

8-02. 氧化還原反應的平衡

壹. 半反應法平衡方程式

1. 利用半反應法平衡氧化還原反應：

(1) 預知產物：

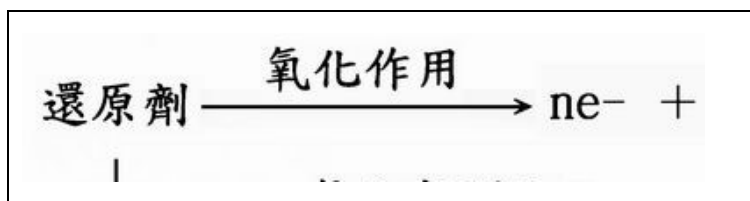
還原劑		共軛氧化劑		丟電子氧化數增加	氧化劑		共軛還原劑		得電子氧化數減少
C ₂ O ₄ ²⁻ H ₂ C ₂ O ₄ HC ₂ O ₄ ⁻	3+	CO ₂	4+	2×1=2	MnO ₄ ⁻ 酸 MnO ₄ ⁻ 中 MnO ₄ ⁻ 鹼	7+	Mn ²⁺ MnO ₂ MnO ₄ ²⁻	2+ 4+ 6+	5 3 1
H ₂ S HS ⁻ S ²⁻	2-	S	0	2	Cr ₂ O ₇ ²⁻	6+	Cr ³⁺	3+	2×3=6
H ₂ SO ₃ HSO ₃ ⁻ SO ₃ ²⁻	4+	SO ₄ ²⁻	6+	2	X ₂	0	X ⁻	1+	2×1=2
H ₂ O ₂	1-	O ₂	0	2	H ₂ O ₂	1-	H ₂ O	1+	2
NO ₂ ⁻ 鹼中	3+	NO ₃ ⁻	5+	2	NO ₂ ⁻ 酸中	3+	NO	2+	1
Fe ²⁺	2+	Fe ³⁺	3+	1	Cu 濃	5+	NO ₂	4+	1
S ₂ O ₃ ²⁻ (I ₂)	2+	S ₄ O ₆ ²⁻	5/2	2×(1/2) =1	Zn HNO ₃ Cu 稀 Zn		緻密層	-	-
							NO	2+	3
							NH ₄ ⁺	3-	8

氧化還原反應

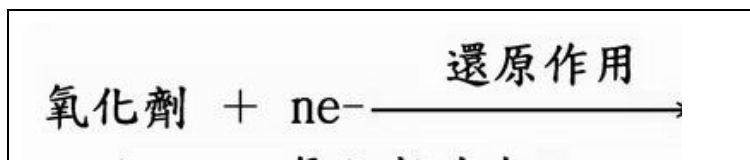
氧化還原反應的平衡

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (Cl_2 Br_2)	2+	SO_4^{2-}	6+	$2 \times 4 = 8$	Cu 濃		SO_2	4+	2
Sn^{2+}	2+	Sn^{4+}	4+	2	H_2SO_4 Cu 稀	6+	S 或 H_2S	0 2- -	6 8 -
X^-	1-	$1/2 \text{X}_2$	0	1	Zn		H_2		2

①



②



(2) 寫出半反應平衡式：

① 先寫出預知產物。	② 算出氧化數改變量，並得失電子數。
③ 以 H^+ 或 OH^- 平衡電荷。	④ 以 H_2O 平衡氫原子或氧原子。

(3) 實例： $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$

	陽極反應	以硫酸幫助導電	以氫氧化鈉幫助導電
①	先寫出預知產物	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$
②	算出氧化數改變量，並得失電子數	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + 2e^-$ -2 $\xrightarrow{\quad\quad}$ 0	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + 2e^-$ -2 $\xrightarrow{\quad\quad}$ 0
③	以 H^+ 或 OH^- 平衡電荷	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + 2e^- + 2\text{H}^+$	$\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + 2e^-$
④	以 H_2O 平衡氫原子或氧原子	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + 2e^- + 2\text{H}^+$	$2\text{OH}^- \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + 2e^- + \text{H}_2\text{O}$

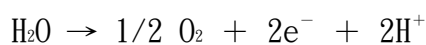
氧化還原反應

氧化還原反應的平衡

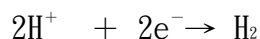
※強酸根（複雜離子團）或強鹼根（1A 族低游離能的離子）無法被電解出，就電解水 H_2O 。

酸中 H_2SO_4 ：

$\text{SO}_4^{2-} \rightarrow$ anion 游向陽極 anode \rightarrow 電解水：水在陽極失去電子氧化產生氧氣。



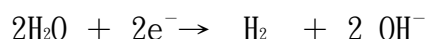
$\text{H}^+ \rightarrow$ cation 游向陰極 cathode \rightarrow 氫離子在陰極得電子還原成氫氣。



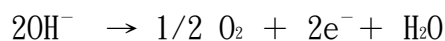
總反應 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2$ 電解 1 mole 的水需要 2F 的電量。

