

紫！白！棕？ 綠？ 鹵化鉛與雙氧水反應的探討

高中組化學科第三名

省立板橋高級中學

作者：賴怡潔、洪毅廷、林宏達、林興德

指導教師：黃啓淵

一、研究動機

在專題實驗中將 $KI_{(aq)}$ 與 $Pb(NO_3)_2_{(aq)}$ 反應產生的黃色 $PbI_2(s)$ ，偶然地加入雙氧水後，發現反應非常劇烈並產生紫色與白色氣體，這種奇妙現象引起我們的興趣。再者 $KBr_{(aq)}$ 、 $KCl_{(aq)}$ 與 $Pb(NO_3)_2_{(aq)}$ 反應產生 $PbBr_2(s)$ 、 $PbCl_2(s)$ 若加入雙氧水後，是否反應會產生紅棕色與黃綠色氣體呢？爲了揭開這些問題的謎底，於是我們著手設計並進行實驗加以探討。

二、研究目的

利用簡易方法分析鹵化鉛與雙氧水反應的產物，並歸納鹵化鉛與雙氧水反應的主要反應式。

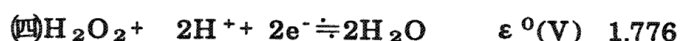
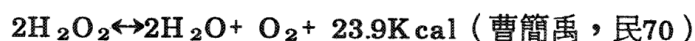
三、文獻初探

與 H_2O_2 相關性質的簡介：

(一)在 $25^\circ C$ 下 $H_2O_2 \leftrightarrow H^+ + OH_2^-$ 的 $K_d = 1 \times 10^{-12}$ ，因此 $1M H_2O_2$ 的 PH 值=6，若有一半解離時， PH 值=4（沉克恆，民74）。

(二) H_2O_2 可用爲氧化劑及還原劑，即可氧化氯化亞鐵爲氯化鐵，還可以還原重鉻酸鉀爲鉻酸鉀並產生氧氣，此種反常行爲實爲文獻中所爭論之緣由（鄭仁芳，民64）

(三)碘化鉀具有氧化還原之作用，故可使 H_2O_2 迅速分解；氯化鐵則可能與 H_2O_2 生成中間化合物——鐵酸(Ferric acid)故可使 H_2O_2 迅速分解。再者 H_2O_2 水溶液，常因二價之金屬離子，有機酵素，貴金屬之膠體溶液（無機催化劑）等存在，可分解成水及氧氣。



若一還原電位接近 $0.682 < \epsilon^0 < 1.776$ 這區域，就是一個可能的方式；而成對的

- (Br₂, Br⁻, ε⁰=1.07)能滿足這標準，可為補充反應的催化作用（余文卿，民72）。
- (五) H₂O₂添加鉛水溶膠的催化分解，在中性與酸性時的反應速率是與H₂O₂濃度一級反應進行的。鹼性時，其結果則幾乎接近零級反應（陳劉旺，民65）
- (六) 催化劑活性大小：PbO₂ > mossy Zn > MnO₂ (Billinger, 1932)。

四、研究過程

第一階段

【碘化鉛與雙氧水反應】

實驗1-1

1. 問題：(1) 找出可同時產生紫色和白色氣體的反應條件？

(2) 檢驗其產生氣體、液體、固體含有哪些成分？

2. 實驗設計：

控制變因：1M KI、Pb(NO₃)₂各10ml，1克PbI₂加蒸餾水10ml。

操作變因：H₂O₂濃度(2%、4%、8%、16%、32%)各10ml。

檢驗項目：

氣體	液體	固體
澱粉液呈藍色——碘	澱粉液呈藍色——I ₃ ⁻	澱粉液呈藍色——I ₂
氯化亞鈷試紙 呈粉紅色——水蒸氣	加1M Pb ⁺² 1ml呈黃色 PbI ₂ 沉澱——I ⁻	先萃取碘固體後再加 熱能產生碘蒸氣——PbI ₂
碘化鉀溶液 呈棕色——H ₂ O ₂	加1M I ⁻ 1ml呈黃色 PbI ₂ 沉澱——Pb ⁺²	顯微鏡觀察 灰黑色固體——Pb
助燃性——O ₂	反應前PbI ₂ 溶液pH值 反應後總溶液pH值	顯微鏡觀察 黃色固體——PbO 顯微鏡觀察 棕色固體——PbO ₂

