

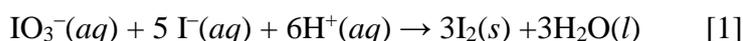
微量化學實驗：碘化亞銅的微量檢驗 和硫酸銅的微量滴定

■ 前言

還原劑是一類具有還原性的物質，亦即失去電子的物質；反之，氧化劑是一類具有氧化性的物質，亦即接受電子者。在硫代硫酸鈉與三碘離子（或碘分子）的反應中，硫代硫酸鈉為還原劑，而三碘離子（或碘分子）為氧化劑。利用此特性，我們分成兩部分，首先是硫代硫酸鈉溶液的標定，另一部分是以標定過的硫代硫酸鈉溶液測定未知濃度的硫酸銅溶液。

(一) 硫代硫酸鈉溶液的標定

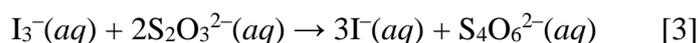
精秤碘酸鉀固體與過量碘化鉀溶液混合，再加入強酸使氧化產生碘分子，如式[1]所示。



而過量的碘化鉀溶液會與產生的碘分子形成三碘離子，如式[2]所示。



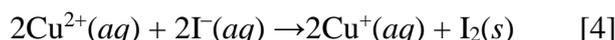
再以硫代硫酸鈉溶液滴定產生的三碘離子至溶液變為淡黃色時，加入澱粉指示劑，溶液呈藍色，直至達當量點時，藍色消失，其反應如式[3]所示：



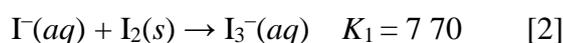
由式[1]~[3]得知碘化鉀（ KIO_3 ）與硫代硫酸鈉的莫耳數比為 1：6，因而硫代碘酸鈉的濃度可以用碘化鉀來標定。

(二) 測定未知濃度的硫酸銅溶液

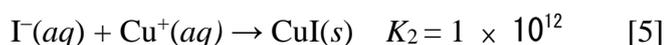
理論上， Cu^{2+} 與 I^- 不易進行氧化還原反應，而生成 Cu^+ 和 I_2 ，如式[4]所示。



然而，若存在過量的 I^- ，會與生成的 I_2 進行反應，生成 I_3^- ，如式[2]所示。



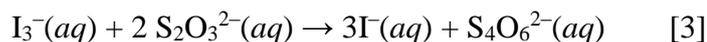
接著， I^- 與 Cu^+ 反應，生成灰色的 CuI 沉澱，此反應的平衡常數很大，如式[4]所示。



綜合反應式[2]、[4]、[5]，得知 Cu^{2+} 可與 I^- 進行氧化還原反應，產生灰色的 CuI 沉澱與紅棕色的 I_3^- ，此反應幾乎完全，如式[6]所示。



對於生成的 I_3^- 的定量分析，通常以標定的硫代硫酸鈉進行氧化還原滴定來完成，其反應可視為完全反應，如式[3]所示。



若白色沉澱的 CuI 繼續與硫代硫酸鈉反應，溶液中 CuI 會逐漸變少，最後整個溶液澄清透明，而形成 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 錯離子，如式[7]所示。



■ 藥品與器材

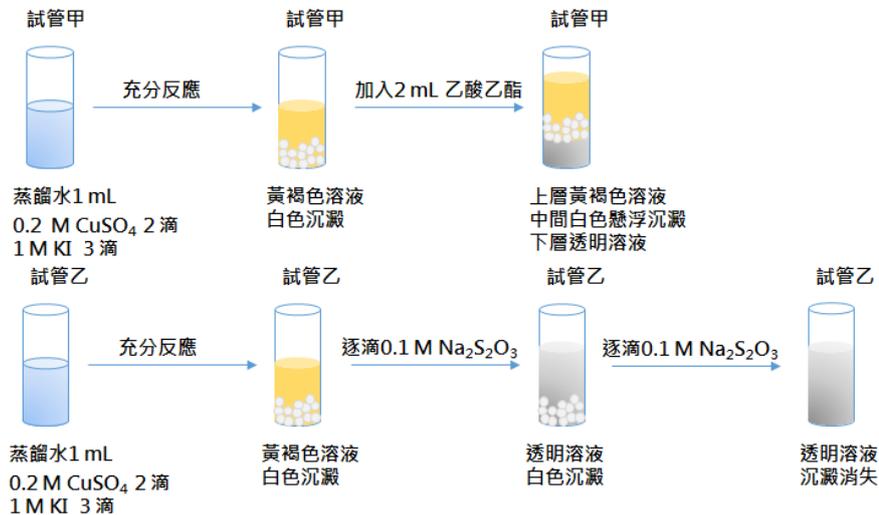
- A. 藥品每組用量：碘酸鉀 ($\text{KIO}_3 = 214.19$) 0.022 克、0.2 M 五水硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 249.69$) 25 mL、1 M 碘化鉀 ($\text{KI} = 166.1$) 25 mL、0.1 M 硫代硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 248.19$) 100 mL、1% 澱粉試液、1 M 硫酸 25 mL、寬版麵條 1 條 (寬約 0.5cm)。
- B. 器材每組用量：針筒 (5 mL) 3 支、針筒 (12 mL) 2 支、針筒 (20 mL) 2 支、錐形瓶 (50 mL) 4 支、燒杯 (50 mL) 4 支、棉花 若干、容量瓶 (25 mL) 3 個、容量瓶 (100 mL) 1 個、試管 3 個。
- C. 配製 0.1 M 硫代硫酸鈉：秤取 2.482 g 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 至 50 mL 燒杯中，加入 5 mL 蒸餾水使之溶解，並倒入 25 mL 的量瓶內，再以蒸餾水約 5 mL 清洗燒杯三次，將洗液倒入量瓶內，最後加蒸餾水至量瓶內 100 mL 刻度。(真正濃度將進行標定)
- D. 配製 0.2 M 硫酸銅：秤取 1.250 克 (0.005 mol) 的五水硫酸銅 (式量 250.0) 至 50 mL 燒杯中，加入 5 mL 蒸餾水使之溶解，並倒入 25 mL 的量瓶內，再以蒸餾水約 3 mL 清洗燒杯三次，將洗液倒入量瓶內，最後加蒸餾水至量瓶內 25 mL 刻度即可。

