

分析化學講義

第四回

503420-4



社團法 人 考友社 出版發行

分析化學講義 第四回



第四回 (1/2)

第七講 電化學 (一)	1
命題大綱	1
重點整理	3
一、氧化還原反應	3
二、電池	7
三、標準氧化還原電位	13
四、參考電極	17
五、能士特方程式	26
六、指示電極	31
精選試題	54

第四回 (2/2)

第八講 電化學 (二)	1
命題大綱	1
重點整理	2
一、電化學分析法	2
二、氧化還原滴定	32
三、氧化還原滴定的應用	40
精選試題	48

第七講 電化學（一）



一、氧化還原反應

- (一)定義
- (二)氧化、還原之定義
- (三)氧化數
- (四)氧化還原反應與電學的關係

二、電池

- (一)分類
- (二)電化電池
- (三)電解電池
- (四)線記號

三、標準氧化還原電位

- (一)標準還原電位
- (二)常見物種之標準半電池電位
- (三)式電位
- (四)電池電位

四、參考電極

- (一)簡介
- (二)標準氫電極
- (三)甘汞電極
- (四)銀－氯化銀電極
- (五)不同參考刻度間的電位轉換

五、能士特方程式

- (一)別名
- (二)用途
- (三)半反應的能士特方程式
- (四)全反應的能士特方程式
- (五)能士特方程式的應用
- (六)電位與平衡常數

503420-4(1/2)

六、指示電極

(一)簡介

(二)金屬指示電極

(三)薄膜指示電極

(四)結晶態薄膜電極

(五)非結晶態薄膜電極

(六)離子選擇電極的選擇性係數與偵測極限

(七)分子選擇電極



重點整理

一、氧化還原反應 (oxidation-reduction reactions, redox reaction)

(一) 定義：

1. 電子從一個物種轉移到另一個物種。
2. 氧化、還原兩種半反應 (half-reaction) 須同時發生，不能單獨發生。

(二) 氧化、還原之定義：

1. 氧化 (oxidization)：失去電子或氧化數升高。
2. 還原 (reduction)：獲得電子或氧化數降低。
3. 氧化劑 (oxidizing agent, oxidant)：獲得電子或氧化數降低的物質。
4. 還原劑 (reducing agent, reductant)：失去電子或氧化數升高的物質。

5. 以 $\text{Fe}^{3+} + \text{V}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{V}^{3+}$ 反應為例：

當反應由左向右進行時：

(1) V^{2+} 發生氧化反應：

- ① 氧化數從 +2 增加為 +3
- ② V^{2+} 當還原劑，提供 Fe^{3+} 一個電子。

(2) Fe^{3+} 發生還原反應：

- ① 氧化數從 +3 減少為 +2
- ② Fe^{3+} 為氧化劑，從 V^{2+} 得到一個電子。

(三) 氧化數 (oxidation number, On)：

1. 意義：

化合物中的原子，其得失電子的數目。

2. 原則：

(1) 元素態的原子：

- ① 氧化數為零。
- ② 舉例：

O_2 、 S 、 H_2 的氧化數為零。

503420-4(1/2)

