

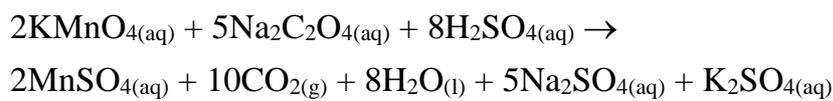
氧化還原滴定

目的 明白氧化還原定義以及當量滴定原理

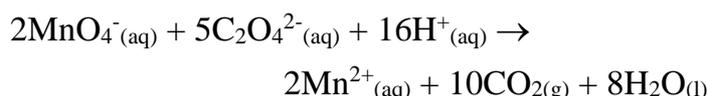
原理 氧化通常指一原子或離子的氧化狀態（或原子價）增加，亦即失去電子；還原則是指氧化狀態減少，亦即獲得電子；氧化還原反應因此又稱為電子轉移反應。在一個氧化還原反應中，如果其中一反應物被氧化，則另一反應物必須被還原。

許多元素，特別是過渡金屬元素，可以呈現多重氧化狀態，以錳為例，可有 2+，3+，4+，6+及 7+ 五種氧化狀態，其中 6+及 3+在水溶液中很不穩定。高錳酸根離子， MnO_4^- ，為一強氧化劑，很容易氧化其他反應物，亦即本身容易被還原。

在本實驗，學生將從配製高錳酸根離子的酸性溶液開始，用已知量的草酸鈉， $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，標定其濃度，然後以此高錳酸鉀溶液當做標準液，用以分析未知物的草酸根含量，高錳酸鉀與草酸鈉在硫酸溶液中的反應為



或以離子方程式表示



在此反應裡，Mn (VII) 被還原為 Mn (II)，而 C (III) 被氧化為 C (IV)。在氧化還原反應裡，並非反應物中所有的原子都進行氧化還原，事實上僅是少數原子參與反應，這些原子我們稱之為“氧化還原原子”。反應物的當量（緒論 4-2），為其分子量除以所含氧化還原原子氧化狀態的改變數，一當量反應物的質量同時含有一當量氧化還原原子的質量。以反應 (6.1) 為例，Mn 為 KMnO_4 的氧化還原原子，Mn 的氧化狀態由 7+ (KMnO_4) 減為 2+ (MnSO_4)，改變數為 5（或失去 5 個電子），因此一當量 KMnO_4 等於分子量除以 5，亦即 $158.04 / 5 = 31.61$ 克。溶液的當量濃度（緒論 4-3）為一升溶液中，反應物的質量除以當量，因此 0.1000N KMnO_4 溶液，即在 1000mL 溶液中，含有 $0.1000 \times 31.61 = 3.161$ 克之 KMnO_4 。

在稀溶液中， MnO_4^- 呈粉紅色，而 Mn^{2+} 則為無色，因此在滴定過程中， MnO_4^- 本身就是很好的指示劑。以 MnO_4^- 滴定 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ，當 MnO_4^- 滴入 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 溶液時，所有 MnO_4^- 都被還原成 Mn^{2+} ，溶液維持無色直至所有 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 反應完全，此時下一滴 MnO_4^- 將成為過量，而使溶液變成粉紅色，表示已達滴定終點。

$\text{MnO}_4^- - \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 之氧化還原反應在室溫下進行相當緩慢，因此在滴定前， $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 溶液需先加熱至 80°C 左右，以確定在滴定過程，反應已達平衡狀態，即使在高溫情況，反應開始時（開始滴定），仍進行緩慢，所幸生成之 Mn^{2+} 產物具有催化現象，且反應速率隨 Mn^{2+} 之增加而加快。任何反應可藉所形成之產物進行催化的現象，稱之為自身催化。

器材 500mL 燒杯，250mL 燒杯，50mL 滴定管（使用方法參閱緒論 6-3），滴定管夾，玻璃棒，漏斗，加熱攪拌器，量筒，溫度計，天平

藥品 $\sim 1.0\text{ N KMnO}_4$ ， $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (solid)， $3\text{M H}_2\text{SO}_4$ ，含 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 之未知樣品

實驗步驟

A. 製備 KMnO_4 滴定液

1. 取已配好之 10mL 濃度 $\sim 1\text{N KMnO}_{4(\text{aq})}$ ，加蒸餾水(90mL) 以玻璃棒充分攪拌均勻稀釋至100mL(濃度 $\sim 0.1\text{N}$)。
2. 取 5mL $\text{KMnO}_{4(\text{aq})}$ 潤洗滴定管壁（下端需關閉）。
3. 透過漏斗小心倒入 $\text{KMnO}_{4(\text{aq})}$ 至滴定管內（下端需關閉）
4. 取下漏斗時，用燒杯承接以免高錳酸鉀溶液到處滴濺。

※ $\text{KMnO}_{4(\text{aq})}$ 具高氧化性，勿接觸皮膚

B. MnO_4^- 溶液確實濃度之標定

1. 在一 250mL 燒杯內，精秤約 0.10 g 且大於 0.10g 乾燥過的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，確定燒杯做上記號以便辨認。
2. 加入 20mL 水以溶解 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，再徐徐加入 2.0mL 18M H_2SO_4 酸化，攪拌均勻，將所得溶液加熱至 80°C （不可超過 90°C ），立即以稀釋過的 MnO_4^- 溶液滴定，一手控制滴定管旋鈕開關，另一手用輕輕旋搖燒杯的方式小心攪拌混合；達滴定終點(淡淡的粉紅色,至少持續 15 秒)時，記

錄所需的 KMnO_4 溶液體積。隨時注意溶液溫度，使溶液溫度保持在 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ ，必要時可再加熱。

