，能還原表中所有的氧化劑； F_2 為最強的氧化劑，能氧化表中所有的還原劑。 Al 、 Mg 、 Sn 、 Pb 等金屬在酸性水溶液會產生氫氣，但是 Cu 、 Ag 、 Au 等金屬與稀鹽酸或硫酸不反應。

例題 5-4

根據表 5-1，下列哪些反應能向右方自然發生？

- (1) $\text{Cl}_{2(g)} + 2\text{I}^{-}(aq) \rightarrow \text{I}_{2(l)} + 2\text{Cl}^{-}(aq)$
- (2) $\text{Zn}_{(s)} + \text{Ni}^{2+}(aq) \rightarrow \text{Ni}_{(s)} + \text{Zn}^{2+}(aq)$
- (3) $2\text{H}^{+}(aq) + 2\text{Fe}^{2+}(aq) \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}(aq) + \text{H}_{2(g)}$

【參考解答】

- (1) 氧化力： $\text{Cl}_2 > \text{Fe}^2$ ，還原力： $\text{I}^- > \text{Cl}^-$ ，此反應可以自然發生。
- (2) 氧化力： $\text{Zn} < \text{Ni}^{2+}$ ，還原力： $\text{Ni} < \text{Zn}$ ，此反應可以自然發生。
- (3) 氧化力： $\text{Fe}^{3+} > \text{H}^+$ ，還原力： $\text{H}_2 > \text{Fe}^{2+}$ ，故逆反應才能自然發生。

..... **【類題演練】**

已知 $\text{A} + \text{B}^{2-} \rightarrow \text{A}^{2-} + \text{B}$ ， $\text{A} + \text{D}^{2-} \rightarrow \text{A}^{2-} + \text{D}$ 可反應，而 $\text{A} + \text{C}^{2-} \rightarrow$ 及 $\text{D} + \text{B}^{2-} \rightarrow$ 均不反應，則氧化劑由強而弱的順序是

- (A) $\text{C}^{2-} > \text{A}^{2-} > \text{B}^{2-} > \text{D}^{2-}$ (B) $\text{D}^{2-} > \text{B}^{2-} > \text{C}^{2-} > \text{A}^{2-}$
(C) $\text{D} > \text{B} > \text{A} > \text{C}$ (D) $\text{C} > \text{A} > \text{B} > \text{D}$ 。

5-1.3 氧化還原反應式的平衡

氧化還原反應與一般的化學反應一樣，都遵守質量守恆的原理，所以可以根據原子和電荷守恆的原則來平衡氧化還原反應式。此外氧化還原反應還涉及電子的轉移，遵守電子守恆的原理，所以也可以利用計算氧化數的變化達成平衡反應式的目的。

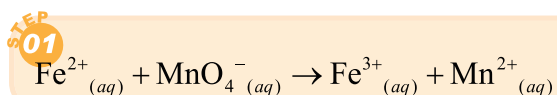
5-1.3.1 氧化數平衡法

氧化數是設計來表示原子在不同物質中得失電子的情形。利用氧化數在反應中的改變來平衡氧化還原反應式比計算原子的數目更方便。平衡反應式的步驟條列如下：

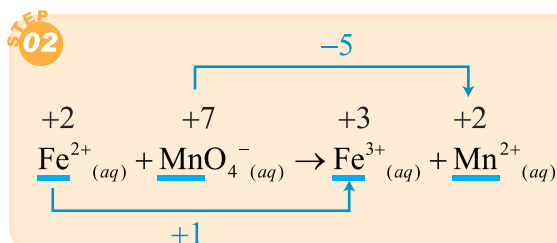
1. 寫下主要反應物及生成物。
2. 標示元素的氧化數，找出氧化劑及還原劑。
3. 依電子守恆的原則，以最小公倍數法平衡氧化數的變化。決定氧化劑、還原劑及其相對產物的係數，使氧化數淨變化為 0。
4. 酸性溶液以 H^+ 平衡電荷，鹼性溶液以 OH^- 平衡電荷。
5. 平衡反應中氧化數沒有改變的 H 及 O 原子，以 H_2O 平衡。

以過錳酸鉀在酸性水溶液中與硫酸亞鐵的反應為例。紫色過錳酸鉀 (KMnO_4) 在酸性水溶液中遇到硫酸亞鐵 (FeSO_4)，溶液會褪色，這是因為紫色的過錳酸根離子發生還原反應，產生極淡紅色的 Mn^{2+} 。

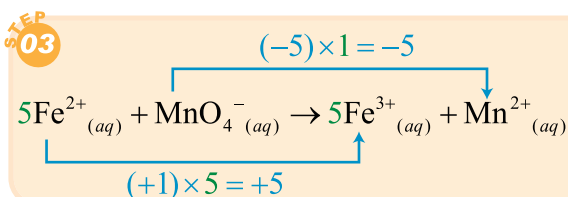
1. 氧化劑 MnO_4^- 被還原成 Mn^{2+} ，還原劑 Fe^{2+} 氧化生成 Fe^{3+} ，反應式暫時寫成：



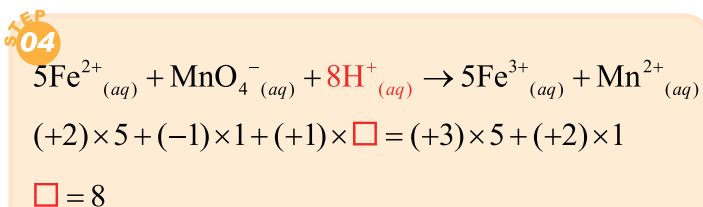
2. 鐵原子的氧化數由 +2 增為 +3，表示反應中每個鐵原子失去 1 個電子。錳原子的氧化數由 +7 減為 +2，表示每個錳原子獲得 5 個電子。



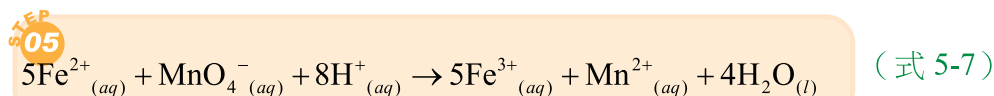
3. 以最小公倍數法平衡氧化數的變化，填入各物質的係數，使氧化數的淨變化為 0，必須 5 倍 Fe^{2+} 的與 1 倍 MnO_4^- 的反應。



4. 酸性溶液以 H^+ 平衡電荷，反應物端總電荷為 +9，生成物端總電荷為 +17，所以反應物端須再加入 8H^+ 。



5. 平衡 H 及 O 原子，反應物端有 8 個氫原子，生成物端須加入 $4\text{H}_2\text{O}$ ，完成方程式的平衡。



例題 5-5

在酸性過錳酸鉀溶液中通入硫化氫氣體，反應生成錳(II)離子及硫，請寫出反應方程式並以氧化數法平衡之。

【參考解答】

- 寫下主要反應物及產物： $\text{H}_2\text{S}_{(g)} + \text{MnO}_4^-_{(aq)} \rightarrow \text{S}_{(s)} + \text{Mn}^{2+}_{(aq)}$
- S 的氧化數由 -2 變為 0 ，表示每個 S 原子失去 2 個電子。
Mn 的氧化數由 $+7$ 變為 $+2$ ，表示每個 Mn 原子獲得 5 個電子。
以最小公倍數法平衡氧化數，使氧化數淨變化量為 0：
 $5\text{H}_2\text{S}_{(g)} + 2\text{MnO}_4^-_{(aq)} \rightarrow 5\text{S}_{(s)} + 2\text{Mn}^{2+}_{(aq)}$
- 酸性溶液以 H^+ 平衡電荷，反應物端總電荷為 -2 ，生成物端總電荷為 $+4$ ，所以反應物端須再加入 6H^+ ：
 $5\text{H}_2\text{S}_{(g)} + 2\text{MnO}_4^-_{(aq)} + 6\text{H}^+_{(aq)} \rightarrow 5\text{S}_{(s)} + 2\text{Mn}^{2+}_{(aq)}$
- 反應物端有 16 個 H 原子，生成物端須加入 $8\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ ，完成平衡。
 $5\text{H}_2\text{S}_{(g)} + 2\text{MnO}_4^-_{(aq)} + 6\text{H}^+_{(aq)} \rightarrow 5\text{S}_{(s)} + 2\text{Mn}^{2+}_{(aq)} + 8\text{H}_2\text{O}_{(l)}$

【類題演練】

以氧化數法平衡下列反應式： $\text{Cu}_{(s)} + \text{AgNO}_{3(aq)} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(aq)} + \text{Ag}_{(s)}$

例題 5-6

以氧化數法平衡下列反應式：



【參考解答】

- 反應式中氧化劑為 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，其還原產物為 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ，鉻的氧化數由 $+6$ 變為 $+3$ ， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 內有 2 個 Cr 共接受 6 個電子。還原劑 HI 生成 I_2 ，碘的氧化數從 -1 變為 0 ，每個碘原子失去一個電子。欲使電子守恆， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 與 HI 的比例必須是 1 : 6。
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_{7(aq)} + 6\text{HI}_{(aq)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_{4(aq)} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_{3(aq)} + 3\text{I}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
- 再平衡氧化數未改變的金屬離子及陰離子，如 K^+ ， SO_4^{2-}
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_{7(aq)} + 6\text{HI}_{(aq)} + 4\text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_{4(aq)} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_{3(aq)} + 3\text{I}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
- 以 H_2O 平衡氫和氧的數目，完成反應式的平衡。
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_{7(aq)} + 6\text{HI}_{(aq)} + 4\text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_{4(aq)} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_{3(aq)} + 3\text{I}_{2(aq)} + 7\text{H}_2\text{O}_{(l)}$

【類題演練】

下列化學方程式：

$a \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + b \text{FeSO}_4 + c \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow d \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + e \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + f \text{Na}_2\text{SO}_4 + g \text{H}_2\text{O}$ 。a~g 係數分別為何？

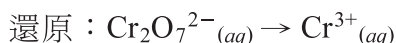
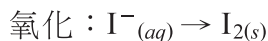
5-1.3.2 半反應平衡法

以半反應法平衡氧化還原反應式時，詳細的步驟如下：

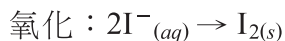
1. 分別列出氧化半反應及還原半反應式，並各別加以平衡。
2. 在酸性溶液中，氫、氧原子分別以 H^+ 及 H_2O 平衡，鹼性溶液則以 OH^- 及 H_2O 平衡。
3. 以電子平衡電荷。氧化半反應釋出電子，所以電子在反應式右邊；還原半反應中，電子則在反應式左邊。
4. 以最小公倍數法使氧化半反應與還原半反應得失電子數相等，合併兩半反應式消去電子，即得全反應式。

以二鉻酸鉀與碘化鉀在酸性溶液中生成鉻離子及碘分子的反應為例。

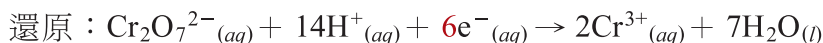
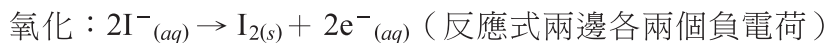
1. 寫出氧化半反應及還原半反應之反應物及產物。



2. 先平衡 Cr 及 I 原子，然後以 H^+ 及 H_2O 平衡氫及氧原子。

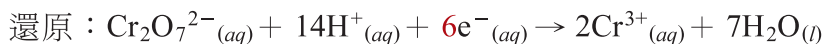
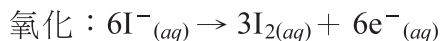


3. 加入電子以平衡半反應式的電荷。



(反應式兩邊各六個正電荷)

4. 使兩個半反應式的得失電子數相同。

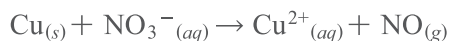


5. 將兩個半反應相加，消去電子即可得到總反應式。



例題 5-7

以半反應法平衡銅溶在稀硝酸中的反應，主要反應物與產物如下：

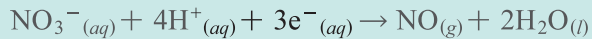
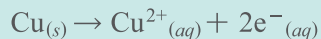
**【參考解答】**