(2)元素的離子態：

①原子的氧化數等於離子的電荷數。

②舉例：

A. Sn^{4+} ：氧化數為+4

B. S^{2-} ：氧化數為-2

(3)氫（H）的氧化數，有以下兩種：

①在離子態或非金屬氫化物（例： H_2O ）中，H的氧化數為+1

②在金屬氫化物（例： CaH_2 ）中，H的氧化數為-1

(4)氧（O）的氧化數，有以下五種：

①在一般氧化物（例： H_2O ）中，O的氧化數為-2

②在過氧化物（例： H_2O_2 ）中，O的氧化數為-1

③在超氧化物（例： KO_2 ）中，O的氧化數為 $-\frac{1}{2}$

④在 OF_2 中，O的氧化數為+2

⑤在 O_2F_2 中，O的氧化數為+1

(5)中性分子：

①各原子的氧化數總和為零。

②正氧化數的數值大小總和=負氧化數的數值大小總和

③以 H_3AsO_4 為例：

A. 正氧化數為+8，其個別的氧化數如下：

(A) 氫（H）的氧化數為+1，三個氫的總氧化數為+3

(B) As的氧化數為+5

B. 負氧化數為-8：

氧（O）的氧化數為-2，四個氧的總氧化數為-8

(6)離子：

①各原子的氧化數總和為離子所帶電荷數。

②以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 為例：

離子所帶電荷數為-2，因此各原子的氧化數總和也須為-2：

A. 七個氧（O）的總氧化數為-14

B. 二個鉻（Cr）的總氧化數為+12，每個鉻的氧化數為+6

(四)氧化還原反應與電學的關係：

1. 電荷與莫耳數：

(1)電荷（q）的單位為庫侖（coulomb, C）。

(2)一個電子（或質子）的電荷大小約為 1.602×10^{-19} C（庫侖）。

(3)一莫耳電子的電荷，稱為法拉第常數（Faraday constant, F）：

$$[1.602 \times 10^{-19}(\text{C})] [6.022 \times 10^{23}(\text{1/mol})] \doteq 9.647 \times 10^4(\text{C/mol}) \approx 96500(\text{C/mol})$$

(4)電荷與莫耳數的關係：

$$q(\text{庫侖}) = n(\text{莫耳數}) \cdot F \left(\frac{\text{庫侖}}{\text{莫耳數}} \right)$$

(5)若知道反應中轉移的電子莫耳數，即可推得生成物的莫耳數。

2. 電流與氧化還原反應的速率成正比：

(1)電流 (current, I)：

①定義：

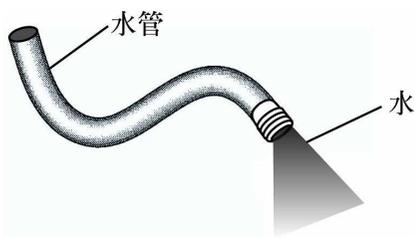
電路中，每秒流經某點的電荷量。

②單位：

安培 (ampere, A)。

$$\text{【註】 安培 (A)} = \frac{\text{庫侖 (C)}}{\text{秒 (s)}}$$

③電流即每秒鐘電荷流經電線的量，類似每秒自水管中流出的水體積，示意圖如圖(-)：



圖(-) 以水流表示電流之示意圖

(2)由於電流與氧化還原反應的速率成正比，因此可由測量物種氧化或還原的速率，求得電流值：

利用法拉第常數，將每秒流經的電子莫耳數，轉換為每秒的庫侖數即可。

3. 功 (work, W) 與電位 (electric potential)：

(1)功：

①單位：

焦耳 (joules, J)。

②由於電子帶有負電荷，因此會被吸引到帶正電荷的區域，且會被帶負電荷的區域排斥。

A. 若電子從一點被吸引到另外一點，就會順著移動路徑產生有用

的功。

B. 若要強迫電子進入被排斥的區域，就必須對電子作功，才能將其推至該區域。

(2) 電位 (electric potential) :

① 意義 :

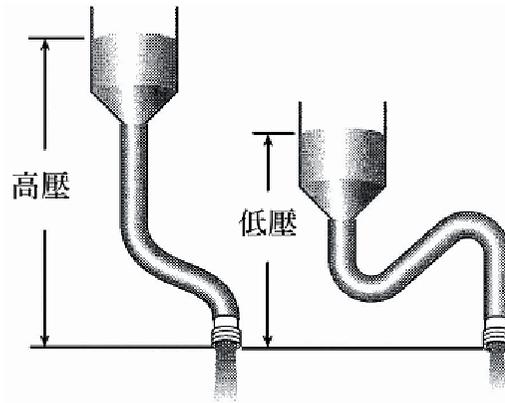
推動電子的力。

② 電位愈大，力量愈大，通過的電流就愈大。

③ 電位類似水管中作用於水的壓力 :

A. 水壓愈大，水流動的速度也愈快，即電位愈大，電流愈大。

B. 以水壓表示電位之示意圖，如圖(二) :



圖(二) 以水壓表示電位之示意圖

(3) 電位差 (difference of electric potential, E) :

① 意義 :

電子從某一點移動到另外一點所需作的功。

② 單位 :

伏特 (volt, V) 。

$$\text{【註】 伏特 (V) = } \frac{\text{焦耳 (J)}}{\text{庫倫 (C)}}$$

③ A、B 兩點間的電位差愈大，電子從 A 點移動到 B 點所需作的功就愈大。

(4) 功與電位的關係 :