3. 結果：由實驗得知PbI₂加入10mL H₂O₂濃度8% 以上，才會產生紫色與白色氣體。氣體產物含有：H₂O₂、O₂、I₂、H₂O，液體產物含有：I⁻、I₃⁻、Pb⁺²、[OH⁻] > [H⁺]，固體產物中含有：I₂、PbI₂、PbO、PbO₂。

實驗1-2

1. 問題：(1) Pb、PbO或PbO₂+H₂O₂是否均能產生白色氣體？

若能產生白色氣體，則產生氣體的反應條件及氣體含有哪些成分？

2. 實驗設計：

控制變因：Pb（顆粒）、PbO（粉末）、PbO₂（粉末）各取0.01mol的重量加

蒸餾水10ml。

操作變因： H_2O_2 濃度(2%、4%、8%、16%、32%)各10ml。

(1)Pb(晶體顆粒)的製造過程：

配製2M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 30ml，取鋅片若干克放入 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液中靜置待晶體顆粒長出，用蒸餾清洗晶體顆粒。

(2)檢驗氣體項目：

氯化亞鈷試紙 碘化鉀溶液 助燃性—— O_2

呈粉紅色——水蒸氣 呈棕色—— H_2O_2

3. 結果：由實驗得知Pb、PbO或 PbO_2 10mL H_2O_2 濃度8%以上，才會產生白色氣體。其氣體含有： H_2O_2 、 O_2 、 H_2O 。

實驗1-3

1. 問題：Pb、PbO、 PbO_2 對 H_2O_2 溶液反應具有催化性質嗎？

2. 實驗設計：

控制變因：Pb(晶體顆粒)、PbO(粉末)、 PbO_2 (粉末) MnO_2 (對照組)各0.01ml的重量，加蒸餾水10ml。 H_2O_2 濃度16%)20ml。溫度=24.5°C

操作變因：重覆實驗十次。

操作方法：利用排水法測產生氣體體積700mL的時間(秒)與產生氣體的總體積(mL)。

3. 結果：由實驗1-3 MnO_2 (對照組)得知Pb、PbO、 PbO_2 對 H_2O_2 溶液反應具有催化的現象。

實驗1-4

1. 問題：在 $\text{PbI}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ 反應中，若 H_2O_2 濃度愈大，則 H_2O_2 當還原劑量的變化如何？

2. 實驗步聚：

控制變因： PbI_2 、 MnO_2 (粉末)各0.1mol的重量各加蒸餾水10ml。室溫=23.5°C。

操縱變因： H_2O_2 濃度(2%、4%、8%、16%)各10ml。

操作方法：利用磁攪拌器充分使粉末與 H_2O_2 接觸，用排水集氣法收集氧氣測其體積。重新操作實驗三次求平均值。

3. 結果：

表1. H₂O₂當還原劑量的變化

結果 檢驗項目	H ₂ O ₂ 濃度			
	2%	4%	8%	16%
A: H ₂ O ₂ +PbI ₂ 產生氣體的總體積(ml)	78	140	242	462
B: H ₂ O ₂ +MnO ₂ 產生氣體的總體積(ml)(標準組)	103	195	377	765
A	78	140	242	462
B	103	195	377	765