氧化半反應： $\text{Cu}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}{}_{(aq)}$

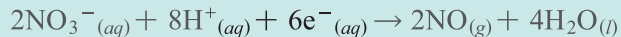
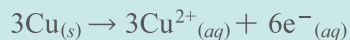
還原半反應： $\text{NO}_3^{-}{}_{(aq)} \rightarrow \text{NO}_{(g)}$

先平衡 Cu 及 N 原子，

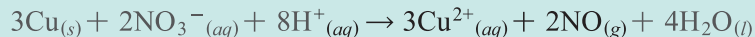
再以 H^+ 及 H_2O 平衡氫及氧原子，加入電子達成電荷不滅：



將氧化半反應乘以 3，還原半反應乘以 2，使電子守恆：

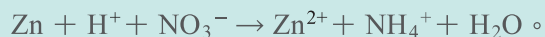


將兩式相加消去電子，即完成平衡：



..... **【類題演練】**

以半反應來完成並平衡下列方程式：



5-1.4 氧化還原滴定原理

氧化還原反應中，氧化劑所獲得的電子總數必須等於還原劑所失去的電子總數。各原子得失的電子數可由氧化還原反應式中氧化數的變化得知。根據化學計量的原理，譬如對第 2 族鈣金屬的氧化而言， $\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^-$ ，表示每個鈣原子氧化失去兩個電子，或一莫耳鈣原子氧化釋出兩莫耳電子。又如 $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) \rightarrow \text{Mn}^{2+} (\text{aq})$ ，錳的氧化數從 +7 減至 +2，表示一莫耳 MnO_4^- 還原為 Mn^{2+} 可獲得五莫耳電子。

氧化還原反應中，某一原子的電子轉移數目可由化學式中該原子的數目、反應物計量係數及氧化數改變量三者的乘積計算之。

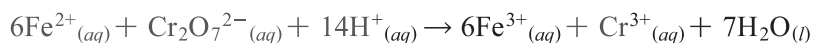
表 5-2 中列出式 5-1、5-3、5-7、5-8 電子轉移的計量。

▼ 表 5-2 反應式 5-1、5-3、5-7、5-8 中電子轉移的情形

方程式		對應產物	計量係數	氧化數改變量	轉移電子總數	
5-1	氧化劑	Fe_2O_3	Fe	4	-3	12
	還原劑	C	CO_2	3	+4	
5-3	氧化劑	MnO_2	Mn^{2+}	1	-2	2
	還原劑	C_2O_4^-	CO_2	1	+2	
5-7	氧化劑	MnO_4^-	Mn^{2+}	1	-5	5
	還原劑	Fe^{2+}	Fe^{3+}	5	+1	
5-8	氧化劑	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cr^{3+}	1	-6	6
	還原劑	I^-	I_2	6	+1	

例題 5-8

下列反應式中，其轉移電子的總數為何？



【參考解答】

氧化劑 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 變成 Cr^{3+} ，

Cr 的氧化數變化為 $(+3) - (+6) = -3$ ，

在 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 中 Cr 的原子數目為 2，計量係數為 1，

轉移電子的總數 $= |-3| \times 2 \times 1 = 6$ 。

還原劑變成 Fe^{3+} ，氧化數變化為 $(+3) - (+2) = +1$ ，

在 Fe^{2+} 中的原子數目為 1，計量係數為 6，

轉移電子的總數 $= |+1| \times 1 \times 6 = 6$ 。

..... 【類題演練】

過氧化氫可用酸性的過錳酸鉀溶液加以滴定。為平衡此反應方程式應涉及幾個電子的傳遞？

(A) 5 (B) 10 (C) 8 (D) 9。

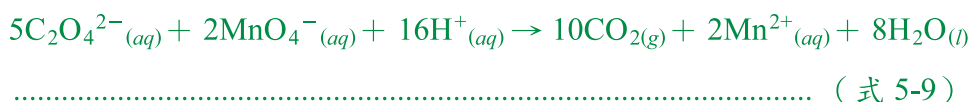


5-2 氧化還原滴定

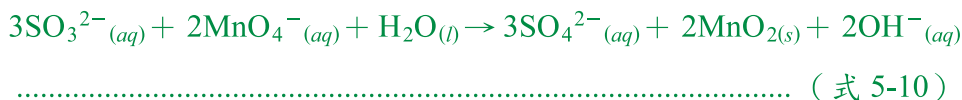
類似酸鹼滴定的定量方法，氧化還原反應可以利用得失電子數守恒的原理，以滴定法決定氧化劑或還原劑的濃度，稱為**氧化還原滴定**。

5-2.1 自我指示劑—過錳酸鉀滴定實驗

氧化還原滴定也使用指示劑來顯示滴定終點，可是有些氧化還原試劑在反應前後的顏色變化十分明顯，可以用來指示滴定終點，而不必另加指示劑。例如式 5-7 紫色的過錳酸鉀 (KMnO_4) 在酸性溶液中被還原為淡粉紅色的 Mn^{2+} ，錳顏色變化非常明顯，所以在化學分析上常作為滴定亞鐵鹽 (式 5-7)、草酸鹽等之用途 (式 5-9)。達到滴定終點時，稍過量的過錳酸鉀會使溶液再呈現淺紫色 (圖 5-3)。



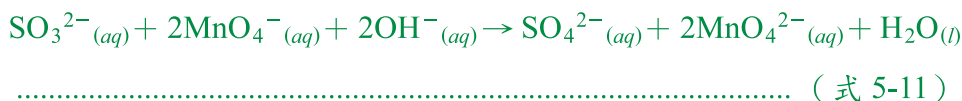
在中性或微鹼性的溶液中，過錳酸鉀只能還原成二氧化錳，錳的氧化數由+7降至+4。過錳酸鉀氧化亞硫酸根離子的反應式如式 5-8：



在強鹼中，例如 6.0 M 的 NaOH 溶液，過錳酸鉀可將亞硫酸根氧化成硫酸根離子，而本身僅還原成氧化數為+6的綠色錳酸根離子④(式 5-11)。

④

過錳酸根的還原程度是由 pH 值控制。



進行含鐵樣品的定量分析時，先將試料溶於硫酸中，使鐵完全轉變成 Fe^{2+} 離子，再用過錳酸鉀在酸性溶液中滴定(圖 5-3)。剛開始滴定时，加入的過錳酸鉀完全被還原成 Mn^{2+} ，因此紫色迅速消失，到達滴定終點時，微量過量的過錳酸鉀顯示出的紫紅色便可指示已達到滴定終點。根據式 5-7 的計量係數，亞鐵離子所消耗的莫耳數是所耗過錳酸鉀的五倍。

例題 5-9

反應式 $\text{Mn}_{(s)} + \text{FeSO}_{4(aq)} \rightarrow \text{Fe}_{(s)} + \text{MnSO}_{4(aq)}$ ，需多少克 FeSO_4 方能獲得一莫耳電子？
又 303.6 克 FeSO_4 共獲得多少莫耳電子？

【參考解答】

FeSO_4 的式量為 151.8 克，在反應中，Fe 的氧化數由 +2 變為 0，獲得了兩個電子，因此欲獲得一莫耳電子所需的量為 $151.8 \div 2 = 75.9$ 克

303.6 克 FeSO_4 可獲得電子的莫耳數 = $303.6 \text{ g} \div 75.9 \text{ g/mol} = 4 \text{ mol}$

亦可計算為 $303.6 \text{ g} \div 151.8 \text{ g/mol} \times 2 = 4 \text{ mol}$

【類題演練】

欲在硫酸酸性溶液中，氧化一定量亞鐵離子，在下列五種氧化劑水溶液（濃度皆為 0.1 M）中，所需容積從多到少排列。

(A) Br_2 (B) H_2O_2 (C) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (D) KMnO_4 (E) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。

例題 5-10

有一含 Sn^{2+} 的酸性溶液 30.0 毫升，以 0.120 M 的 KMnO_4 溶液進行滴定，達滴定終點時共消耗了 10.0 毫升滴定液，計算原溶液中 Sn^{2+} 之濃度為何？

【參考解答】

氧化劑 $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ ，錳的氧化數變化量為 -5，

還原劑 $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ ，錫的氧化數變化量為 +2。

氧化劑得電子莫耳數 = 還原劑失電子莫耳數

氧化劑莫耳數 \times 氧化數減少量 = 還原劑莫耳數 \times 氧化數增加量

$[\text{MnO}_4^-] \times \text{MnO}_4^- \text{ 溶液體積} \times 5 = [\text{Sn}^{2+}] \times \text{Sn}^{2+} \text{ 溶液體積} \times 2$

設 Sn^{2+} 之濃度為 X (M) $0.120 \text{ M} \times 10.0 \text{ mL} \times 5 = X \text{ M} \times 30.0 \text{ mL} \times 2$

得 $X = 0.100 \text{ M}$

【類題演練】

已知 0.150 M 的氫氧化鈉標準溶液 30.0 毫升，可滴定 45.0 毫升的草酸溶液至完全中和，在酸性條件下 25.0 毫升的該草酸溶液，可與 25.0 毫升的過錳酸鉀溶液完成氧化還原反應，則此過錳酸鉀溶液的濃度應為

(A) 0.010 M (B) 0.020 M (C) 0.050 M (D) 0.10 M。

5-2.2 碘-澱粉指示劑之滴定

含碘的氧化還原滴定中，常以澱粉與碘的結合作為指示劑，有 I_2 存在時會呈現藍色，僅有 I^- 時呈無色。含碘的滴定法有兩種，第一種為以 I_2 為氧化劑直接滴定還原劑。因碘難溶於水，但可溶於 KI 溶液，以加 I_2 的 KI 溶液作為滴定液，滴定終點時呈現藍色。

閱讀資料

I_2 與 I^- 的反應會生成 I_3^- ，有助於 I_2 在水中的溶解，與澱粉會產生深藍色或藍黑色的錯合物。

例題 5-11

下列有關碘直接法滴定的敘述，何者正確？

- (A) 以 KI_3 為標準液裝於滴定管
- (B) 待測液為氧化劑
- (C) 以澱粉液為指示劑
- (D) 滴定終點的顏色變化是由藍色變無色
- (E) I_3^- 被氧化成 I^- 。

【參考解答】(A)(C)

(A) 碘的 KI 溶液可表示成 KI_3 溶液，作為碘直接滴定法的滴定液。(B) 待測液發生氧化，為還原劑。(C) 澱粉可與碘形成錯合物，呈現藍色。(D) 滴定終點：無色→藍色。(E) I_3^- 被還原成 I^- 。

..... 【類題演練】

碘的直接滴定法應用較少，因為相較於碘，酸性的過錳酸鉀溶液為更容易操作並方便觀察的氧化劑。寫出兩者的還原半反應式。

另一種含碘的滴定是以 I^- 作為還原劑來滴定氧化劑。在待測的氧化劑溶液中加入足量 KI ，與氧化劑反應生成 I_2 ，反應中氧化劑獲得的電子數等於 I^- 氧化成 I_2 時失去的電子數。當氧化劑完全反應時，溶液中生成的 I_2 再利用已知濃度的硫代硫酸鈉 ($Na_2S_2O_3$) 滴定液還原成 I^- ，而硫代硫酸根本身被氧化成四硫磺酸根 ($S_4O_6^{2-}$)。以澱粉作為指示劑，滴定終點時藍色消失，此時 I_2 轉變成 I^- ，所得的電子數等於硫代硫酸鈉失去的電子數。待測的氧化劑所得到的電子數，恰等於硫代硫酸鈉所失去的電子數，藉此可以決定待測氧化劑的量。

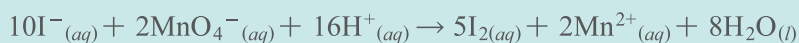
例題 5-12

某 $KMnO_4$ 的酸性溶液 20.0 毫升，加入足量 KI ，溶液成褐色，加入數滴澱粉液，以 0.10 M 的 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定之，達終點時共消耗了 30.0 毫升。

