

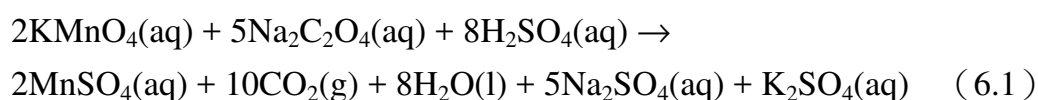
## 氧化還原滴定

目的 明白氧化還原定義以及當量滴定原理

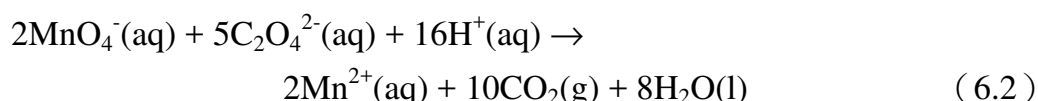
原理 氧化通常指一原子或離子的氧化狀態（或原子價）增加，亦即失去電子；還原則是指氧化狀態減少，亦即獲得電子；氧化還原反應因此又稱為電子轉移反應。在一個氧化還原反應中，如果其中一反應物被氧化，則另一反應物必須被還原。

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， $\text{MnO}_4^-$ ，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  $\text{KMnO}_4$  的氧化還原原子，Mn 的氧化狀態由 7+ ( $\text{KMnO}_4$ ) 減為 2+ ( $\text{MnSO}_4$ )，改變數為 5（或失去 5 個電子），因此一當量  $\text{KMnO}_4$  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  $\text{KMnO}_4$  溶液，即在 1000mL 溶液中，含有  $0.1000 \times 31.61 = 3.161$  克之  $\text{KMnO}_4$ 。

在稀溶液中， $\text{MnO}_4^-$  呈粉紅色，而  $\text{Mn}^{2+}$  則為無色，因此在滴定過程

中， $\text{MnO}_4^-$  本身就是很好的指示劑。以  $\text{MnO}_4^-$  滴定  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ，當  $\text{MnO}_4^-$  滴入  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  溶液時，所有  $\text{MnO}_4^-$  都被還原成  $\text{Mn}^{2+}$ ，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  $\text{MnO}_4^-$  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  $80^\circ\text{C}$  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  $\text{Mn}^{2+}$  產物具有催化現象，且反應速率隨  $\text{Mn}^{2+}$  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），蝴蝶夾，網狀玻璃漏斗，錶玻璃，攪拌器，磁石，量筒，溫度計，本生燈，天平，烘箱

藥品 0.1 N  $\text{KMnO}_4$ ， $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (solid)，3M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，含  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  之未知樣品

## 實驗步驟

### A. 高錳酸鉀溶液的配製(助教預備)

1. 配 150mL 0.1N  $\text{KMnO}_4$  水溶液於一燒杯內。
2. 用錶玻璃蓋上燒杯，加熱至沸騰，以慢火維持沸騰 5 分鐘。
3. 溶液冷卻至可以用手拿時，立即以網狀玻璃漏斗過濾至一褐色乾淨有玻璃蓋之瓶子。

註：(a) 以上步驟乃為除去高錳酸鉀內的二氧化錳雜質， $\text{MnO}_2$  為深褐色固體，不易溶於水，但會還原高錳酸根離子溶液，而影響滴定的準確性。

(b) 由於有機物會還原高錳酸根離子，因此步驟 3 避免使用濾紙過濾。

### B. $\text{MnO}_4^-$ 溶液確實濃度之標定

1. 取約 1g 的草酸鈉置於錶玻璃，在  $105^\circ\text{C}$  烘箱裡乾燥約 30 分鐘，再倒回原來的秤瓶。(助教預備)
2. 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。
3. 加入 20mL 水以溶解  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，再徐徐加入 2.0mL 18M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸化，攪

拌均勻，將所得溶液加熱至  $80^{\circ}\text{C}$ （不可超過  $90^{\circ}\text{C}$ ），立即以  $\text{MnO}_4^-$  溶液滴定，並用玻棒(或攪拌器)小心攪拌，記錄達滴定終點(淡淡的粉紅色，至少持續 15 秒)時， $\text{KMnO}_4$  溶液所需的體積。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。

