

# 有關氧化還原滴定—過錳酸鉀滴定法的幾個問題

施建輝

國立新竹科學園區實驗高級中學

教育部高中化學學科中心

[schemistry0120@gmail.com](mailto:schemistry0120@gmail.com)

$O_2(g)$  [1]

## ■ 前言

在進行氧化還原滴定\_過錳酸鉀滴定法時，為何配製的過錳酸鉀溶液需經過標定？又為何進行標定時，是將待確定濃度的過錳酸鉀溶液滴入已知濃度的草酸鈉溶液以進行標定，而不是將草酸鈉溶液滴入過錳酸鉀溶液中？在進行標定的過程中，有時會見到溶液先是呈現淡棕色，隨後才褪去，是因為加入的硫酸使溶液呈酸性的濃度不夠嗎？以上三個問題是有些細心的學生會提出的問題，本人也曾經接到高中化學教師們的詢問。本文試著說明以上三個問題為有這些疑惑的學生們與教師們解惑。在文章末段，本人提供自己在氧化還原滴定\_過錳酸鉀法所開發的示範實驗供各位教師參考，以幫助學生們在這個學習單元能有更好的學習成果。

## ■ 為何配製的過錳酸鉀溶液需經過標定？

過錳酸鉀 ( $KMnO_4$ ) 是深紫色晶體，照光或加熱時容易分解，其反應如式[1]所示：



因此配製過錳酸鉀溶液時，常會看到溶液底部會有難溶的顆粒，這就是式[1]中的  $MnO_2$ ，也由此可知，配製出來的過錳酸鉀溶液的濃度一定會有誤差，因此需要進行標定 (standardization)，以得到其正確的濃度。

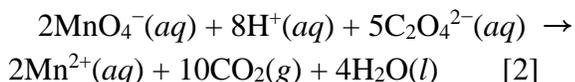
## ■ 為何進行標定時，是將過錳酸鉀溶液滴入草酸溶液以進行標定，而不是將草酸溶液滴入過錳酸鉀溶液中？

在進行酸鹼滴定时，一般而言是以已知濃度的酸 (或鹼) 滴入未知濃度的鹼 (或酸)，加入適當的指示劑以得到滴定終點，並據以求得未知濃度的鹼 (或酸) 之濃度。但是在氧化還原滴定-過錳酸鉀法中，是將待確定濃度的過錳酸鉀溶液滴入草酸鈉溶液中以進行標定並求得過錳酸鉀溶液的濃度，這個操作程序造成部分學生與教師的困惑，以下將解釋如此操作的原因。

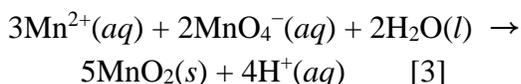
在酸性溶液中，將過錳酸鉀溶液滴入草酸鈉溶液中，其最終產物為  $Mn^{2+}$ ，其反應如式[2]

## 臺灣化學教育

所示：



當草酸鈉完全反應時，溶液中存在的是淡粉紅但近乎無色的  $\text{Mn}^{2+}$ ，再多加 1 滴過錳酸鉀溶液，溶液將呈現淡紫色，表示已達滴定終點，可將滴定結果代入式[2]，求得過錳酸鉀溶液的濃度。若將草酸鈉溶液滴入過錳酸鉀溶液中，反應生成的  $\text{Mn}^{2+}$  會與  $\text{MnO}_4^-$  再度發生反應，使其最終產物為  $\text{MnO}_2$ ，其反應如式[3]所示：



此時溶液呈棕色，有時甚至會出現二氧化錳的沉澱。圖 1 的燒杯 A 為濃度較低的過錳酸鉀溶液與硫代硫酸鈉溶液反應，可看到溶液呈棕色；燒杯 B 則為濃度較高的過錳酸鉀溶液與硫代硫酸鈉溶液反應，可看到深棕色沉澱物；燒杯 C 是燒杯 B 的近照，可明顯看到沉澱物。這個反應發生時，我們將無法確定過錳酸鉀有多少與草酸鈉反應，又有多少是與  $\text{Mn}^{2+}$  反應，也就是這個定量實驗的操作方式是不正確的，這就是為什麼過錳酸鉀溶液的標定必須將過錳