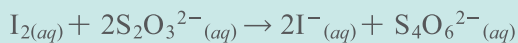
- (1) 請寫出其中發生的氧化還原反應式。
- (2) $KMnO_4$ 溶液之濃度為何？

【參考解答】

- (1) MnO_4^- 與 I^- 的反應式如下：



硫代硫酸鈉的滴定反應式如下：



- (2) 因 $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$ ，錳的氧化數變化量為 -5 ，



但 $S_2O_3^{2-}$ 有兩個硫原子，故氧化數總變化量為 $+1$

氧化劑獲得的電子莫耳數 = 還原劑失去電子的莫耳數

設 MnO_4^- 之起始濃度為 X (M)

$$X \text{ M} \times 20.0 \text{ mL} \times 5 = 0.10 \text{ M} \times 30.0 \text{ mL} \times 1 \quad \text{得 } X = 0.030 \text{ M}$$

..... 【類題演練】

有一過氧化氫水溶液 3 克，加入過量 KI 酸性溶液及少許澱粉液，生成之碘以 0.4 M 的硫代硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 溶液滴定至藍色消失，共用去 30 mL 滴定液，求原過氧化氫水溶液中含 H_2O_2 之重量百分率為若干%？

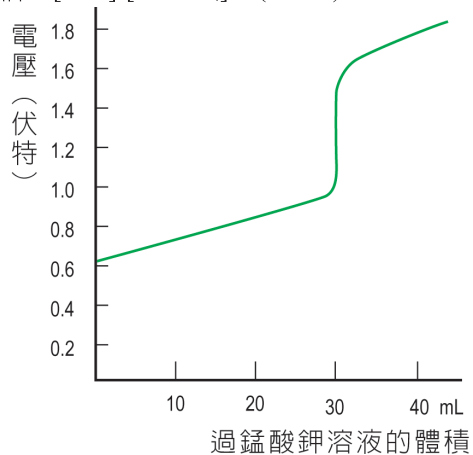
(A) 68 (B) 6.8 (C) 34 (D) 3.4。

閱讀資料

酸鹼滴定常用酸鹼指示劑的顏色變化來顯示滴定終點。氧化還原滴定除了可以利用氧化劑及還原劑本身的顏色變化外，電位指示劑或電位測定法等也可用來顯示滴定終點。

例如在酸性溶液中用氧化劑滴定含 Fe^{2+} 溶液時，隨著溶液中的 Fe^{2+} 濃度減少， Fe^{3+} 的濃度增加，可用電位計測得溶液的電壓逐漸改變（圖 5-4），在滴定終點前後電位發生劇變，將電壓與氧化劑體積的關係作圖，可得到氧化還原滴定曲線。

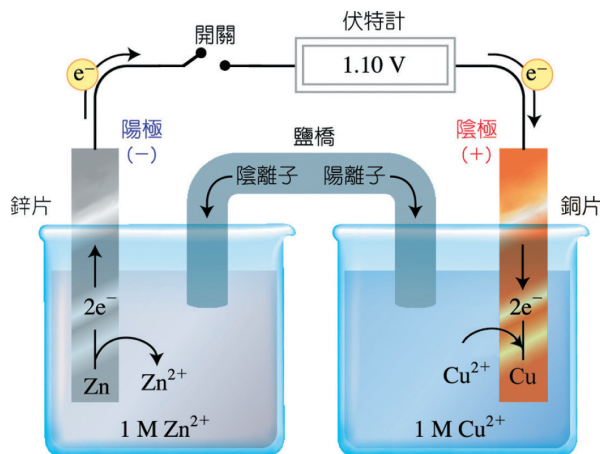
在 25 °C 時，將電極放在 25 毫升的 Fe^{2+} 水溶液中，以 $\text{KMnO}_{4(aq)}$ 滴定的氧化還原滴定曲線如圖 5-5，從圖中可知當加入 $\text{KMnO}_{4(aq)}$ 約 30 毫升時到達滴定終點，根據式 8-3， Fe^{2+} 的濃度約為 KMnO_4 滴定液的六倍： $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{KMnO}_4] = (30 \times 5)/25 = 6$ 。



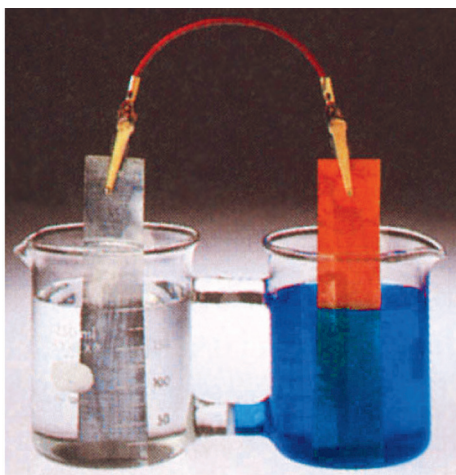
▲ 圖 5-4 過錳酸鉀溶液滴定亞鐵離子溶液的電位隨體積改變圖

5-3 電化電池

電化學探討電能傳遞與電能轉換的化學反應。電化學原理中最為人熟知的應用實例是化學電池，將自發性氧化還原反應的化學能轉變成電能釋出的裝置稱為**電化電池**，也稱為**伏打電池**。



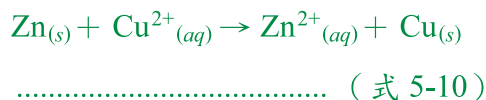
▲ 圖 5-5 插入鹽橋的鋅銅電化電池



▲ 圖 5-6 以可滲透性多孔瓷管連接兩溶液的鋅銅電池，反應時左邊鋅片逐漸溶解，右邊銅片上有銅金屬析出

5-3.1 簡易電池裝置

將鋅金屬片置入硫酸銅水溶液中，鋅片會逐漸覆上一層紅棕色的銅，而藍色的硫酸銅溶液顏色逐漸消失。在此反應中電子從鋅轉移至銅離子（式 5-12），經由電化電池的裝置，可釋出電能。



為了測量反應中的電能變化，可取兩個燒杯，一個裝入 1.0 M 硫酸鋅水溶液並插入鋅片，另一個裝入 1.0 M 硫酸銅水溶液並插入銅片，鋅片和銅片以導線連接，同時兩燒杯中的溶液以裝有強電解質，如硫酸鉀飽和液的 U 型鹽橋連接（圖 5-6），鹽橋也可以用多孔性瓷管代替。電路連通時可觀察到鋅片的溶蝕；銅片上有增積的銅渣；藍色硫酸銅水溶液的顏色則逐漸變淺（圖 5-7）。在導線上連接兩用電表，可由安培計觀察到有電流通過，也可由伏特計測到電壓，這就是鋅銅電化電池，可表示為 $\text{Zn} - \text{Cu}^{2+}$ ，或 $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ 。

電化電池放電時，接外電路的導電介面，如鋅銅電池中的鋅片及銅片稱為**電極**，發生氧化反應的電極稱為**陽極**，發生還原反應的電極稱為**陰極**。鋅銅電池中鋅片為陽極，鋅片與鋅離子溶液

組成氧化半電池（式 5-13）；銅片為陰極，銅片與銅離子溶液組成還原半電池（式 5-14），兩半反應式相加即得電池的全反應。



電池放電時，溶液中的陽離子由陽極游向陰極，陰離子則由陰極游向陽極，鹽橋或多孔瓷板可維持溶液中離子的通路。電子由陽極經導線電路流向陰極，可對外提供電能，安培計可測到電流由銅極經導線電路流向鋅極，含 1.0 M 電解液的鋅銅電池，導線電路上的伏特計可測得兩極之電位差約為 1.1 伏特。

例題 5-13

已知銅金屬的還原力比銀金屬強。將銅片置於裝有 1.0 M 硝酸銅水溶液的燒杯中，將銀片置於裝有 1.0 M 硝酸銀水溶液的燒杯中，鹽橋中裝有硝酸鉀飽和水溶液。下列有關此銅銀電池的敘述，何者正確？

- (A) 電池的淨反應式為 $\text{Cu}_{(s)} + 2\text{Ag}^{+}_{(aq)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2\text{Ag}_{(s)}$
- (B) 電池放電時，銅片為陽極，發生氧化反應
- (C) 電池放電時，電子由銀極經外電路流向銅極
- (D) 溶液中 NO_3^{-} 由銀極游向銅極的方向
- (E) 此銅銀電池在兩極間產生 1.1 伏特的電位差

【參考解答】(A)(B)(D)

銅金屬的還原力比銀金屬強，故銅片為陽極，發生氧化反應。銀片是陰極，發生還原反應。電子由銅極經外電路流向銀極，溶液中陽離子由銅極游向銀極，陰離子由銀極游向銅極。不同電化電池產生不同的電位差，此電池之電位差約為 0.46 伏特。

..... 【類題演練】

(甲)硝酸銀水溶液浸入鋅板，鋅板的表面析出銀；(乙)硝酸銀水溶液浸入銅板，銅板的表面析出銀，水溶液呈藍色；(丙)鋅板溶於稀鹽酸，產生氫氣；(丁)銅板不溶於稀鹽酸。由上列哪兩個實驗事實，可用以推斷「銀的離子化傾向小於氫氣」？

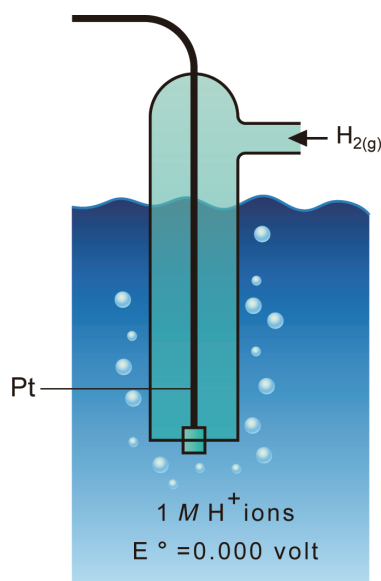
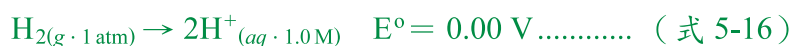
- (A) 甲與乙 (B) 甲與丙 (C) 甲與丁 (D) 乙與丙 (E) 乙與丁。

5-3.2 半電池電位

電子會由一種物質轉移至另一種物質，是因為物質間有電位能差，電子移動的方向取決於位能的高低，就像水的流動。電化電池的兩個電極間的電位差稱為**電池電動勢**（或電池電位）。半電池由兩種授受電子能力不同的物質構成，其界面的電位差，稱為半電池電位。陽極的半反應電位為氧化電位，表示物質失去電子的傾向程度；陰極的半反應電位則為還原電位，表示物質獲得電子的傾向程度。

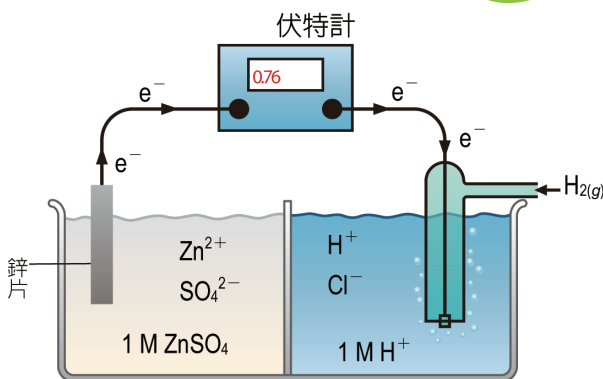
氧化或還原反應無法單獨發生，所以實驗上測定半電池之電位差，必須選擇一個半電池做為參考電極，來標定其他半電池的電位。

半電池電位會隨反應物的種類、濃度及反應溫度而異。在 1 atm、25 °C 的溶液中，反應的電解質濃度為 1.0 M 時的半電池電位稱為**標準電位**，以 E° 表示。目前常用的參考電極為氫參考電極（圖 5-7），氫半電池通常是以鉑為惰性電極，本身不參與反應，僅作為導電用。電極置於 1.0 M 的酸溶液中，維持電極界面的氫氣壓力為 1.0 atm，其半電池電位規定為 0.00 伏特（V）（式 5-15，5-16）。