■ 實驗步驟

一、檢驗碘化亞銅

1. 準備兩支試管，先以 5 mL 的針筒吸取 1 mL 的蒸餾水，然後分別滴加 2 滴的 0.2 M CuSO_4 、4 滴的 1 M KI ，使其充分反應，記錄顏色變化。(註：若滴數不易控制，以 CuSO_4 溶液： KI 溶液 = 1：2 的體積比例加入)

- 在試管甲中，加入 2 mL 的乙酸乙酯，使其充分搖盪，觀察並記錄顏色變化。
- 在試管乙中，以滴管吸取 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液，逐滴地滴入，一邊滴一邊攪拌。若沈澱呈灰白色或灰黑色，表示其中仍有碘晶體（黑色）存在，持續加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液，直到沉澱物呈白色，繼續滴加直至溶液澄清透明。記錄加入滴數並觀察變化現象。（見圖一）



圖一：碘化亞銅的微量檢驗流程

二、標定硫代硫酸鈉溶液

- 取一支 10 mL 的針筒，盛裝 0.1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 作為微量滴定管，記錄起始刻度 V_1 。
- 稱取約 0.022 克（依實際數值記錄）的 KIO_3 ，放入 50 mL 的錐形瓶中，加入約 5 mL 蒸餾水，使之溶解。然後加入 1.0 mL 的 1 M KI 和 1.2 mL 的 1 M H_2SO_4 （見圖二）。



圖二：精稱碘酸鉀、過量碘化鉀及硫酸加入錐形瓶中形成三碘錯離子紅棕色溶液

- 將上述溶液移至針筒下方，以 0.1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定至淡黃色（見圖三左），此時再加入 0.5 mL 的澱粉指示劑（見圖三中），繼續滴定至藍色消失為止，記錄最後刻度 V_2 （見圖三右）。

註：澱粉指示劑不先加入係因澱粉-碘錯合物的分離慢且澱粉在酸中不穩定，開始標定時，碘分子的濃度太高，可逆性反應差，因此先用一些 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液，消耗一些碘分子。



圖三：三碘離子與硫代硫酸鈉反應：溶液顏色逐漸變淡黃色(左)；再加澱粉指示劑，溶液變為藍黑色(中)；直至當量點溶液變為無色(右)。

(一) 測定未知濃度硫酸銅

4. 以 5 mL 的針筒 3 支，分別吸取 0.2 M、2.0 mL 的 CuSO_4 ，5 mL 的蒸餾水，1 M、2.4 mL 的 KI 於 50 mL 燒杯中，使其充分反應。靜置混合液 1 分鐘，使沉澱物沉降於容器底部 (見圖四)。



圖四：靜置使沉澱物沉降

5. 以 20 mL 的針筒，製作過濾筒。製作方式：針筒中塞入棉花約至 10 mL 處，加一些蒸餾水，使棉花潤溼，再以活塞壓實，使之緊密 (見圖五)。



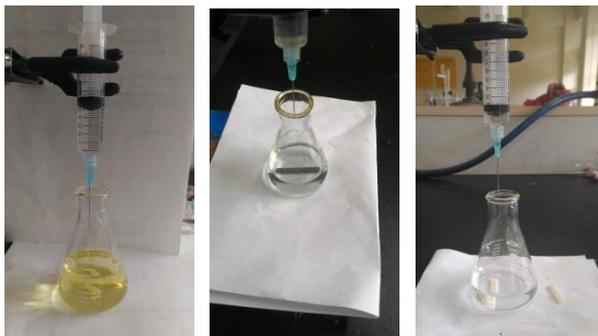
圖五：簡易過濾筒

6. 將上述溶液倒入過濾筒中，以少量蒸餾水沖洗至濾液為無色為止。收集約 20 mL 的濾液至錐形瓶 (見圖六)。(註：若流速較慢時，可塞入針筒活塞以減壓抽氣原理，慢慢推壓進行過濾，若濾液有混濁現象，則進行第二次過濾。)