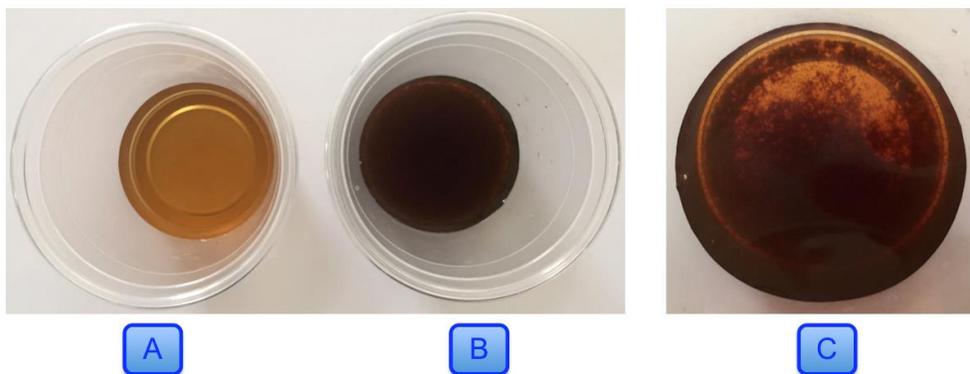
酸鉀溶液滴入酸化的草酸鈉溶液。

圖 1：過錳酸鉀溶液與草酸鈉溶液反應

■ 在進行標定的過程中，有時會見到溶液先是呈現淡棕色，隨後才褪去，是因為加入的硫酸使溶液呈強酸性的濃度不夠嗎？

為了回答這個問題，本人特地在實驗室進行各種測試，以普通化學原理之實驗手冊 (Laboratory Manual for Principles of General Chemistry) 為實驗基準，實驗步驟與結果如下：

1. 配製待標定的 0.020 M 過錳酸鉀溶液。
2. 計算與 15 mL 0.020 M 過錳酸鉀溶液反應所需的草酸鈉大約質量，精確稱量至 0.001 g。
3. 以 50 mL 0.9 M 的硫酸溶解草酸鈉。
4. 將酸化後的草酸鈉溶液加熱至  $60^\circ\text{C}$ ，向草酸鈉溶液慢慢加入過錳酸鉀溶液，持續搖盪錐形瓶，使過錳酸鉀滴定液褪色。當滴入過錳酸鉀滴定液一滴後，溶液不再褪色且呈現的淡紫色最少持續 30 秒，停止滴定並讀取滴定管讀數。
5. 實驗結果：過錳酸鉀溶液慢慢滴入，邊滴邊搖盪，等淡紫色褪色後再繼續滴入，則不會出現

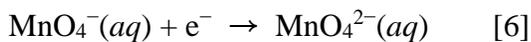
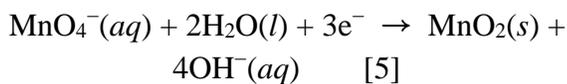
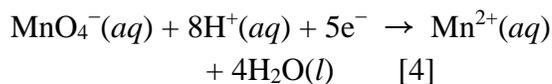


## 臺灣化學教育

淡棕色，但若是滴入速率太快，則溶液呈淡棕色，需繼續搖盪才能呈現透明無色，但不會影響實驗結果。結論是溶液滴入的速率為是否出現棕色的主要因素，於進行實驗時，教師可提醒學生滴入過錳酸鉀溶液的速率不要太快，而且要在搖盪至呈現透明無色後才繼續滴入過錳酸鉀溶液。本人再以教科書上的實驗步驟重做，結果並無不同，可見實驗手冊所建議的硫酸使用量是夠的，問題並非出於硫酸加入的量。