▲ 圖 5-7 標準氫電極

鋅半電池與氫半電池組成的電池，是以鋅為還原劑，作電池的陽極，氫氣在陰極作為氧化劑（圖 5-8）。標準電池電動勢為 0.76 伏特（式 5-17）。將式 5-17 減去式 5-18，所以鋅半電池的標準氧化電位為 0.76 伏特（式 5-19）。由於氧化反應的逆反應就是還原反應，所以鋅離子的標準還原電位為 -0.76 伏特（式 5-20）。



▲ 圖 5-8 鋅-氫電池測量鋅半電池的電位



若將銅半電池與標準氫電極連結，氫氣在陽極，銅棒作為陰極，電池電動勢為 0.34 伏特（式 5-21），將式 5-21 減去式 5-22，可測得銅半電池的標準還原電位為 0.34 伏特（式 5-23），而銅的標準氧化電位為 -0.34 伏特（式 5-24）。



將式 5-19 與式 5-23 相加，就得到鋅銅電化電池的標準電位為 1.10 伏特（式 5-25）。陽極的氧化電位與陰極的還原電位之和，就是電池的電動勢。



例題 5-14

已知 $\text{Ag}^+_{(aq)}$ 的標準還原電位 $E^\circ = 0.80$ 伏特，反應 $2\text{Ag}^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow 2\text{Ag}_{(s)}$ 的 E° 值為多少伏特？

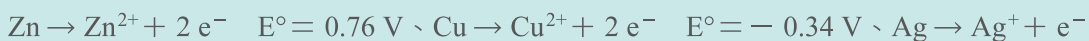
- (A) -1.60 (B) -0.80 (C) 0.00 (D) 0.80 (E) 1.60

【參考解答】(D)

半電池電位與反應式係數無關，



..... 【類題演練】



$E^\circ = -0.80 \text{ V}$ 。若將 $\text{Zn} - \text{Cu}^{2+}$ 電池與 $\text{Cu} - \text{Ag}^+$ 電池的各銅極相連結，而測量鋅極與銀極間的電位差，則其數值應為

- (A) 0.64 V (B) 1.26 V (C) 1.56 V (D) 2.36 V。

6-2.2 標準還原電位表及電池電動勢

半電池電位是物質的還原態與氧化態的位能差。換句話說，是表示半反應式中物質得失電子的傾向，所以不受半反應式中各種物質計量係數影響。

表 5-3 列出了常用氧化半電池的還原電位。由上至下依標準還原電位大小排列。根據此表，可以量化判斷氧化劑與還原劑的強弱及電位差。**還原電位** $E^\circ_{(\text{red})}$ 值愈大者，氧化劑獲得電子的傾向愈強，也就是反應物為愈強的氧化劑。反之，**氧化電位** $E^\circ_{(\text{ox})}$ 值愈大者，其反應物為愈強的還原劑。將強氧化劑與強還原劑組合的電池，其標準電池電位會是較大的正值，表示電池電動勢較大。

▼ 表 5-3 一些物質的標準還原電位

強氧化劑	弱還原劑	E° (Volt)
	$F_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2F^-_{(aq)}$	2.87
	$O_{3(g)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow O_{2(g)} + H_2O_{(l)}$	2.07
	$H_2O_{2(aq)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow 2H_2O_{(l)}$	1.78
	$MnO_4^-_{(aq)} + 8H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$	1.49
	$Au^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow Au_{(s)}$	1.42
	$Cl_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2Cl^-_{(aq)}$	1.36
	$Cr_2O_7^{2-}_{(aq)} + 14H^+_{(aq)} + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+}_{(aq)} + 7H_2O_{(l)}$	1.33
	$O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^- \rightarrow 2H_2O_{(l)}$	1.23
	$Br_{2(l)} + 2e^- \rightarrow 2Br^-_{(aq)}$	1.07
	$Ag^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Ag_{(s)}$	0.80
	$Fe^{3+}_{(aq)} + e^- \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)}$	0.77
	$I_{2(s)} + 2e^- \rightarrow 2I^-_{(aq)}$	0.53
	$O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + 4e^- \rightarrow 4OH^-_{(aq)}$	0.40
	$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$	0.34
	$2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$	0.00
	$Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Pb_{(s)}$	-0.13
	$Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Ni_{(s)}$	-0.23
	$Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Fe_{(s)}$	-0.44
	$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Zn_{(s)}$	-0.76
	$2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)}$	-0.83
	$Mn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Mn_{(s)}$	-1.18
	$Al^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow Al_{(l)}$	-1.66
	$Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Mg_{(s)}$	-2.38
	$Na^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Na_{(s)}$	-2.71
	$Ca^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Ca_{(s)}$	-2.76
	$Ba^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Ba_{(s)}$	-2.90
	$K^+_{(aq)} + e^- \rightarrow K_{(s)}$	-2.92
	$Li^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Li_{(s)}$	-3.05
弱氧化劑	強還原劑	E° (Volt)

在 1 atm、25 °C，電解質濃度 1.0 M 時，電池的電動勢為標準電動勢 (ΔE°)。由半反應的標準電位，可以計算電池的標準電動勢。電池的標準電動勢等於陰極還原電位與陽極氧化電位的和。 ΔE° 值表示兩個半電池電極間之電位差，不會隨著參考電極改變。

例題 5-15

已知 Ag^+ 的還原電位為 $\text{Ag}^+_{(aq)} + e^- \rightarrow \text{Ag}_{(s)}$ $E^\circ = 0.80$ 伏特，銅銀電池標準電位 $\text{Cu}_{(s)} + 2\text{Ag}^+_{(aq)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2\text{Ag}_{(s)}$ $E^\circ = 0.46$ 伏特，則 $\text{Cu}^{2+}_{(s)} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$ 的 E° 值為多少伏特？

(A) -0.34 (B) +0.34 (C) 0.46 (D) 1.26 (E) 2.06

【參考解答】

電池的標準電動勢 (ΔE°) = 陰極還原電位 ($E^\circ_{(\text{red})}$) + 陽極氧化電位 ($E^\circ_{(\text{ox})}$)

已知 $\text{Ag}^+_{(aq)} + e^- \rightarrow \text{Ag}_{(s)}$ $E^\circ_{(\text{red})} = 0.80$ 伏特

陽極反應 $\text{Cu}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$ 的氧化電位： $E^\circ_{(\text{ox})} = 0.46 - 0.80 = -0.34$ 伏特

故 $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$ $E^\circ = 0.34$ 伏特

..... 【類題演練】

鉛與銀的標準還原電位分別為 $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = 0.13$ 伏特、 $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0.80$ 伏特，若以銀和鉛為兩極、相對應的電解質及鹽橋所構成的鉛銀電化電池，在標準狀態下其電動勢為多少伏特？

(A) 0.67 (B) 0.93 (C) 1.47 (D) 1.73 (E) 2.00。

電池電動勢可以預測氧化還原反應進行的方向。 ΔE° 值是正值時，表示反應物較諸生成物是更強的氧化劑與還原劑，反應傾向往右進行；若 ΔE° 值是負值時，反應物相較於生成物是弱氧化劑與還原劑，反應傾向往左進行。一般的電池大多為非標準狀態，其電池之電動勢會隨電極種類、溫度、壓力、電解液濃度而異，但是仍然遵守勒沙特列原理。

例題 5-16

已知 $\text{Au}^{3+}_{(aq)} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}_{(s)}$ $E^\circ = 1.42$ 伏特， $\text{Cl}_{2(g)} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-_{(aq)}$ $E^\circ = 1.36$ 伏特。
 預測 $2\text{Au}_{(s)} + 3\text{Cl}_{2(g)} \rightarrow 2\text{Au}^{3+}_{(aq)} + 6\text{Cl}^-_{(aq)}$ 反應在標準狀態下，是向右或向左進行？

【參考解答】

全反應 $2\text{Au}_{(s)} + 3\text{Cl}_{2(g)} \rightarrow 2\text{Au}^{3+}_{(aq)} + 6\text{Cl}^-_{(aq)}$ $E^\circ = 1.36$ 伏特 $- 1.42$ 伏特 $= -0.06$ 伏特，
 預測在標準狀況下，反應傾向往左進行。

【類題演練】

$\text{Au} + 3\text{K}^+ \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3\text{K}$ $E^\circ = -4.43$ V，下列敘述何者正確？

- (A) Au 是比 K 更強的還原劑 (B) K^+ 的氧化力大於 Au^{3+}
 (C) Au^{3+} 是比 K^+ 更強的氧化劑 (D) 在標準狀況下，反應從左向右進行。

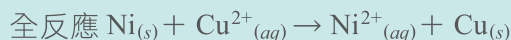
例題 5-17

已知 $\text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}_{(s)}$ $E^\circ = -0.23$ 伏特， $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$ $E^\circ = 0.34$ 伏特。

1. 由鎳銅半電池的電極所成的電池，鎳片上所發生的半反應方程式為？
2. 伏特計的讀數約為多少？
3. 若燒杯中的銅離子的濃度由 1.0 M 減低為 0.10 M 時，伏特計的讀數有何變化？

【參考解答】

鎳銅半電池組成 Ni-Cu²⁺ 電池，鎳為陽極產生氧化半反應



2. 電池電動勢 $= 0.34 \text{ V} - (-0.23 \text{ V}) = 0.57 \text{ V}$

3. 銅離子濃度減低，反應向右反應的傾向降低，電池電位變小。

【類題演練】

已知 $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$ $E^\circ = +0.74 \text{ V}$ 、 $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$ $E^\circ = -0.80 \text{ V}$ 。一燒杯 1 M 硝酸鉻溶液和鉻棒，另一燒杯含 1 M 硝酸銀溶液和銀棒。將鉻棒與銀棒以電線相連，兩液以 0.1 M 硝酸鈉當鹽橋連結，使電池反應在標準狀態下進行。則下列各項敘述，何者正確？

- (A) Ag^+ 濃度逐漸增加 (B) 電子由銀棒流向鉻棒 (C) 在銀棒發生還原反應 (D) 鉻棒為此電池反應的陰極 (E) 鹽橋的陰離子向鉻棒流動。

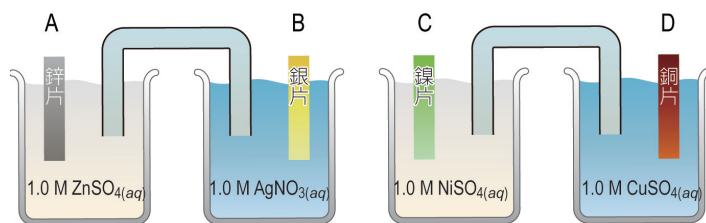
組合電池是將兩個以上的半電池聯結使用，電池電位遵守加成規律。譬如有 A、B、C、D 四個半電池（表 5-4），A-B 組合為 Zn-Ag⁺ 電池，Zn 為陽極，Ag 為陰極，電池電動勢 1.56 V。C-D 組合是 Ni-Cu²⁺ 電池，Ni 為陽極，Cu 為陰極，電動勢 0.57 V。將 B 與 C 以導線連接，測 A 與 D 之電位差，電池電動勢 2.13 V，恰為 Zn-Ag⁺ 電池與 Ni-Cu²⁺ 電池電動勢之和。

▼ 表 5-4

燒杯	溶液 (1.0M)	電極	還原半電池電位
A	硫酸鋅	鋅片	-0.76 V
B	硝酸銀	銀片	0.80 V
C	硫酸鎳	鎳片	-0.23 V
D	硫酸銅	銅片	0.34 V

例題 5-18

將表 5-4 的四個半電池，裝置如下圖，其中 A 與 B 以及 C 與 D 之間，分別用裝滿 1.0 M 的 NH₄NO₃ 溶液的鹽橋連接。將伏特計用導線連接於 A 與 C 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，此時鎳片上所發生的半反應方程式為 (1)，伏特計的讀數約為 (2) 伏特，若使電池連續放電 50 分鐘，則伏特計的電壓有何變化？ (3)。