圖六：微量過濾時，瓶內為紅棕色濾液，而棉花上為灰白色沉澱

7. 上述溶液移至盛裝 $0.1 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的針頭開口下方，記錄起始刻度 V_1 。以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至呈現淡黃色，此時加入 0.5 mL 的澱粉指示劑，繼續滴定至藍色消失為止，記錄最後刻度 V_2 。(註：澱粉-碘錯合物反應可逆性佳，故需靜置 1 分鐘觀察是否褪色，確定不再變色，即達滴定終點。)
8. 重覆 1~4，將步驟 4 中的澱粉改為約 2 cm 長的寬版麵條，繼續滴定至寬麵條藍色消失為止，記錄體積 (見圖七)。(註：寬版麵條會呈藍黑色，當溶液變透明時，寬版麵條仍未褪色，請繼續緩慢滴加，並充分攪勻至寬版麵條褪色為止。)



圖七：滴定紅棕色濾液：首先滴定至濾液為淡黃色（左）；加入麵條，麵條呈藍黑色（中）；繼續滴加至麵條褪色為止（右）。

9. 計算 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定所消耗的莫耳數，由平衡方程式中，求得濾液中 I_3^- 的莫耳數，因而求得未知濃度硫酸銅的濃度。

■ 結果與討論

日期：_____；時間：_____；組別：_____；學號：_____；姓名：_____

一、檢驗碘化亞銅

表一：碘化亞銅的微量檢驗（請記錄或圖示變化現象）

性質檢測	0.2 M 硫酸銅 · 2 滴	1 M 碘化鉀 · 4 滴	2 mL 乙酸乙酯	逐滴加入硫代硫酸鈉溶液 (記錄滴數)
試管甲				略
試管乙			略	

(在此處描述實驗結果與討論)

二、標定硫代硫酸鈉溶液

指示劑為澱粉，測試次數	第一次	第二次	第三次
KIO ₃ 重量 (g)			
Na ₂ S ₂ O ₃ 溶液滴定起始刻度 V ₁ (mL)			
Na ₂ S ₂ O ₃ 溶液滴定最後刻度 V ₂ (mL)			
Na ₂ S ₂ O ₃ 溶液使用體積 V			
Na ₂ S ₂ O ₃ 溶液濃度 (M)			
Na ₂ S ₂ O ₃ 溶液濃度平均值 (M) 註①			

註①： $\frac{W_{\text{KIO}_3}}{214.19 \text{ g/mol}} \times 6 = M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ ，計算硫代硫酸鈉的濃度(M)。

以第一次測試為例，

(在此處描述實驗討論)

三、測定未知濃度硫酸銅

指示劑為澱粉(測試次數)	第一次	第二次	第三次
Na ₂ S ₂ O ₃ 溶液濃度 (M)			
Na ₂ S ₂ O ₃ 溶液滴定起始刻度 V ₁ (mL)			
Na ₂ S ₂ O ₃ 溶液滴定最後刻度 V ₂ (mL)			
Na ₂ S ₂ O ₃ 溶液使用體積 V			
Na ₂ S ₂ O ₃ 毫莫耳 $n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ (mmol)			
Cu ²⁺ 毫莫耳 $n_{\text{Cu}^{2+}}$ (mmol)			
硫酸銅濃度 $M_{\text{Cu}^{2+}}$ (M) 註④			
硫酸銅濃度平均值 (M)			
相對誤差百分比 (%)			

註④：利用 $[\text{Cu}^{2+}] = \frac{n_{\text{Cu}^{2+}} (\text{mmol})}{V_{\text{Cu}^{2+}} (\text{mL})}$ ，計算硫酸銅的濃度(M)。

以第一次測試為例，

相對誤差百分比 =

(在此處描述實驗討論)

■ 問題

Q1：當硫酸銅溶液加入碘化鉀溶液時會產生沉澱，請以化學反應式表示，並詳加敘述。

答：

Q2：試管甲加入乙酸乙酯，其目的為何？

答：

Q3：試管乙逐滴加入硫代硫酸鈉溶液，若發生沉澱消失，其原因為何，試以反應式說明？

答：

Q4：高中化學實驗室為何很少看到甚或看不到亞銅離子的相關鹽類？請以電位說明。

答：

Q5：由標定的硫代硫酸鈉測定硫酸銅溶液實際的濃度為多少 M？(請列出方程式討論及其計算過程)

答：

實驗設計：黎渝秀、簡菀萱、范祺展，國立中央大學附屬中壢高中

資料來源：《臺灣化學教育》(<http://chemed.chemistry.org.tw/>)，第十四期。