由實驗1-4得知PbI₂+ H₂O₂反應中，在H₂O₂濃度變大時，與MnO₂（標準組）比較時產生氧的量愈少了，亦即是則H₂O₂當還原劑的量愈少。

實驗1-5

1. 問題：如何用化學方法確認PbI₂+H₂O₂反應後固體成分含有PbI₂、PbO、PbO₂？

2. 實驗設計：

控制變因：取剩餘固體莫耳數=PbO=PbO₂。各加蒸餾水10ml。室溫=25.5°C。

操縱變因：H₂O₂濃度8%、16% 各20ml。

裝置：

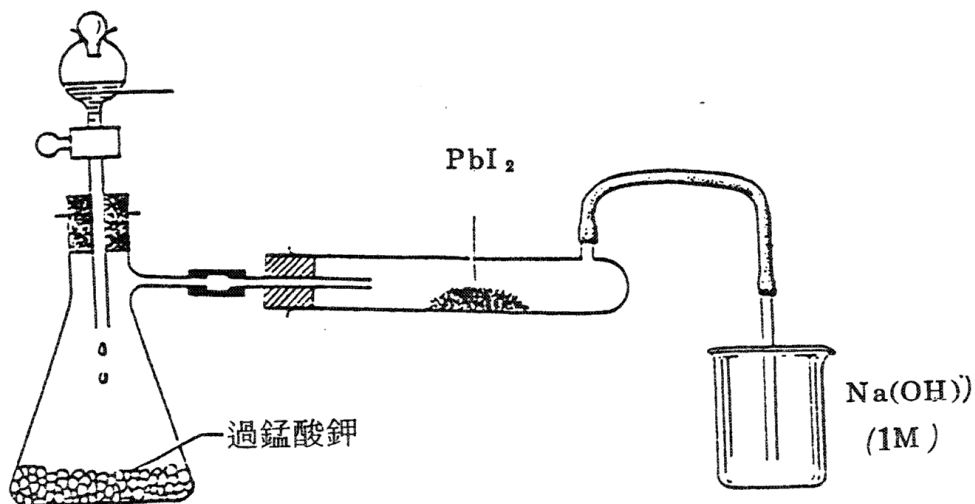


圖1. 氯氣通過PbI₂固體粉末

操作方法：

- (一) 取10克 PbI_2 加蒸餾水10ml，再加入 H_2O_2 濃度(16%)30ml。反應後取固體小心烘乾。
- (二) 裝置如上圖，通氯氣入試管充分與固體混合物接觸。
- (三) 再將固體混合物放入燒杯中加20ml蒸餾水加熱至80~90°C左右，過濾、清洗烘乾稱重量。
- (四) 測知(三)上述剩餘固體重量後，算出同莫耳數 PbO 、 PbO_2 。分別測pH值變化，產生氧氣的反應速率（方法同前）。重新操作實驗三次求平均值。

3. 結果：

表2. 比較剩餘固體、 PbO 、 PbO_2 的pH值變化

結 果 H_2O_2 濃度	檢驗項目	剩餘固體			PbO			PbO_2		
		反應前 PH 值	反應後 PH 值	PH 值 變 化 量	反應前 PH 值	反應後 PH 值	PH 值 變 化 量	反應前 PH 值	反應後 PH 值	PH 值 變 化 量
8 %		7.4	11.4	4.0	7.4	11.5	4.1	7.6	11.3	3.7
16 %		7.4	12.2	4.8	7.4	12.5	5.1	7.6	12.1	4.5

表3. 比較剩餘固體、 PbO 、 PbO_2 產生氧氣的反應速率

結 果 H_2O_2 濃度	檢驗項目	剩餘固體 產生氣體 體積700ml 的時間(秒)	PbO 產生氣 體積700ml 的時間(秒)	PbO_2 產生氣 體積700ml 的時間(秒)
		8 %	125	135
16 %		71	85	55