【參考解答】

連接 A 與 B 組成 Zn-Ag⁺ 電池，鋅為陽極，銀為陰極，電池電動勢 = 0.80 V - (-0.76V) = 1.56 V。

連接 C 與 D 組成 Ni-Cu²⁺ 電池，鎳為陽極，銅為陰極，電池電動勢 = 0.34 V - (-0.23 V) = 0.57 V。

若將 B 與 D 以導線連接，形成 A-B-D-C 的組合電池，Ni-Cu²⁺ 電池電動勢較小，被迫進行逆反應。

1. Ni 變為陰極，進行還原半反應： $\text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}_{(s)}$ ，
Cu 為陽極，進行氧化半反應： $\text{Cu}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2\text{e}^-$
2. 電池組電動勢 = 1.56 V - 0.57 V = 0.99 V，串聯總電池的電位仍為正值，只是電動勢較 A-B-C-D 的組合電池小。
3. 連續作用一段時間後，反應物離子濃度變小，電池組電動勢會下降。

..... 【類題演練】

已知 電池電壓為 1.10 V， 電池電壓為 1.56 V，將兩電池之鋅極以導線相連，銅極與銀極以導線相連構成一雙電池，則下列敘述哪些正確？

- (A) 雙電池的電壓為 0.46 V
- (B) 電子流由銀極流至銅極
- (C) 在銅半電池加水，則電壓變大
- (D) 兩鋅極的質量均無變化
- (E) 雙電池的電壓相當於 Cu-Ag⁺ 電池的電壓。

5-4 電解電池

自從法國化學家戴維（Davy）利用電解提煉金屬以來，電解在合金工業上有廣泛的運用。製造還原力強的活性金屬，如鹼金屬、鹼土金屬、鋁等，以及氧化力強的非金屬元素，如氟、氯等，都是使用電解法。

5-4.1 電解的原理

電池電動勢為負值的氧化還原反應不會自然發生。若由外界提供足夠的電壓，可迫使電動勢為負值的反應逆勢進行的過程稱為**電解**。所以電解是將電能轉變成化學能，利用輸入電解池的電能引發化學反應，從低位能向高位能方向進行的裝置，稱為**電解電池**。

閱讀資料

電解法製氟

電解熔融的 $\text{HF}_{(l)}$ ，因 $\text{HF}_{(l)}$ 難導電，需加入 $\text{KF}_{(l)}$ 增加導電性，陰極析出 H_2 ，陽極析出 F_2 。

陽極反應： $2\text{F}^{-}_{(l)} \rightarrow \text{F}_{2(g)} + 2\text{e}^{-}$

陰極反應：

$$2\text{K}^{+}_{(l)} + 2\text{HF}_{(l)} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_{2(l)} + 2\text{K}^{+}_{(l)} + 2\text{F}^{-}_{(l)}$$

全反應： $2\text{HF}_{(l)} \rightarrow \text{H}_{2(g)} + \text{F}_{2(g)}$

5-4.1.1 熔融態的電解法

熔融態的電解質游離分解，產生離子。當通入直流電進行電解時，陽離子游向陰極被還原成金屬析出，陰離子游向陽極被氧化。電解所需的電壓應超過電解質分解反應的電動勢。例如鈉金屬與氯氣生成氯化鈉之反應的電動勢為 4.07 V ，所以氯化鈉分解的電動勢為 -4.07 V （式 5-26），就是電解氯化鈉熔融液須提供大於 4.07 伏特的外加電壓。

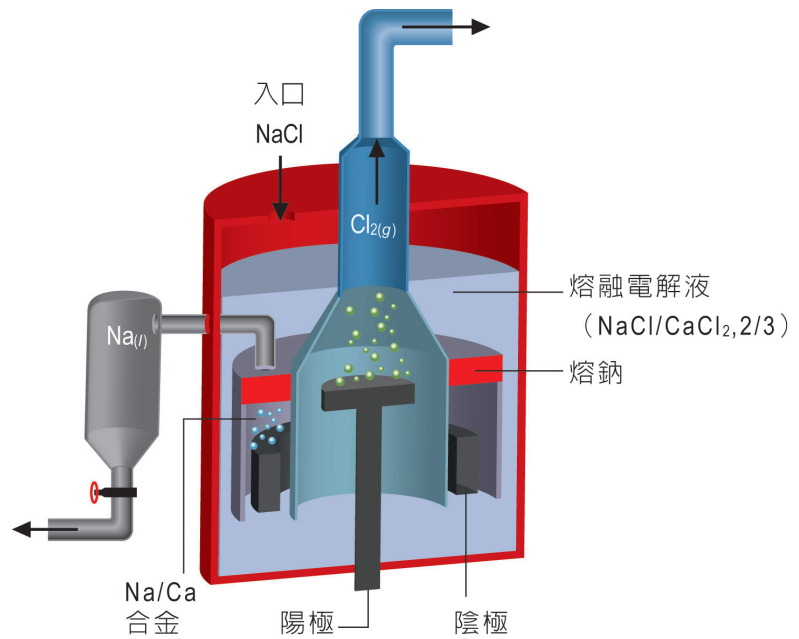


..... (式 5-26)

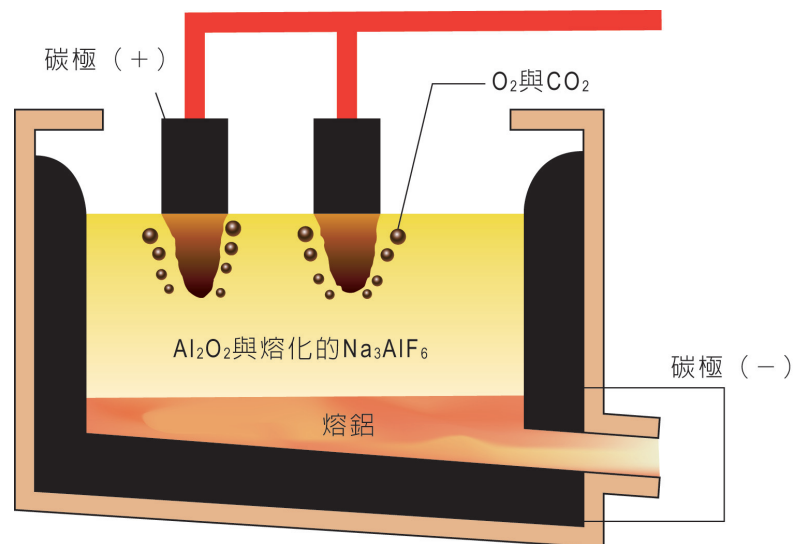
熔融態的電解常需加入不會析出的助熔劑，降低熔點增加導電性。電解氯化鈉熔融液製造鈉金屬，氯化鈉的熔點約為 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高溫，十分耗能。加入氯化鈣作為助熔劑，可使熔點降至約 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。電解時陽極析出氯氣（式 5-27），陰極析出鈉金屬（式 5-28）。液態鈉金屬的密度比氯化鈉小，會上浮而析出（圖 5-9）。



冶鋁是重要的工業。現代製鋁仍用十九世紀發展的霍爾（Hall）電解法（圖 5-10），氧化鋁的熔點約為 2050 °C，加入冰晶石（ Na_3AlF_6 ）為助熔劑可使電解熔爐之溫度降至 1000 °C。用碳棒作為陽極，高溫下析出的部分氧氣會與碳棒反應，生成二氧化碳，所以陽極碳棒需經常更換。電解槽內襯石墨作為陰極，析出鋁金屬（式 5-29~30），鋁的密度比氧化鋁大，就從槽底流出。



▲ 圖 5-9 電解氯化鈉熔融液製造鈉金屬



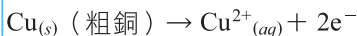
▲ 圖 5-10 霍爾法電解製鋁

閱讀資料

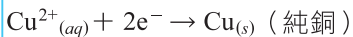
常用的電解反應(二)銅的精製

以粗銅為電極，電解 CuSO_4 水溶液，陽極的粗銅會溶解，純銅則從陰極析出。

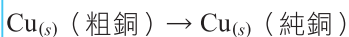
陽極：



陰極：

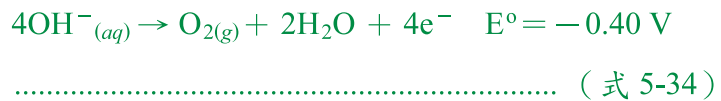
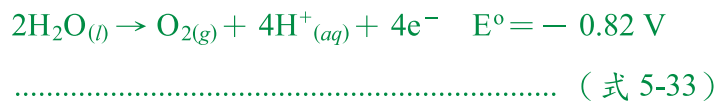
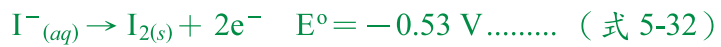


全反應：

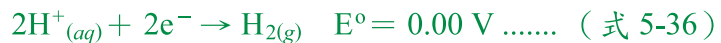


5-4.1.2 水溶液的電解

水溶液中的電解，需考慮水或金屬電極可能參與氧化還原反應，可利用鉑或碳棒等惰性電極作為導體。電解質含 Cl^{-} （濃）、 Br^{-} 、 I^{-} 等陰離子者，陽極析出鹵素（式 5-32）；陰離子為 F^{-} 、 Cl^{-} （稀）、 NO_3^{-} 或 SO_4^{2-} 等，則水被氧化，陽極析出氧氣（式 5-33）；若為鹼性溶液，則 OH^{-} 氧化而析出氧氣（式 5-34）。

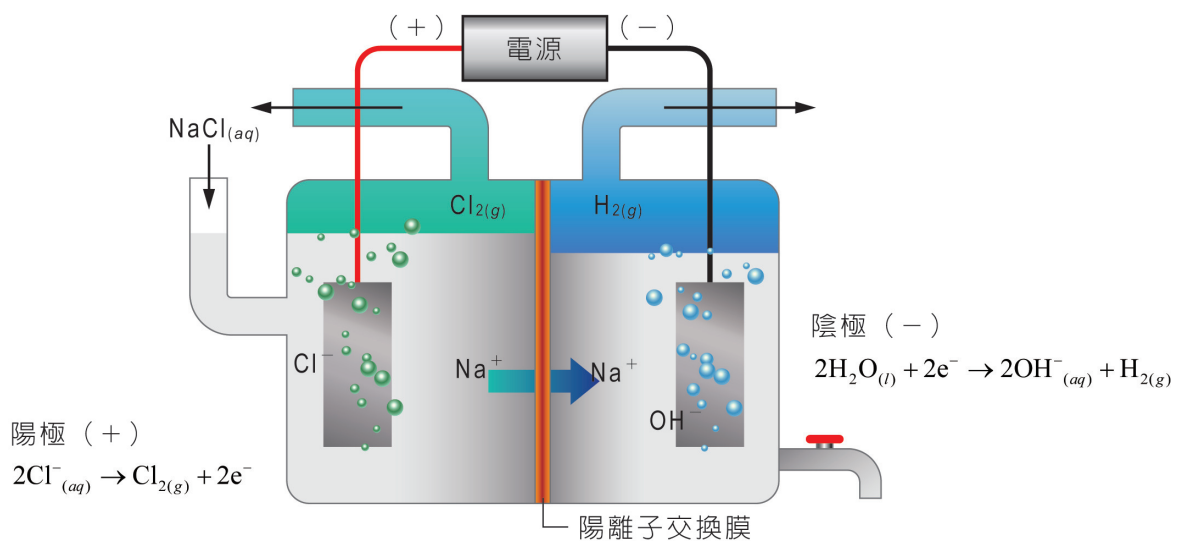


陰極通常析出金屬或氫氣。電解質水溶液中含 Cu^{2+} 、 Ag^{+} 等，金屬會析出；含鹼金屬或鹼土金屬離子、 Al^{3+} 等，則水被還原析出氫氣（式 5-35）；若在酸性溶液中，則 $\text{H}^{+}_{(aq)}$ 還原而析出氫氣（式 5-36）。



電解濃食鹽水溶液是重要的化學工業，俗稱鹼氯工業。電解時，氯離子在陽極氧化產生氯氣（式 5-37），由於鈉離子還原電位較水更低，水在陰極被還原產生氫氣（式 5-38）。工業上為了分離產