## ■ 教學設計與心得分享

在氧化還原反應這個章節會上到氧化劑或還原劑的半反應式，其中一定會在常見的氧化劑中看到以下三個半反應，如式[4]~[6]所示：



化學教師在教學上會引導學生如何寫出這三個半反應式，然後強調：在強酸性溶液中， $\text{KMnO}_4$  會反應生成  $\text{Mn}^{2+}$ ， $\text{Mn}^{2+}$  是淡粉紅色；在中性、微酸性或微鹼性溶液中， $\text{KMnO}_4$  會反應生成  $\text{MnO}_2$ ；在強鹼性溶液中， $\text{KMnO}_4$  會反應生成  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ （錳酸鉀）， $\text{K}_2\text{MnO}_4$  是墨綠色。這是標準的教學法，教師也盡到教學應有的努力，但是學生可能要在心裏低咕：又要背這些無聊的內容了。我自己有個作法，效果還

不錯，在此與大家分享。以下是我在上課進行示範實驗的實驗步驟和實驗操作要領：

1. 示範實驗以所需器材與藥品容易準備，示範效果明顯為原則。圖 2 是建議使用的器材與藥品，分別是 5 個塑膠燒杯、1 個塑膠量杯、1 支塑膠刮勺、過錳酸鉀、草酸鈉、硫酸亞錳、硫酸亞鐵各 1 瓶，以及以點滴瓶盛裝的 3 M 硫酸、3 M 氫氧化鈉溶液、1 M 硫代硫酸鈉溶液。



酸鈉溶液。

圖 2：示範實驗建議使用之器材與藥品

2. 配製過錳酸鉀溶液時可直接以刮勺取一小匙過錳酸鉀晶體，溶入裝有九分滿純水的塑膠燒杯中，攪拌、靜置，將上層澄清液倒入另一塑膠燒杯中，此燒杯稱燒杯 A。進行示範實驗前，教師需先測試過錳酸鉀溶液濃度是否合適，原則以 50 mL 過錳酸鉀溶液加入氫氧化鈉溶液鹼化後，滴入硫代硫酸鈉溶液使過錳酸鉀溶液呈墨綠色（或綠色）所需滴數為 1~2 滴，若滴數超過 1~2 滴，則加入硫

## 臺灣化學教育

酸酸化的過錳酸鉀溶液至少需滴入 10 滴，示範實驗的效果將降低。若發現過錳酸鉀溶液濃度太高，應先稀釋，再度測試，直到過錳酸鉀溶液的濃度適宜進行示範實驗。

- 以量筒量取 50 mL 的過錳酸鉀溶液，倒入另一燒杯 B 中，重複以上步驟，得燒杯 C 和燒杯 D，如圖 3 所示。燒杯 A 因為溶液體積較多，所以顏色較深。



圖 3：4 個裝有過錳酸鉀溶液的燒杯

- 在燒杯 B 中加入 3 M 的硫酸 1 mL，使溶液呈酸性，在燒杯 D 中加入 3 M 的氫氧化鈉溶液 1 mL，使溶液呈鹼性。燒杯 C 維持中性。
- 開始以點滴瓶盛裝的硫代硫酸鈉溶液滴入燒杯 D，邊滴邊搖，直到溶液呈墨綠色（或綠色），記錄硫代硫酸鈉溶液的滴數。
- 同步驟 4，但改滴入燒杯 C，直到溶液呈棕色。
- 同步驟 4，但改滴入燒杯 B，直到溶液變成淡粉紅色（或無色）。