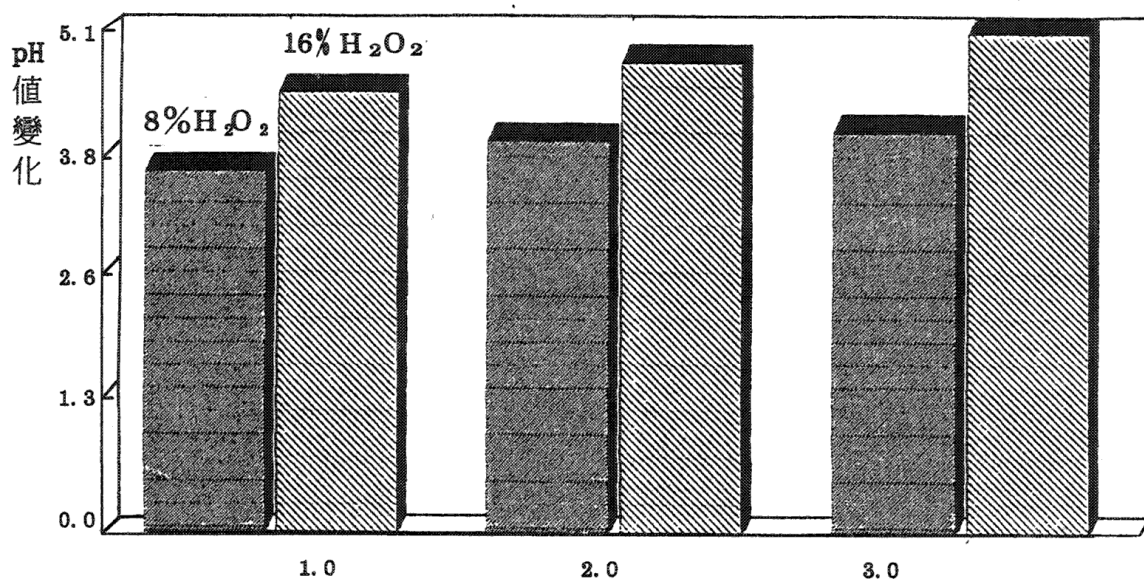


圖2.比較剩餘固體、PbO、PbO₂的pH值變化

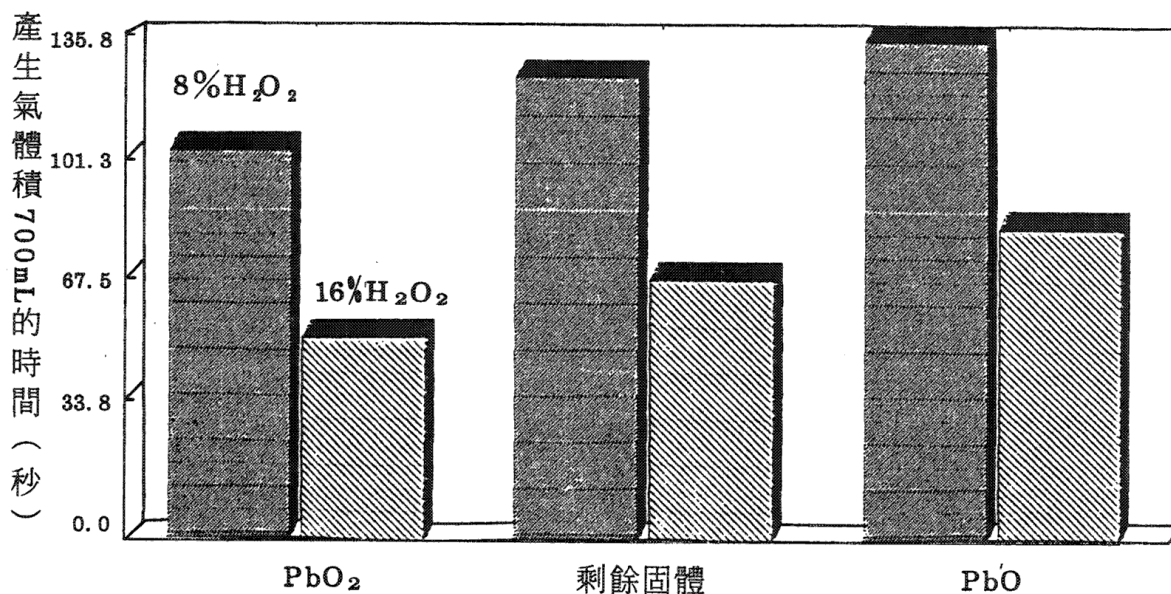


圖3.比較剩餘固體、PbO、PbO₂產生氧氣的反應速率

由實驗1-5得知PbI₂加入10mL H₂O₂濃度8% 以上，產生固體產物中確認含有PbO、PbO₂。

第二階段

【溴化鉛與雙氧水反應】（略）

第二階段結果：

1. 由實驗2-1、2-2得知PbBr₂在pH值=8.5下10mL H₂O₂濃度16% 以上，才會產生

白色氣體而已。氣體產物含有： H_2O_2 、 O_2 、 H_2O ，液體產物含有： Br^- 、 Pb^{+2} 、 $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ ，固體產物含有： PbBr_2 、 PbO 、 PbO_2 。

2. 由實驗2-3得知 $\text{PbBr}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ 反應在pH值=8.5下，當 H_2O_2 濃度變大時，與 MnO_2 （標準組）比較時產生氧的量愈少了，亦即是則 H_2O_2 當還原劑的量愈少。

第三階段

【氯化鉛與雙氧水反應】（略）

第三階段結果：

1. 由實驗3-1、3-2得知 PbCl_2 在pH值=8.5下10mL H_2O_2 濃度16%以上，才會產生白色氣體而已。氣體產物含有： H_2O_2 、 O_2 、 H_2O ，液體產物含有： Cl^- 、 Pb^{+2} 、 $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ ，固體產物含有： PbCl_2 、 PbO 、 PbO_2 。
2. 由實驗3-3得知 $\text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ 反應中，在pH值=8.5下，當 H_2O_2 濃度變大時，與 MnO_2 （標準組）比較時產生氧的量愈少了，亦即是則 H_2O_2 當還原劑的量愈少。

五、綜合討論