物，早期使用汞電極法，但造成嚴重的汞污染問題，現則採用隔膜電解法（圖 5-11），使用僅允許鈉離子通過的陽離子交換膜，將兩極溶液隔開，防止氯氣與溶液中的氫氧化鈉反應（式 5-40）。



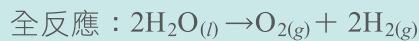
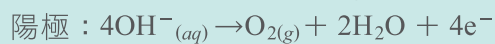
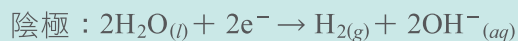
▲ 圖 5-11 隔膜法電解食鹽水溶液

例題 5-19

以惰性電極電解氫氧化鈉（NaOH）水溶液，寫出陰極及陽極的半反應方程式及全反應方程式。

【參考解答】

氫氧化鈉（NaOH）水溶液中陽離子為 Na^+ ，水被還原析出氫氣，陰離子 OH^- 被氧化析出氧氣。



故電解氫氧化鈉水溶液時，水被分解而減少，氫氧化鈉的量不變，但濃度增大。

【類題演練】

以惰性電極電解硫酸銅 (CuSO₄) 水溶液，寫出陰極及陽極的半反應方程式及全反應方程式。

5-4.2 法拉第電解定律

英國科學家法拉第在 1833 年提出電解的定量法則，稱為電解定律。主要內容有兩方面：

1. 以電解法，從含有相同元素的不同化合物中析出定量的相同元素時，所需要的電量恆為簡單整數比。
2. 用同一電量進行電解，析出之不同元素的重量，各自除以該元素原子量，可得簡單整數比。

例如電解濃氯化鈉及濃氯化鈣水溶液時，陽極皆會產生氯氣，若欲析出 1 莫耳（約 71 克）的氯氣，所需電量相等。

為了紀念法拉第，將一莫耳電子所帶的電量稱為一法拉第 (F)，約相當於 96500 庫倫的電流。法拉第電解定律可以下面的方程式表示：

通入的電量 (庫倫) = 電流強度 (安培) × 通電時間 (秒)，

$$Q = I \times t \dots\dots\dots \text{(式 5-41)}$$

$$\text{通入的電子莫耳數} = \text{法拉第 (F) 數} = \frac{Q}{96500} \dots\dots \text{(式 5-42)}$$

$$\text{物質中析出之原子的莫耳數} = \frac{W}{M} \dots\dots\dots \text{(式 5-43)}$$

$$\text{析出物質所需的電子莫耳數} = \frac{W}{M} \times Z \dots\dots\dots \text{(式 5-44)}$$

$$\text{通入的電子莫耳數} = \frac{W}{M} \times Z = \frac{Q}{96500} = \frac{I \times t}{96500} \dots\dots \text{(式 5-45)}$$

$$\text{析出之物質的重量 } W = \frac{Q \times M}{96500 \times Z} = \frac{I \times t \times M}{96500 \times Z} \dots\dots \text{(式 5-46)}$$

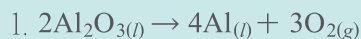
W：析出物質重 (克)
M：原子量
Z：原子價數
Q：電量 (庫倫)
I：電流強度 (安培)
t：通電時間 (秒)

例題 5-20

霍爾 22 歲就發明了電解法製鋁，一百年來霍爾法仍然是最主要的工業製鋁法，鋁礬土主要成分是氧化鋁 Al_2O_3 ，將鋁礬土除去鐵雜質後，在電解槽中與冰晶石 (Na_3AlF_6) 混合進行電解。(鋁之原子量 27.0)

(1) 請寫出此電解反應的化學方程式。

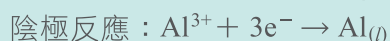
(2) 若電解獲得 27 克的鋁，至少需鋁礬土多少克？多少庫侖的電量？

【參考解答】

2. 析出鋁 27 克，鋁的莫耳數 = $\frac{27 \text{ g}}{27 \text{ g/mol}} = 1.0 \text{ mol}$

氧化鋁 Al_2O_3 式量 = 102

需氧化鋁重量 = $1.0 \text{ mol} \times \frac{2}{4} \times 102 \text{ g/mol} = 51 \text{ g}$



所需電量 = $1.0 \text{ mol} \times 3 \times 96500 \text{ 庫侖/mol}$
= 289500 庫侖 = 2.90×10^5 庫侖

【類題演練】

有一鉛蓄電池以 0.40 安培的電流放電 5 小時，總共消耗了多少克的鉛？(Pb = 207)

(A) 0.128 (B) 7.72 (C) 14.0 (D) 15.4。

5-4.3 銹蝕與電鍍

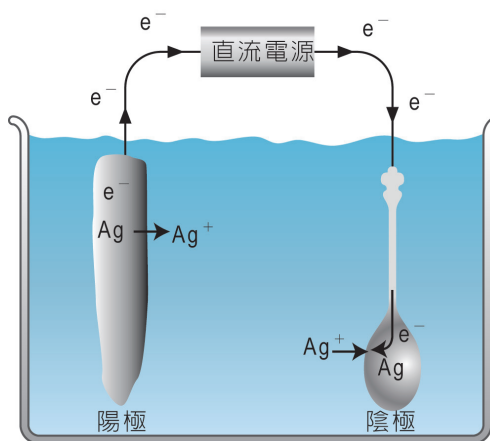
金屬的**銹蝕**是金屬與空氣中的氧氣自發性的氧化反應。金屬進行氧化，氧氣發生還原，全反應的淨電位為正值。有些金屬的氧化電位很低，就不易銹蝕，例如：銅、銀、金、鉑……等，稱為惰性金屬。有些金屬，如鋁、鉻、鋅、錫……等，雖然可與氧反應，但其氧化物結構緻密，在金屬表面形成具有保護性的薄膜，會具有抗銹蝕的特性。

鐵生銹是最常見的銹蝕現象，自從大量使用鐵器以來，鐵銹就是一個重大的問題。在潮濕或有溶解鹽類的環境下，鐵極易氧化，形成含結晶水的氧化鐵。由於鐵是最通用的重工業材料，防銹遂成為一項必須的經濟工業。

防止鐵銹蝕的方法很多，最常見的是採用塗料，如塗上油漆、油脂保護材料，隔絕水分及氧氣。

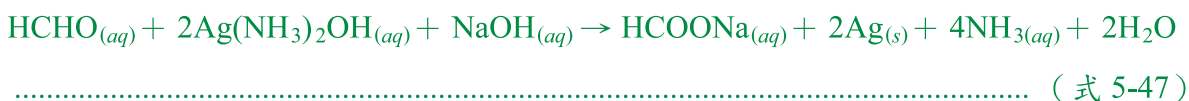
在化學防銹上，可將鐵與氧化電位較鐵更高的金屬，如鎂、鉻、鋅等接觸，使鐵成為陰極，而維持不生銹的狀態，稱為**陰極防護法**。

此外，將鐵的表面鍍上惰性金屬或具抗銹蝕性的金屬，也可防銹。例如：汽車用的鍍鉻鋼板，製罐頭用的鍍錫鐵皮稱為馬口鐵，鐵鍍鋅稱為白鐵。金屬表層的最常用的塗鍍技術是電鍍法。**電鍍**是利用電解原理及裝置，外加直流電源供給電能，將溶液中的金屬析出，鍍積在欲保護之材料的表面。電鍍時，以欲鍍金屬為陽極，被鍍金屬（稱為基底金屬）為陰極，以欲鍍金屬的可溶性鹽溶液為電鍍溶液（圖 5-12）。



▲ 圖 5-12 鐵湯匙鍍銀

另一種表面處理的技術為無電極非電解電鍍，無電極非電解電鍍是將含有欲鍍金屬離子與適當的還原劑在溶液中混合，將金屬離子還原為金屬，而附著於被鍍物的表面。此種方法不需要通入電流，只需將欲鍍物置於電鍍液中，即可完成電鍍。例如銀鏡反應，在含氫氧化銀或氧化銀的氨水溶液中，加入適量還原劑如甲醛，銀離子會與氨結合而溶在水溶液中，還原的銀金屬會析出，而沈澱附著在反應容器的表面，形成一層明亮的銀鏡（式 5-47）。



5-1 氧化還原反應計量

- **氧化數**或氧化態是表示物質中電子增加或減少的程度，就是賦予在不同的化合狀態中的元素一個數值，以表示其得失電子的狀況。原子因化合狀態的不同，可以具有多種的氧化數。
- 氧化還原反應是氧化劑與還原劑間的反應。物質中若某一元素的氧化數減少，此反應物稱為氧化劑。物質中某一元素的氧化數增加，此反應物稱為還原劑。強氧化劑與強還原劑作用時反應傾向自然發生，產物則為弱還原劑與弱氧化劑。
- 氧化還原反應式和一般的化學反應式一樣，都要滿足質量守恆和電荷守恆的原理，其平衡方法有兩種：氧化數法與半反應法。

5-2 氧化還原滴定

- 氧化還原反應時，氧化劑所得到的電子數必等於還原劑所失去的電子數。氧化劑所得電子的莫耳數（或還原劑所失電子的莫耳數）等於氧化劑（或還原劑）的莫耳數乘以反應前後的氧化數的變化量。
- 利用氧化劑與還原劑得失的電子數必相等的原理，由一個已知量以滴定法決定另一個未知量的方法稱為**氧化還原滴定**。
- 過錳酸鉀與還原劑反應時，強鹼性溶液中生成綠色的錳酸根離子，中性或微鹼性溶液中生成褐色的二氧化錳，酸性溶液中生成淡紅色的錳(II)離子。
- 過錳酸鉀在酸性溶液中被還原為淡粉紅色的 Mn^{2+} ，反應前後顏色變化明顯，可以直接用來指示滴定終點。所以在化學分析上常作為滴定亞鐵鹽、草酸鹽等之用途，有**指示劑**的效果。
- 在碘的氧化還原滴定中，常以澱粉作為指示劑，有 I_2 存在時會呈現藍色，僅有 I^- 時呈無色。碘的滴定法有兩種，一種為以 I_2 為氧化劑直接滴定還原劑。以碘的 KI 溶液作為滴定液，滴定終點時出現藍色。另一種碘的滴定是以 I^- 作為還原劑來滴定氧化劑。加入足量 KI 與氧化劑反應生成 I_2 ，再利用已知濃度的硫代硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 滴定液還原成 I^- ，而硫代硫酸根本身被

氧化成四硫磺酸根 ($S_4O_6^{2-}$)，滴定終點時藍色消失。

5-3 電化電池

- **電化電池**是將自發性氧化還原反應所釋出的化學能轉變成電能的裝置。電化電池放電時，接外電路的導電介面稱為**電極**，發生氧化反應的電極稱為**陽極**，發生還原反應的電極稱為**陰極**。電池放電時，溶液中的陽離子游向陰極，陰離子則游向陽極，鹽橋或多孔瓷板可提供溶液中離子的通路。電子由陽極經導線電路流向陰極，可由外線路提供電能。
- 半電池由電極與電解質溶液構成，其界面有一電位差，稱為半電池電位。陽極的半反應電位為氧化電位，表示物質失去電子的傾向；陰極的半反應電位則為還原電位，表示物質獲得電子的傾向。電化電池的兩個電極間的電位差稱為電池的**電動勢**。
- 氧化或還原反應無法單獨發生，故無法單獨測定半電池電位，必須選擇一個半電池作為參考電極。目前使用氫電極為參考電極，是以鉑為惰性電極，置於 1.0 M 的酸中，並維持電極介面的氫氣壓力為 1.0 atm，其半電池電位規定為 0.00 伏特 (V)。
- 半電池電位隨物質的種類、濃度及溫度而異，在 1 atm、25°C，溶液中反應的電解質濃度 1.0 M 時，半電池的電位稱為**標準電位**，以 E° 表示。**還原電位** E°_{red} 值愈大者，反應物為愈強的氧化劑。**氧化電位** E°_{ox} 值愈大者，反應物為愈強的還原劑。
- 電池的標準電動勢 E° 等於陰極還原電位與陽極氧化電位的和。 E° 值與反應式中的係數無關，而且不會隨著參考電極的不同而異。
- 反應的電動勢可以預測氧化還原反應進行的方向。電動勢為正值時，反應往右進行。電動勢是負值時，反應往左進行。
- 電池之電動勢與電極種類、溫度、壓力、電解液濃度有關，遵守勒沙特列原理。