到溶液變成淡粉紅色（或無色）。

- 將實驗完成後的四個燒杯並列，如圖 4，燒杯 A~D 分別為淡紫紅色、淡粉紅色（或無色）、棕色、墨綠色（或綠色）。

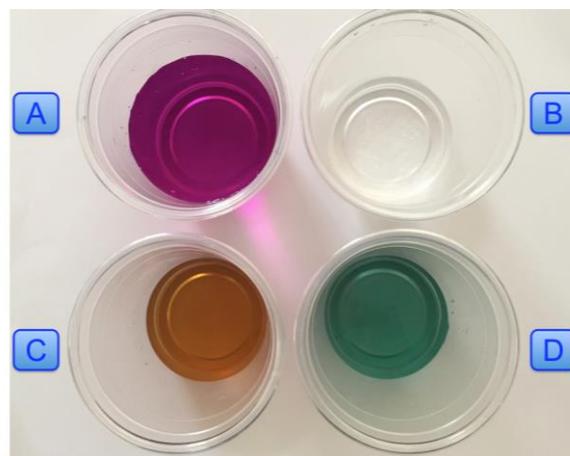


圖 4：不同 pH 值的過錳酸鉀溶液與硫代硫酸鈉溶液反應

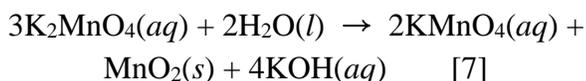
- 燒杯 D 呈綠色或墨綠色視原有過錳酸鉀溶液的濃度而異，如圖 5 所示。D<sub>1</sub> 為濃度較低的過錳酸鉀溶液與硫代硫酸鈉溶液反應，可看到溶液呈綠色；D<sub>2</sub> 則為濃度較高的過錳酸鉀溶液與硫代硫酸鈉溶液反應，可看到溶液呈墨綠色；D<sub>2</sub>' 是將 D<sub>2</sub> 斜放所拍的照片，可看到溶液呈墨綠色。



## 臺灣化學教育

圖 5：濃度不同的過錳酸鉀溶液在強鹼中與硫代硫酸鈉溶液反應

註：呈墨綠色的錳酸鉀溶液不久就會變色，這是因為錳酸鉀溶液不穩定，會發生自身氧化還原反應，如式[7]所示：



10. 進行燒杯 B 中反應時，肉眼所見溶液顏色為透明無色，但書上都以「淡粉紅色」描述，難免會引起學生們的質疑。我建議教師們以透明試劑瓶裝硫酸亞錳粉末 ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )，如圖 6 所示，學生看到透明試劑瓶裝的硫酸亞錳粉末確實是淡粉紅色，教師才進一步解釋：溶液中的  $\text{Mn}^{2+}$  濃度太低，我們肉眼是看不到其顏色，必須以粉末的狀態存在，才能看出淡粉紅色。



圖 6：硫酸亞錳粉末 ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 的顏色

11. 結論：理論上燒杯 B、燒杯 C、燒杯 D 所滴入硫代硫酸鈉溶液的滴數比應約略為 5:3:1，這就和式[4]、式[5]、式[6]中過錳酸鉀得到的電子數相同，可印證這三個半反應式。

12. 示範實驗結束後，將所有溶液倒在同一塑膠燒杯中，酸化，加入硫代硫酸鈉溶液 (或雙氧水) 使溶液褪色，進行廢液回收。
13. 延伸實驗：燒杯 A 剩餘的過錳酸鉀溶液可進行「影響反應速率的因素-本性與催化劑」的示範實驗。
- (a) 將做為對照組的燒杯 A 以硫酸酸化後等分成三杯，分別標示為燒杯 A<sub>1</sub>、燒杯 A<sub>2</sub>、燒杯 A<sub>3</sub>，如圖 7 所示。

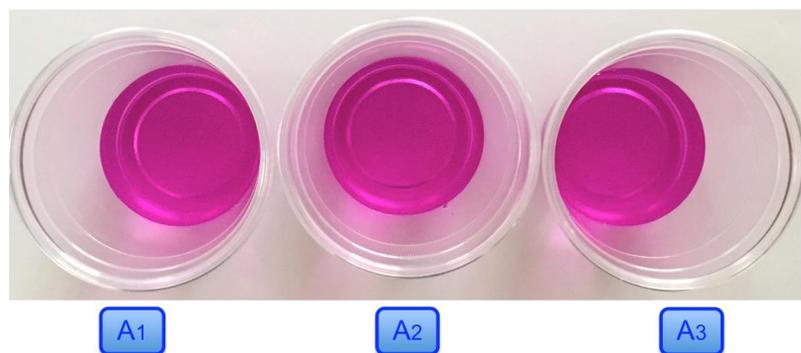
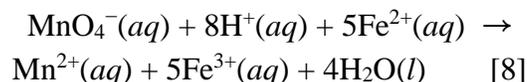
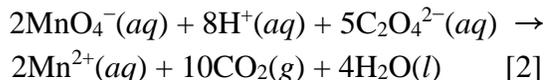
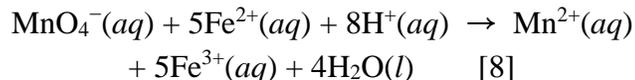