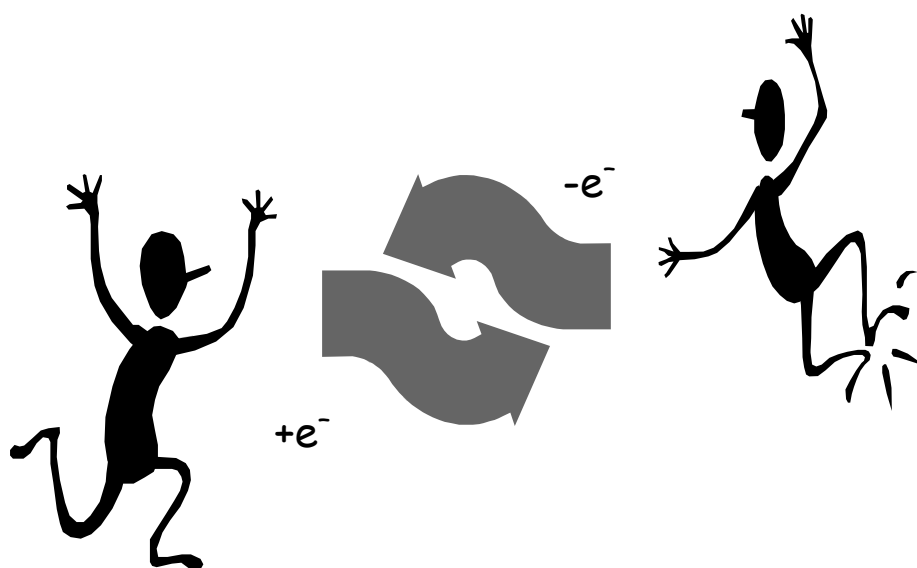
4. 重覆步驟 B.2~B.3 一次。

### 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  $250 \text{ mL}$  燒杯，標以記號，重覆步驟 B.3。
2. 重覆步驟 C.1 一次。
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。準確度的要求由指導老師決定。

#### 注意事項:

1. 剩餘未滴定過的  $0.1 \text{ N KMnO}_4$  溶液(包括滴定管內的)，要倒入助教預備的回收瓶。
2. 廢液(磁石先取出)請倒入廢液筒。
3. 滴定管的水栓開關請拆下，浸泡草酸溶液以洗淨污漬後，並依序(薄墊片→橡皮圈→旋鈕)裝回，經助教檢查後，放回滴定管架。









## 實驗六 氧化還原滴定

## 實驗報告

學系 \_\_\_\_\_ 學號 \_\_\_\_\_ 姓名 \_\_\_\_\_ 組別 \_\_\_\_\_ 日期 \_\_\_\_\_

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.  $\text{MnO}_4^-$  溶液確實濃度之標定 (標定  $\text{KMnO}_4$ ，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)		
$\text{KMnO}_4$ 滴定初讀數 (mL)		
$\text{KMnO}_4$ 滴定末讀數 (mL)		
$\text{KMnO}_4$ 用去體積 (mL)		
$\text{KMnO}_4$ 確實濃度 (N)		
$\text{KMnO}_4$ 平均濃度 (N)		

公式：

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





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

測定次數	1	2
未知樣品精確質量 (g)		
KMnO <sub>4</sub> 滴定初讀數 (mL)		
KMnO <sub>4</sub> 滴定末讀數 (mL)		
KMnO <sub>4</sub> 用去體積 (mL)		
樣品中含草酸根重量百分比 (%)		
平均重量百分比 (%)		

公式:

KMnO<sub>4</sub> 的當量數 = C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的當量數

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

$$\therefore Wt\% (C_2O_4^{2-}) = \frac{N_{KMnO_4} \times V_{KMnO_4} (L) \times \frac{88}{2}}{Wt (unknown)} \times 100\%$$

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  $\text{MnO}_4^-$  不會氧化  $\text{CO}$ 。

實 驗 結 果	增加，減少 或不變	理 由
(a) $\text{MnO}_4^-$ 溶液所需的體積		
(b) 求得 $\text{MnO}_4^-$ 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. 請就下列不同的實驗條件預測，在決定未知樣品的草酸根離子重量百分比時，所可能導致的影響（與正確操作條件作比較）。

實 驗 條 件	未知樣品的草酸根離子重量百分比(增加，減少或不變)	理 由
(a) 標定前用濾紙過濾高錳酸根離子溶液		
(b) 標定後的高錳酸根離子溶液被有機物污染		
(c) 未知樣品溶液滴定速率緩慢		
(d) 未知樣品溶液在低於 60 °C 溫度下滴定		
(e) 為了避免草酸根離子被硫酸氧化，改用 HCl 酸化溶液		
(f) 為了避免草酸根離子被硫酸氧化，改用 HNO <sub>3</sub> 酸化溶液		
(g) 滴定終點時，反應尚未達平衡		
(h) 未知樣品溶液未經酸化		
(i) 在配製高錳酸根離子溶液時，過濾前蒸餾水內含有有機物質		
(j) 未知樣品溶液中加入 Mn <sup>2+</sup> 以催化反應		
(k) 貯存過的高錳酸根離子溶液瓶底出現一層褐色沉澱		



3. 有一學生在標定高錳酸鉀溶液時，所得高錳酸鉀溶液濃度分別為 0.2798 N, 0.2803 N 及 0.2766 N。(緒論 5-1, 5-2) 請完成下列表格(列出計算過程)，設正確值為 0.2793 N。

數據	數據 1	數據 2	數據 3
		0.2798	0.2803
平均值			
偏差(deviation)			
平均偏差 (a.d)			
相對平均偏差 (r.a.d)			
標準偏差 (s.d)			
正確值	0.2793		
絕對誤差 (absolute error)			
相對誤差 (relative error)			

討論