5-4 電解電池

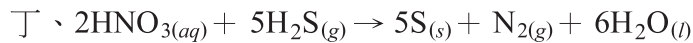
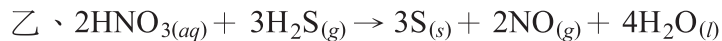
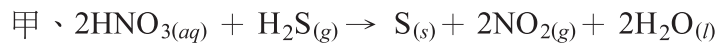
- 由外界提供足夠的電壓，可迫使不會自然發生的氧化還原反應進行，稱為**電解**。電解是將電能轉變成化學能，利用輸入的電能引生化學反應的裝置稱為**電解槽**。
- 電解離子化合物的熔融液，可從陰極析出金屬，陽極析出非金屬。熔融態的電解常需加入助熔劑，主要為了增加導電性，且降低熔點。
- 水溶液中的電解，水與電極均可能參與反應，常使用惰性電極作為導體。陽極析出非金屬或氧氣。陰極則析出金屬或氫氣。
- 法拉第**電解定律**的主要內容包括：
 - (一)不同的化合物中含有相同的元素，以電解法從這些化合物析出定量的相同元素時，所需要的電量恆為一定值，或為其簡單整數的倍數。
 - (二)用同一電量電解析出之不同元素的質量，除以各該元素之原子量，可得簡單整數比。
- 金屬的銹蝕是金屬與空氣中的氧產生自發性的氧化還原反應，金屬發生氧化反應，氧氣發生還原反應，全反應的淨電位為正值時，則金屬的銹蝕為自發性。
- 有些金屬的氧化半電位很低，較難發生銹蝕現象，稱為惰性金屬，例如：銅、銀、金、鉑……等金屬。有些金屬雖然可與氧反應，但其氧化物組織緻密，在金屬表面形成具有保護性的薄膜，具有抗銹蝕的特性，例如：鋁、鉻、鋅、錫……等金屬。
- **電鍍**是利用電解原理及裝置，外加直流電源供給電能，將溶液中的金屬離子還原成金屬析出，鍍積在其他物體表面。電鍍時，以欲鍍金屬為陽極，被鍍金屬為陰極，以欲鍍金屬的可溶性鹽溶液為電鍍溶液。
- 無電極非電解電鍍是將含有欲鍍金屬離子與適當的還原劑在溶液中混合，將金屬離子還原為金屬，附著於被鍍物的表面。不需要通入電流，只需將欲鍍物置於電鍍液中，即可完成電鍍。

自我評量

1. 下列磷化合物中，何者磷原子的氧化數最高？

- (A) H_3PO_3 (B) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (C) NaH_2PO_2 (D) P_4O_6

2. 在不同濃度的硝酸溶液中通入硫化氫，會產生不同的反應如下：



上列氧化還原反應，若只針對硝酸，氮的氧化數有改變的，將其單一氮原子的氧化數改變的差距，由大至小依序排列，則下列哪一選項是正確的？

- (A) 甲乙丙丁 (B) 乙丙丁甲 (C) 丙丁乙甲 (D) 丁丙乙甲 (E) 丁丙甲乙

3. 下列物質的變化，何者需要加入氧化劑使反應發生？

- (A) $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4$ (B) $\text{KIO}_3 \rightarrow \text{KI}$
(C) $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4$ (D) $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2$

4. 取 NaBr 水溶液加入少量氯水 $\text{Cl}_2(\text{aq})$ ，溶液變橙紅，再加入澱粉液，溶液無明顯變化，再加入 NaI 水溶液，溶液呈深藍色。則氧化力的大小比較，何者正確？

- (A) $\text{I}_2 > \text{Br}_2 > \text{Cl}_2$ (B) $\text{Br}_2 > \text{Cl}_2 > \text{I}_2$ (C) $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ (D) $\text{Cl}_2 > \text{I}_2 > \text{Br}_2$

5. 平衡下列反應方程式： $a \text{H}_2\text{O}_2 + b \text{MnO}_2 + c \text{H}^+ \rightarrow d \text{Mn}^{2+} + e \text{O}_2 + f \text{H}_2\text{O}$ ，方程式係數為最小整數時， $a + b + c + d + e + f$ 為何值？

- (A) 16 (B) 12 (C) 8 (D) 6

6. 草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 存在於很多植物與蔬菜中，草酸含量的定量分析方法是在酸性溶液中，用過錳酸鉀進行氧化還原滴定，生成 CO_2 。若滴定 1.00 g 含有草酸的樣品，用 40.00 mL 之 0.0050 M 過錳酸鉀溶液完全反應。計算草酸含量在樣品中的重量百分比？

- (A) 2.25% (B) 4.5% (C) 9.0% (D) 18%。

7. 有一含 Ce^{2+} 離子之水溶液，取相同體積分別以 0.2 M KMnO_4 或 $0.2 \text{ M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液在酸性條件下滴定，達當量點時所用滴定液之體積分別為 A 毫升及 B 毫升，則 A 與 B 比值 ($\frac{A}{B}$) 為何？
 (A) $\frac{6}{5}$ (B) $\frac{5}{6}$ (C) $\frac{3}{5}$ (D) $\frac{5}{3}$ 。
8. 有過氧化氫溶液 1.20 克與過量的 KI 酸性溶液反應，生成的碘再以標準 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定，在接近終點 I_2 的顏色開始變化時加入澱粉，一直滴到藍色消失，共用去 0.100 M 之 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 21.0 mL ，求原過氧化氫溶液中含 H_2O_2 的百分率？
 (A) 2.98 (B) 2.54 (C) 1.98 (D) 3.24 %。
9. 下列關於鋅銅電池之敘述（標準電動勢 0.76 V ），何項正確？
 (A) 放電時銅極重量減輕 (B) 銅極為陽極
 (C) 銅極反應為 $\text{Cu}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2\text{e}^-$ (D) 鋅為還原劑。
10. 下列有關氧化還原反應電動勢的敘述，何者正確？
 (A) 反應之 E° 值愈大，反應速率愈快
 (B) 若改定氫電極的電位 $E^\circ = 100$ 伏特，則 E° 不改變
 (C) 若反應物的量（或濃度）倍增，則反應之 E° 亦倍增
 (D) 逆反應的 E° 與正反應相同。
11. 已知三種電池的電壓各為：(1) $\Delta E^\circ (\text{A} - \text{B}^{2+}) = 1.10 \text{ V}$ 、(2) $\Delta E^\circ (\text{C} - \text{B}^{2+}) = 1.52 \text{ V}$ 、(3) $\Delta E^\circ (\text{A} - \text{D}^{2+}) = 1.82 \text{ V}$ ，則下列敘述正確的為：（注意：A、B、C、D 的共軛粒子均為 A^{2+} 、 B^{2+} 、 C^{2+} 、 D^{2+} ）
 (A) 氧化電位： $\text{C} > \text{A} > \text{D} > \text{B}$
 (B) 電池電壓： $\text{C} + \text{D}^{2+} \rightarrow \text{C}^{2+} + \text{D}$ $\Delta E^\circ = 2.24 \text{ V}$
 (C) 氧化還原反應： $\text{C}^{2+} + \text{A} \rightarrow \text{C} + \text{A}^{2+}$ ，可自發性的自左向右進行
 (D) 由 A、B、C、D 所組成的各種單一電池時，C 僅能當作正極材料。

12. 已知 Zn-Ag⁺電池電壓 $E^\circ = 1.56$ 伏特，Zn-Cu²⁺電池電壓為 1.10 伏特，則 Cu-Ag⁺電池電壓 (E°) 為多少伏特？

(A) 0.80 (B) 0.46 (C) 0.34 (D) 1.10。

13. 已知下列各半反應之標準電位：

$\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}_{(s)}$ ， $E^\circ = -0.44$ 伏特；

$\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ ， $E^\circ = 0.77$ 伏特；

$\text{Cl}_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-_{(aq)}$ ， $E^\circ = 1.36$ 伏特。

含 Fe²⁺及 Fe³⁺的水溶液（各離子濃度均為 1.0 M）中，通以 1 大氣壓之氯氣，會發生何種反應？

(A) Fe²⁺被 Cl₂氧化為 Fe³⁺ (B) Fe³⁺被 Cl₂還原為 Fe²⁺

(C) Fe³⁺被 Cl₂還原為 Fe (D) Fe²⁺被 Cl₂還原為 Fe。

14. 接續前一題，反應： $\text{Fe}_{(s)} + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow 3\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ 在標準狀態下的電動勢為多少伏特？

(A) 1.21 (B) 1.98 (C) 1.10 (D) 0.33 伏特。

15. 用鉑為電極進行電解，下列何者在陽極的主要產物是氧氣？

(A) 飽和食鹽水 (B) 硫酸銅水溶液

(C) 碘化鉀水溶液 (D) 熔融的氯化銅

16. 甲烷燃料電池（以濃硫酸當電解質）的反應方程式可寫為 $\text{CH}_{4(s)} + 2\text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_2$ ，下列有關甲烷燃料電池的敘述，哪些正確？

(A) 每消耗 1 莫耳甲烷，可產生 8 法拉第電量

(B) 每消耗 1 莫耳氧氣，可產生 2 法拉第電量

(C) 放電時，電池中的 H⁺濃度漸增

(D) 放電時，氧氣在陰極反應

(E) 以 NH₄Cl 溶液作電解質。

習題

1. 寫出下列各化合物中劃底線之元素的氧化數。

- (1) $\underline{\text{Pb}}\text{O}_2$ (2) $\underline{\text{O}}\text{F}_2$ (3) $\text{Na}_2\underline{\text{O}}_2$
(4) $\text{Na}_3\underline{\text{Al}}\text{F}_6$ (5) $\underline{\text{Fe}}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ (6) $\text{Na}_2\underline{\text{C}}_2\text{O}_4$
(7) $\text{NaH}_2\underline{\text{P}}\text{O}_3$ (8) $\text{Fe}(\underline{\text{Cr}}\text{O}_4)_2$ (9) $\text{K}\underline{\text{Cl}}\text{O}_3$
(10) $\text{K}_2\underline{\text{Mn}}\text{O}_4$

2. 利用氧化數法平衡下列反應方程式：

- (1) $\text{Sn}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$
(2) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
(3) $\text{IO}_3^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{I}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$
(4) $\text{IO}_3^- + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
(5) $\text{Cu} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
(6) $\text{Cu} + \text{HNO}_3(\text{稀}) \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
(7) $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{濃}) \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
(8) $\text{Cl}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$

3. 利用半反應法平衡下列反應方程式：

- (1) $\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$
(2) $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{S}_{(\text{s})} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
(3) $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{Mn}^{2+}$

4. 磷在鹼性溶液中發生自身氧化還原反應 $\text{P4}_{(\text{s})} \rightarrow \text{PH3}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{PO}_2^-_{(\text{aq})}$ 。

- (1) 平衡此方程式。
(2) P_4 在此反應中被氧化及還原的相對比例為何？

5. 某生操作「氧化還原反應滴定」的實驗過程及結果如下：

步驟一：取 0.10 M 標準 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 水溶液 25.0 mL，加入 30 mL 稀硫酸，並加熱至 70 °C，以 KMnO_4 水溶液滴定加入 25.0 mL 恰達當量點。

步驟二：取某一含 Fe^{2+} 之試料 1.00 克溶於 30 mL 水中，加入 30 mL 稀硫酸，

以步驟一之 KMnO_4 水溶液滴定加入 10.0 mL 恰達當量點。

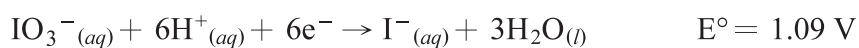
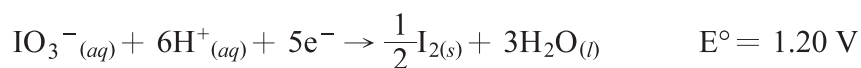
請回答下列問題：