圖 7：燒杯 A 分成三等份

- (b) 分別在燒杯 A<sub>1</sub> 與燒杯 A<sub>2</sub> 中加入一小匙草酸鈉粉末，攪拌，觀察是否發生變化。在燒杯 A<sub>3</sub> 中加入一小匙硫酸亞鐵粉末 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )，攪拌，觀察是否發生變化。實驗結果為燒杯 A<sub>1</sub> 與燒杯 A<sub>2</sub> 仍可看到底部的草酸鈉粉末，且溶液顏色不變，表示尚未發生反應或反應速率甚慢，燒杯 A<sub>3</sub> 一攪拌立即褪色，如圖 8 所示。燒杯 A<sub>3</sub> 的反應如式[8]所示：

## 臺灣化學教育



註：這兩個反應在反應速率這個章節常被當成考題，化學教師會解釋因為在同樣條件的過錳酸鉀酸性溶液中，式[8]不需破壞化學鍵(Fe<sup>2+</sup>反應生成Fe<sup>3+</sup>)而式[2]需要破壞化學鍵(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>斷鍵生成CO<sub>2</sub>)，所以式[8]的反應速率較式[2]大，這樣教學並無不可，但若能讓學生「看到」式[8]的反應確實比式[2]的反應快，再來進行教學，成效立即分出高下。

- ii. 燒杯 A<sub>2</sub> 於加入硫酸亞錳粉末並攪拌後，溶液變成淡棕色，這項實驗結果可用以說明滴定過程中，一開始溶液的褪色比較慢，等到溶液中出現 Mn<sup>2+</sup>後，Mn<sup>2+</sup>將扮演催化劑的角色，讓反應速率變快，褪色的速率變快。這個特別的「自催化反應」(反應產物做為反應的催化劑)，可因這個示範實驗讓學生留下深刻的印象，當然，教學成效是非常好的。
- iii. 三個燒杯靜置一段時間後，全都呈現透明無色，一則可說明燒杯 A<sub>1</sub> 並非不發生反應，只是反應慢，燒杯 A<sub>2</sub> 則呼應本文前述：「滴定過程中，若滴加過錳酸鉀溶液的速率過快，則溶液會呈淡棕色，但最終會變成透明無色」，燒

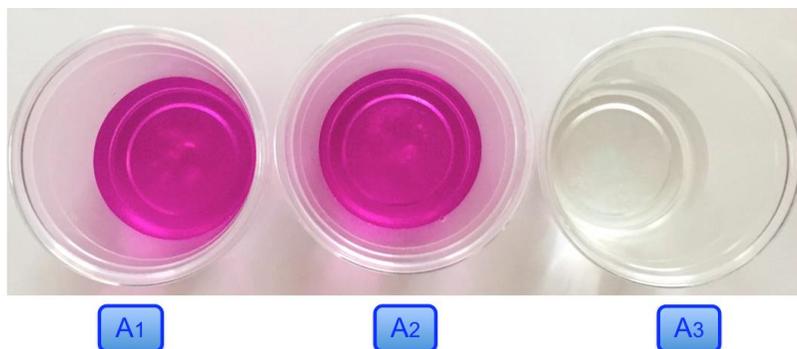


圖 8：燒杯 A<sub>3</sub> 已褪色

- (c) 回頭在燒杯 A<sub>2</sub> 中加入一小匙硫酸亞錳粉末，攪拌，觀察是否發生變化。燒杯 A<sub>2</sub> 攪拌後呈淡棕色，實驗結果如圖 9。燒杯 A<sub>3</sub> 的反應如式[9]所示：