鹼中 NaOH ：

$\text{Na}^+ \rightarrow$ 游向陰極 cathode \rightarrow 電解水：水在陰極得到電子還原成氫氣。



$\text{OH}^- \rightarrow$ 游向陽極 anode \rightarrow 氫氧根離子在陽極失去電子氧化成氧氣。



總反應 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2$ 電解 1 mole 的水需要 2F 的電量。

2. 含氧化還原兩半反應式之得失電子數相等(消去電子數)而合併寫出全反應方程式。

注意：半反應式出現之物種必須真有其物，否則無意義。

貳. 氧化數平衡氧化還原反應

1. 找出何者為氧化劑？何者為還原劑？並預測作用後產物。

2. 找出各成分氧化數改變量。

3. 以最小公倍數平衡氧化數的得失，使氧化數增減相同。以平衡氧化劑還原劑及其產物之係數。

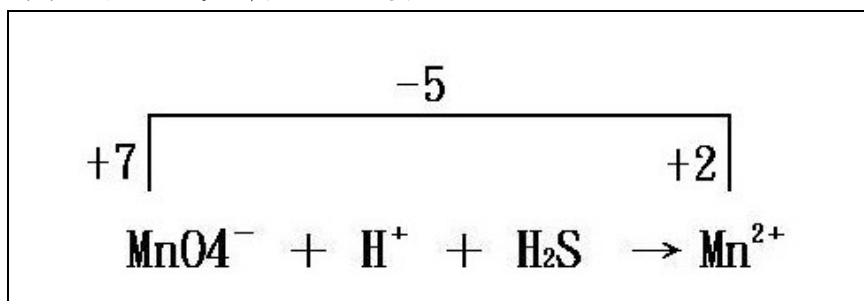
4. 用 OH^- 或 H^+ 平衡電荷數。

5. 用 H_2O 來平衡 H、O 原子數，並以原子不減加以驗算

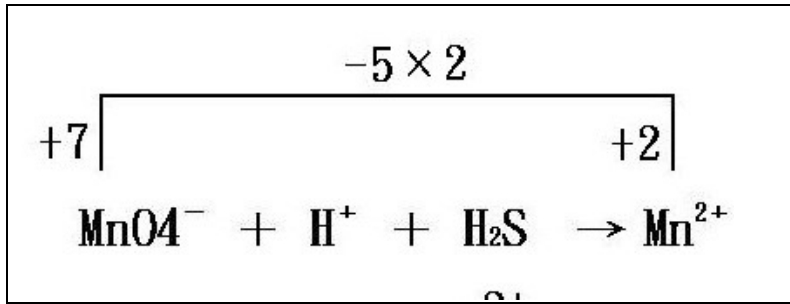
6. 實例 $\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$



(2) 找出各成分氧化數改變量：



(3) 最小公倍數平衡氧化數的得失，使氧化數增減相同：



參. 氧化還原滴定

1. 定義：利用滴定管將氧化劑逐漸滴入還原劑中（或是將還原劑逐漸滴入氧化劑中），直到兩者的當量數一樣，以用來測定氧化劑或還原劑之濃度、體積的方法，稱為「氧化還原滴定」。
2. 原理：當滴定到達當量點時，氧化劑的克當量數 = 還原劑的克當量數

獲得電子的莫耳數 = 失去電子的莫耳數

$\text{Mole}_1 \times e_1 = \text{mole}_2 \times e_2$	e：表一莫耳氧化劑或還原劑得失電子數 [M]：容積莫耳濃度 [N]：當量莫耳濃度 V：溶液體積
$[\text{M}_1] \times V_1 \times e_1 = [\text{M}_2] \times V_2 \times e_2$	
※ $[\text{M}] \times e = [\text{N}]$	
$[\text{N}_1] \times V_1 = [\text{N}_2] \times V_2$	

- (1) 氧化劑的克當量 (E_0)：獲得 1 莫耳電子所需氧化劑的重量。
 $1 \text{mole 氧化劑} + ne^- \rightarrow \text{產物} \Leftrightarrow \text{M} \rightarrow \text{Mn}^{n+}$ 氧化數增加 n

$E_0 = \frac{\text{分(原)子量}}{\quad} = \frac{\quad}{\quad}$

- (2) 還原劑的克當量 (E_R)：失去 1 莫耳電子所需還原劑的重量。
 $1 \text{mole 還原劑} \rightarrow \text{產物} + ne^- \Leftrightarrow \text{X}^{n+} \rightarrow \text{X}$ 氧化數減少 n

$E_R = \frac{\text{分(原)子量}}{\quad} = \frac{\quad}{\quad}$

克當量數 = $\frac{\quad}{\quad}$

3. 常見的氧化還原滴定

- (1) 由本身顏色變化判斷滴定終點，不必另加指示劑：



氧化還原反應

氧化還原反應的平衡

(2) 加入氧化還原指示劑

酸中： $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ (二苯胺磺酸鈉)

還原態(無色) \rightarrow 氧化態(紫紅色)，當量點顏色變化：由黃綠(Cr^{3+})變紫紅。

(黃綠為鉻離子顏色，隨滴定過程顏色由淡綠 \rightarrow 深綠 \rightarrow 紫紅)。顏色變成紫紅即是達當量點，二苯胺磺酸鈉的顏色。