- (1) 寫出「步驟一」中所產生的化學反應方程式並平衡之。
 - (2) 「步驟一」中加熱至 70°C 的主要目的如何？
 - (3) 「步驟二」滴定達當量點時溶液呈現何種顏色？
 - (4) 求 KMnO_4 溶液之莫耳濃度？
 - (5) 求「步驟二」試料中含 Fe^{2+} 之重量百分率？($\text{Fe} = 56$)
6. 未知濃度的 KMnO_4 水溶液 20 mL 加入足量 KI 及少量硫酸，溶液呈棕褐色，加入數滴澱粉液為指示劑，以 0.10 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液滴定，加入 50 mL 硫代硫酸鈉時藍色消失。
- (1) 反應中棕褐色的物質為何？
 - (2) 與澱粉呈藍色的物質為何？
 - (3) KMnO_4 水溶液的體積莫耳濃度為何？
7. 已知 H_2O_2 可作為氧化劑亦可作為還原劑，某生取市售的雙氧水試樣，加入水稀釋成 10 倍體積之溶液，進行如下之操作：
- 步驟一：取稀釋液 20 mL 置於錐形瓶中，加入少量二氧化錳，觀察之。
- 步驟二：取稀釋液 20 mL 置於錐形瓶中，加入少量硫酸，以 0.020 M KMnO_4 水溶液滴定至溶液呈淡紫色。
- 步驟三：取稀釋液 20 mL 置於錐形瓶中，加入少量硫酸及適量碘化鉀溶液，放置數分鐘後溶液呈現棕褐色。
- 關於以上實驗，試回答下列問題：
- (1) 有哪些反應會發生氧氣？
 - (2) 步驟一中二氧化錳的作用為何？
 - (3) 步驟二和三中 H_2O_2 在反應中是還原劑還是氧化劑？
 - (4) 步驟三溶液中繼續加入硫代硫酸鈉 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ ，則溶液顏色如何變化？

8. 已知銅離子的氧化力比鎳離子強。將銅棒置於裝有 1.0 M 硝酸水溶液的燒杯中，將鎳棒置於裝有 1.0 M 硝酸鎳水溶液的燒杯中，U 型玻璃管裝有硝酸鉀飽和水溶液作為鹽橋，利用上述裝置組成電池，試繪出電池裝置並回答下列問題：

- (1) 試指出何電極為陽極與陰極？
- (2) 寫出陽極與陰極的半反應及電池的淨反應式。
- (3) 電子在外電路流動的方向如何？
- (4) 溶液中離子流動的方向如何？

9. 依據下列數據，回答有關「秒錶反應」(clock reaction) 的問題：



- (1) IO_3^- 先與 HSO_3^- 作用產生 I^- 。寫出反應方程式及 E° 值，反應是否自發？
- (2) 當 HSO_3^- 耗盡，過量 IO_3^- 又與 I^- 作用產生 I_2 ，寫出反應方程式及 E° 值。
- (3) 以 E° 值說明 I_2 能否氧化 HSO_3^- ？寫出反應方程式。
- (4) 說明酸性溶液中， HSO_3^- 與 I^- 何者還原能力較強？

10. 已知下列物質的標準還原電位如下： $\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na} \quad E^\circ = -2.71 \text{ V}$ 、 $\text{Fe}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Fe} \quad E^\circ = -0.04 \text{ V}$ 、 $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} \quad E^\circ = +0.78 \text{ V}$ 、 $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad E^\circ = +0.17 \text{ V}$ 、 $\text{F}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{F}^- \quad E^\circ = +2.87 \text{ V}$ 。試回答下列問題：

- (1) 在標準狀態下， Fe 、 Na 、 F^- 還原力強弱順序為何？
- (2) $2\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$ ， ΔE° 為若干 V？在標準狀態下， Fe^{3+} 是否可氧化 SO_2 ？

11. 於 Zn-Ag⁺電池中，以下列因素操作時，電池電壓變化如何？（填降、不變或升）

(1) 陰極內加水 ⇒ _____

(2) 兩極內加等量水 ⇒ _____

(3) 陰極內加 Na₂S ⇒ _____

(4) 陽極內加 Na₂SO₄ ⇒ _____

(5) 陰極內加 NH₃ ⇒ _____

(6) 陽極內加 NaOH ⇒ _____

(7) 溫度升高 ⇒ _____

(8) 陰極以碳棒取代 ⇒ _____。

12. 鉛蓄電池放電時陰、陽極半反應分別為陽極： $\text{Pb}_{(s)} + \text{SO}_4^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2e^-$ $E^\circ = 0.35 \text{ V}$ ，陰極： $\text{PbO}_{2(s)} + 4\text{H}^+{}_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow \text{PbSO}_{4(s)} + 2\text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = 1.68 \text{ V}$ ，試回答下列問題：

(1) 放電時，何者為氧化劑？

(2) 電池電壓為多少伏特？

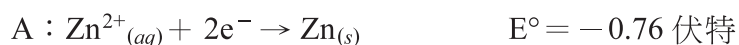
(3) 如放電 1 法拉第，兩極重共變化多少克？

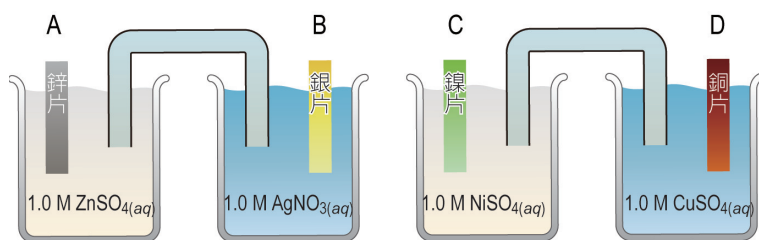
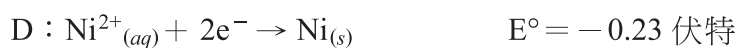
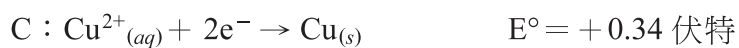
(4) 如電池內含重量百分率 32.0% 的 H₂SO_{4(aq)} 2000 克，則放電 1 法拉第後，硫酸溶液的濃度變為多少%？（原子量：S = 32，H = 1，O = 16）

13. 以鉑極電解 10% NaOH 水溶液 100 克，當電解槽內通過 2 法拉第電量後（假設電解時水不蒸發），溶液重量百分率濃度變為若干？

14. 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），需多少庫倫的電量？

15. 有 A、B、C、D 四個半電池，其中 A 與 B、C 與 D 分別用裝滿 1.0 M NH₄NO₃ 溶液的鹽橋連接如下圖，在 25 °C 時，各半電池的標準還原電位如下：

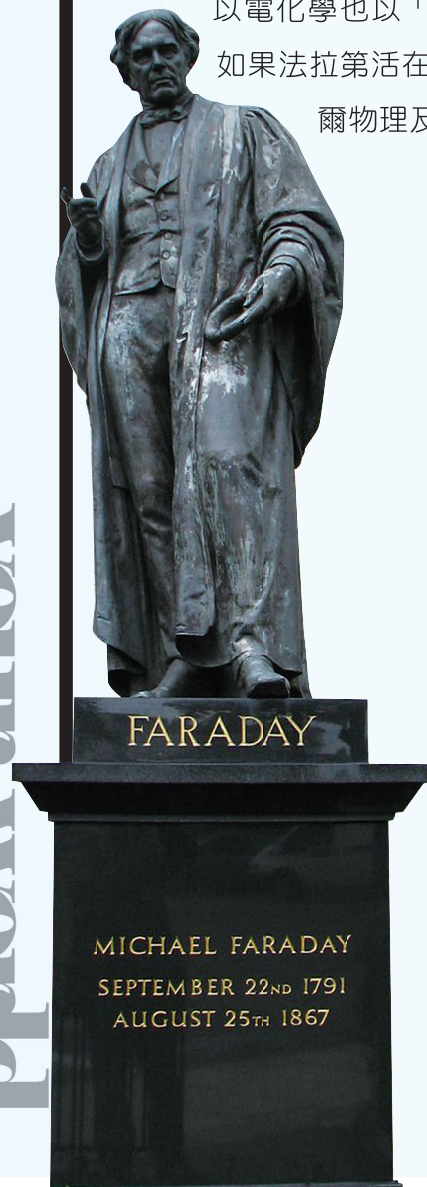




- (1) 若以導線連接 B 與 D 電極，將伏特計用導線連接於 A 與 C 所形成的電池組，理論上伏特計的讀數應為若干伏特？D 電極產生的半反應式如何？若燒杯中銅離子的濃度由 1.0 M 減低為 0.10 M 時，伏特計的讀數變化為何？
- (2) 若以導線連接 B 與 C 電極，將伏特計用導線連接於 A 與 D 所形成的電池組，理論上伏特計的讀數應為若干伏特？D 電極產生的半反應式如何？若燒杯中銅離子的濃度由 1.0 M 減低為 0.10 M 時，伏特計的讀數變化為何？

法拉第 Michael Faraday (1791~1867)

法拉第出身於英國一個鐵工家庭，從小輟學，在書本裝訂工廠作學徒而能自修學習，終成為最偉大的物理學家與化學家之一。1821年法拉第發現在載流導線周圍的電磁旋轉現象，創立現代電場的基本觀念。隨後發現偏振光在磁場中的旋轉，即磁致旋光效應。1831年一系列的實驗證實了電磁感應現象，發現磁場強度的變化能感生電流。他也發現並創立了相對電容率（即介電常數）的概念，後來電容的「法拉」（farad）單位是以他的姓氏命名。1833年法拉第提出電解效應的定量法則，即法拉第電解定律，所以電化學也以「法拉第」（faraday）作為電量單位。如果法拉第活在二十世紀，他的成就值得好幾個諾貝爾物理及化學獎。



呼氣酒精濃度測量

飲用含有酒精的飲料後，約 20% 的酒精量由胃吸收，80% 由小腸與大腸吸收，數分鐘後即分布在血液中。之後約 95% 的酒精會經由肝臟代謝，先變成乙醛，再氧化成醋酸，最後氧化形成二氧化碳與水，其餘約 5% 則由糞便、尿液、呼氣、皮膚汗液與唾液排出。想要測量人體內酒精的殘量，現今常見也較可行的方法是以呼氣酒精濃度（BrAC）換算血液中酒精濃度（BAC）來檢測。

呼氣酒精濃度測量的原理，是基於血液中的酒精會遵循亨利定律（Henry's Law）而自由擴散於肺部中，因此在定溫定壓下，血液中的酒精濃度與肺部呼出的氣體酒精濃度會有一定的比例。目前公認 BAC 與 BrAC 的比例為 2100 : 1，換言之，2100 毫升呼氣中酒精含量，約等於 1 毫升血液中酒精含量。

呼氣中酒精濃度的檢驗方法分為三類，在此僅介紹依據化學原理的「濕化學法」與「電化學法」。濕化學法是利用二鉻酸鉀（ $K_2Cr_2O_7$ ）、過錳酸鉀（ $KMnO_4$ ）或五氧化二碘（ I_2O_5 ）作為氧化劑，在將酒精氧化成醋酸的過程中，氧化劑本身的顏色會產生變化（二鉻酸鉀由橘紅變為綠，過錳酸鉀由紫紅變為棕，五氧化二碘由無色變為藍），再利用光度計測量其變化量，變化量與呼氣中的酒精含量會成正比。電化學法是利用酒精通過燃料電池時，經電化學作用而進行氧化反應，在生成醋酸時釋放四個電子而產生電流，電流量會與呼氣中的酒精含量成正比。

依據目前道路交通安全規則規定不能安全駕車的標準，呼氣酒精濃度為 0.25 mg/L，換成血液中的濃度為 $0.25 \text{ mg/L} \times 2100 = 525 \text{ mg/L}$ 。