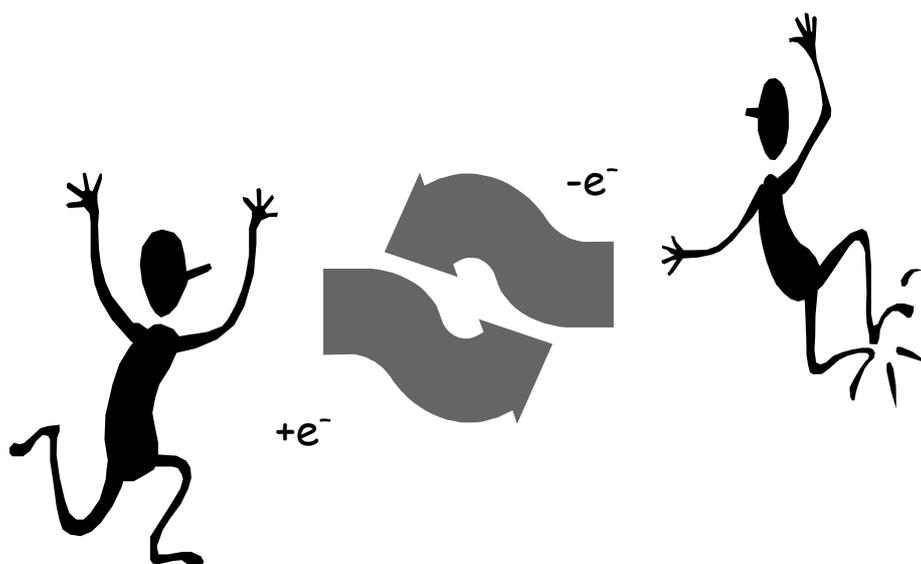
3. 重覆步驟 B.1~B.2 一次 (標定需做兩次，並計算平均值)。

C. 草酸根的分析

1. 準確稱取事先乾燥過的未知樣品約 $0.10 \sim 0.20 \text{ g}$ (記下未知編號) 於一 250 mL 燒杯，標以記號，重覆步驟 B.2。
2. 數據交給老師檢查，若未通過請再重做一次；高錳酸鉀溶液在未確定結果成績之前，請勿倒掉，否則必須重新標定。
3. 計算未知樣品之 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 重量及所佔重量百分比。

注意事項:

1. 滴定時若觀察變色不易，可墊一張白色廢紙在燒杯下方。
2. 剩餘未滴定過的 0.1 N KMnO_4 溶液(包括滴定管內的)，要倒入預備的回收瓶。
3. 其他含錳離子廢液請倒入廢液桶。
4. 滴定管的活栓開關請拆下，浸泡亞硫酸氫鈉溶液以洗淨污漬後用清水洗淨，並依序(薄墊片→橡皮圈→旋鈕)裝回，經檢查後，放回滴定管架。



氧化還原滴定

實驗報告

組別: _____ 組員簽名: _____

結果 (網底之空格為實驗觀察或記錄之數據, 其餘則填入計算數據)

B. MnO_4^- 溶液確實濃度之標定 (標定 KMnO_4 , 求 $N_{\text{KMnO}_4} = ?$)

測定次數	1	2
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 精確質量 (g)		
KMnO_4 滴定初讀數 (mL)		
KMnO_4 滴定末讀數 (mL)		
KMnO_4 用去體積 (mL)		
KMnO_4 確實濃度 (N)		
KMnO_4 平均濃度 (N)		

公式:

 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的當量數 = KMnO_4 的當量數

$$\frac{W_t(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{134/2} = N_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4}(\text{L})$$

計算: (取至小數點下四位, 之後四捨五入)

C. 草酸根的分析 (滴定未知, 求 W_t % of $C_2O_4^{2-}$ =?)未知編號: 號

未知樣品精確質量 (g)	
KMnO ₄ 滴定初讀數 (mL)	
KMnO ₄ 滴定末讀數 (mL)	
KMnO ₄ 用去體積 (mL)	
樣品中含草酸根重量百分比 (%)	

公式:

KMnO₄ 的當量數 = C₂O₄²⁻ 的當量數

$$N_{KMnO_4} \times V_{KMnO_4} (L) = \frac{W_t(C_2O_4^{2-})}{88/2}$$

$$\therefore W_t\% (C_2O_4^{2-}) = \frac{N_{KMnO_4} \times V_{KMnO_4} (L) \times \frac{88}{2}}{W_t(\text{unknown})} \times 100\% \quad (\leftarrow \text{請直接代入此公式})$$

※計算時，高錳酸鉀濃度，請使用前面標定的平均濃度。

計算：

問題

1. 草酸在濃硫酸中會逐漸分解： $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{CO}_{(\text{g})} + \text{CO}_{2(\text{g})}$ ，在稀硫酸中此分解反應會較為緩慢，但長時間時仍不能忽略。假若在 B 部份實驗裡，草酸根離子酸化後放置很久才開始滴定，則實驗會產生何種影響？（與立刻進行滴定者作比較！）

註：假設 MnO_4^- 不會氧化 CO 。

實驗結果	增加，減少或不變	理由
(a) MnO_4^- 溶液所需的體積		
(b) 求得 MnO_4^- 溶液的當量濃度		
(c) 未知樣品之草酸根離子重量百分比(C 部分實驗)		

2. 欲配製 0.450 N KMnO_4 溶液 0.600 L 需高錳酸鉀多少克？

3. 一溶液含 0.310 克的未知草酸鹽，以 0.150 N KMnO_4 滴定，需 15.33mL 方達終點。

- (a) 計算樣品中草酸根($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)的莫耳數。
 (b) 計算樣品中草酸根($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)的重量百分比。