① 1 庫倫的電荷通過 1 伏特的電位差，會得到或失去 1 焦耳的能量。

② 功 (W) = 電荷 (q) · 電位差 (E)

二、電池

(一)分類：

分為電化電池 (galvanic cell) 及電解電池 (electrolytic cell)。

(二)電化電池 (galvanic cell)：

1. 別名：

伽凡尼電池、電流電池。

2. 電化電池可產生電能 (電流)，電可由自發的化學反應產生。

(1)自發反應：

①能量上傾向由反應物轉變為生成物。

②從化學物質放出的能量，可以電能的形式使用。

(2)欲產生電流：

①一個試劑氧化 (為還原劑)，另一個試劑還原 (為氧化劑)。

②需將還原劑與氧化劑分開：

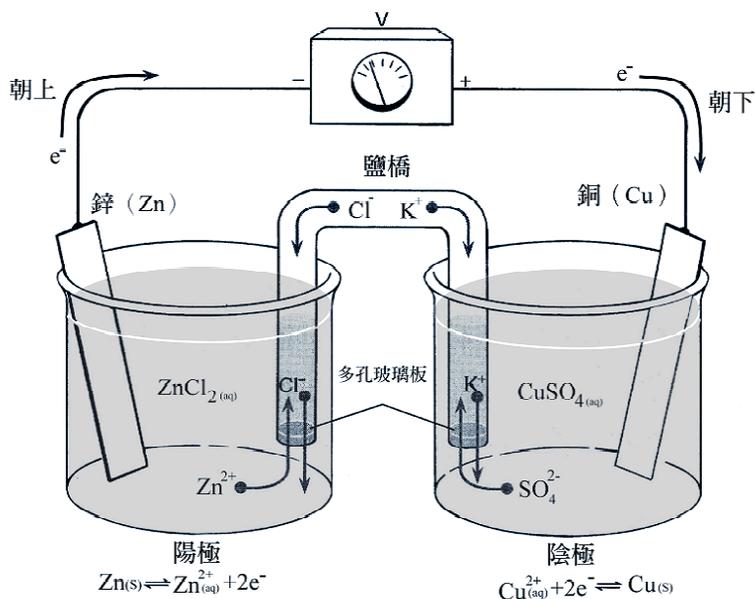
A. 避免電子直接從還原劑流至氧化劑，而不經由外部電路。

B. 將兩試劑分開，電子就可經由導線從一個反應物傳至另一個反應物。

3. 組成：

(1)由兩個半電池 (half-cell) 以鹽橋連接而成。

(2)圖(三)為伽凡尼電池示意圖：



圖(三) 由兩個半電池與鹽橋組成之伽凡尼電池

♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥
♥
♥ **精選試題** ♥
♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥

壹、選擇題

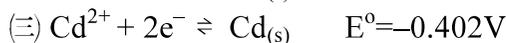
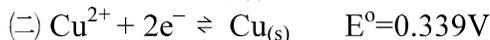
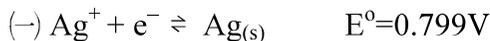
- (B) 1. 草酸根 ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) 中的碳，其氧化數為？ (A)+4 (B)+3 (C)-4 (D)-3。
- (C) 2. 氧化還原反應中擔任還原劑者，其電子得失狀況為？ (A)失去氧原子 (B)得到氧原子 (C)失去電子 (D)得到電子。
- (B) 3. 下列化合物中，前後兩分子中的金屬元素之氧化數不同者為？ (A) CaCO_3 , CaO (B) MnO_4^- , MnO_2 (C) AgCl , $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ (D) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} 。
- (D) 4. 飽和甘汞電極 (S.C.E.) $E=0.241\text{V}$ ，1 電極電位相對於 S.C.E. 為 1V ，則其相對於標準氫電極的電位為？ (A) -1.059V (B) 1.059V (C) -1.541V (D) 1.541V 。
- (A) 5. 有一電池： $\text{Pb}_{(s)} | \text{PbF}_{2(s)} | \text{F}^-_{(aq)} || \text{Cu}^{2+}_{(aq)} | \text{Cu}_{(s)}$ ，則下列何項半反應和該電池無關？ (A) $\text{F}_{2(g)} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$ (B) $\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}_{(s)}$ (C) $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)}$ (D) $\text{PbF}_{2(s)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}_{(s)} + 2\text{F}^-$ 。
- (B) 6. $\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}_{(s)}$ 的標準還原電位為 -0.402V ，若將反應式寫為 $6\text{Cd}^{2+} + 12e^- \rightleftharpoons 6\text{Cd}_{(s)}$ ，則電位為？ (A) -0.067V (B) -0.402V (C) -2.412V (D) $+2.412\text{V}$ 。
- (D) 7. 一般 pH 玻璃電極，量測 pH 大於 9 的樣品時，是否會因鹼誤差造成 pH 量測值偏離？若會偏離，量測值是偏高或偏低？ (A)不一定 (B)不會偏離 (C)會偏離，偏高 (D)會偏離，偏低。
- (C) 8. 利用玻璃電極測量 pH 值，在 pH 值大於 9 時，玻璃電極除了會感應氫離子，還會對下列何種離子產生感應，而造成鹼誤差？ (A)銀離子 (B)鹼土金屬離子 (C)鹼金屬離子 (D)鹵素離子。
- (D) 9. 下列何種電極不是常用的標準參考電極？ (A)飽和甘汞電極 (B)銀-氯化銀電極 (C)標準氫電極 (D)玻璃 pH 電極。
- (A) 10. 若 $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$ 和 $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$ 的標準還原電位分別為 p 和 q ，則 $\text{Zn} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag}$ 的標準還原電位可用下列何式表示？ (A) $q-p$ (B) $2q-p$ (C) $p+q$ (D) $2p+q$ 。
- (C) 11. 有關 pH 值測定，下列敘述何者正確？ (A)使用 pH 計測定 pH 值時，所用的參考電極是玻璃 pH 電極 (B)使用 pH 計測定 pH 值時，所用的工作電極是飽和甘汞電極 (C)以玻璃 pH 電極測定溶液的 pH 值時，每變化一單位 pH

值，其電位變化約為 59mV (0.059V) (D)使用 pH 計測定 pH 值後，用蒸餾水沖洗電極，不使用時須將電極浸泡在蒸餾水中。

- (A) 12. 某反應向右為自發氧化還原反應，若所有反應物與生成物都在標準狀況下，則下列關於此反應的敘述何者正確？ (A)反應商數 (Q) 小於 K (B) ΔG (自由能) 為正值 (C)平衡常數 (K) =1 (D)電位 (E°) 為負值。
- (A) 13. 下列有關氧化劑、還原劑的敘述，何者正確？ (A)還原劑易被氧化，反應後氧化數增加 (B)還原劑易被還原，反應後氧化數減少 (C)氧化劑易被還原，反應後氧化數增加 (D)氧化劑易被氧化，反應後氧化數減少。
- (C) 14. 通常甘汞電極內含的飽和溶液為？ (A) NaCl (B) K_2SO_4 (C) KCl (D) Na_2SO_4 。
- (A) 15. 已知反應： $Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd_{(s)}$ ，標準還原電位 $E^\circ = -0.402V$ 。且 $E = E^\circ - \frac{0.05916}{n} \log\left(\frac{1}{[Cd^{2+}]}\right)$ 。若將鎘電極插入 0.01M 鎘離子 (Cd^{2+}) 溶液中，其半電池電位最接近下列何者？ (A)-0.461V (B)-0.301V (C)-0.252V (D)-0.535V。

貳、申論題

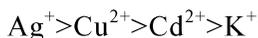
一、依照下列四種標準還原電位，判斷四種金屬離子當作氧化劑時的強度大小順序。



答：1. 標準還原電位數值越大，接受電子的傾向越強，為越強的氧化劑

2. 標準還原電位數值大小排序為(一)>(二)>(三)>(四)

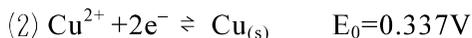
3. 由前述 2. 可知， Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 K^+ 四種離子當氧化劑的強度大小順序為：



二、一銅片放置在 0.050M 之 $AgNO_3$ 溶液中，計算此溶液平衡時之組成？發生的反應為 $Cu_{(s)} + 2Ag^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Ag_{(s)}$

答：(一)先計算平衡常數，再利用平衡常數計算溶液的組成：

1. 半反應方程式：



2. 平衡時， $E_{還原} = E_{氧化}$