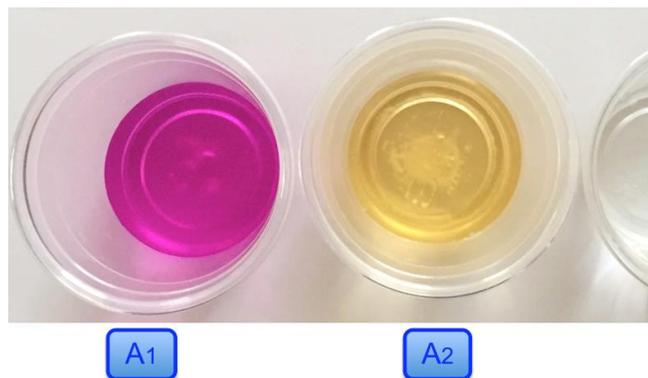
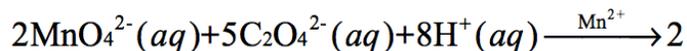


圖 9：燒杯 A<sub>2</sub> 呈淡棕色

## (d) 實驗說明

- i. 此示範實驗結果可用以說明過錳酸鉀溶液與硫酸亞鐵的反應速率遠大於過錳酸鉀溶液與草酸鈉的反應速率。以下為式[2]與式[8]並列：

## 臺灣化學教育

杯 A<sub>2</sub> 是將 Mn<sup>2+</sup> 加入 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> 中，當然會呈淡棕色，但終將反應成近乎無色的 Mn<sup>2+</sup>。此段示範，於完成添加硫酸亞鐵與硫酸亞錳之後，教師可繼續進行教學活動，但是在下課前，記得舉起燒杯 A<sub>1</sub> 讓學生看，此時燒杯 A<sub>1</sub> 內的溶液也呈透明無色了，教師向學生強調：過錳酸鉀溶液與草酸鈉還是會反應，只是比較慢。而且要仔細觀察燒杯 A<sub>1</sub> 的底部，可看到燒杯底部聚集反應生成的氣泡，教師可跟學生說明：這就是草酸根 (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 反應後生成的二氧化碳 (CO<sub>2</sub>)，再強調一次：教師又讓學生「看到」草酸根反應生成二氧化碳的事實，也由此證實草酸根確實需破壞化學鍵以生成二氧化碳。圖 10 左側圖可看到三個燒杯靜置後溶液都呈透明無色，為了拍照時能拍到無色的氣泡，特地在燒杯 A<sub>1</sub> 下方放一張黑色的圖畫紙。圖 10 右側圖標示為 A<sub>1</sub>'，則為燒杯 A<sub>1</sub> 褪色後以近照呈現，底部明顯看到生成氣泡。

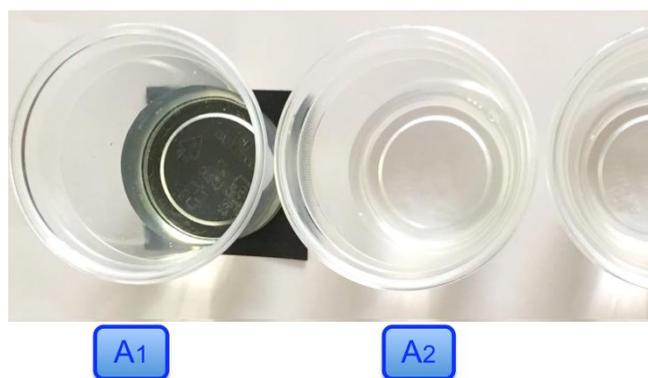


圖 10：過錳酸鉀溶液與草酸鈉溶液反應生

成二氧化碳

## ■ 結語

以上內容詳細說明氧化還原滴定\_過錳酸鉀法做實驗時常碰到的問題，同時提供本人在這個單元的教學設計，希望高中化學教師往後碰到實驗的問題時，能適切的回答學生，更希望高中化學教師能在課堂上適時的引進示範實驗，幫助學生從實際觀察來學習化學，以提升學生學習的興趣與動機。

## ■ 參考資料

1. 劉新錦、朱亞先、高飛編著，無機元素化學 (第二版，2010)，科學出版社。
2. J. A. Beran: Laboratory Manual for Principles of General Chemistry Sixth Edition, 1999, WILEY.
3. Lee R. Summerlin, James L. Ealy, Jr. : Chemical Demonstrations : A Sourcebook for Teachers, Volume 1, Second Edition, 1988, American Chemical Society.