- (一)在實驗1-1記錄中 $\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2$ 反應後無紫色、白色氣體產生，而文獻資料所敘述的是它們反應會產生氧氣， KI 有催化功能。因此我們重新另一補充實驗發現：若 H_2O_2 濃度固定下， KI 濃度增大時，雖然反應速率增大，但所收集氧的量就減少了，在此我們推理認為在 $\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2$ 反應中， H_2O_2 先當氧化劑氧化一部分 KI 生成 I_2 ，再接著 $\text{I} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{I}_3$ （棕色）完成，在這種條件下剩下的 H_2O_2 才被催化而產生較少的氧氣。
- (二) $\text{I} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{I}_3$ 液體呈棕色，而且平衡方程式中有 I_2 ，我們預測若加熱在此液體後， I_2 應該可以氣化。於是我們先取 I_2 放入100ml蒸餾水中加熱，觀察溫度幾 $^\circ\text{C}$ 時，可以看到碘蒸氣，結果在 85°C 時就可以察覺到碘氣化了。同樣的操作 $\text{I} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{I}_3$ 液體，結果在 99°C 左右還未看到碘氣化的現象，這結果說明氣化的碘是反應產生時生成固體的碘，不是 $\text{I} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{I}_3$ 中的碘。
- (三)在實驗1-2中 Pb （顆粒）製造的目是希望 PbO （粉末）、 PbO_2 （粉末）等與 H_2O_2 反應時接觸面積要相等的理由。
- (四)在實驗1-3中 Pb （顆粒）、 PbO （粉末）、 PbO_2 （粉末）產生氧氣量、反應速率、外觀變化等項目幾乎不改變（除 Pb 顆粒第一次反應例外）。因此，推論 Pb 、 PbO 、 PbO_2 對 H_2O_2 溶液反應具有類似催化劑的性質。而欲解釋這 Pb （顆粒）第一次反應例外的情況，可同如上述 $\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2$ 反應所解釋的理由來說明，亦就是這種置換法所得金屬 Pb （顆粒）活性比鉛片活潑多了，所以 Pb （顆粒）在這反應中先與 H_2O_2 反應生成 PbO （黃色）後， PbO （黃色）才能催化 H_2O_2

而產生氧氣。

(v) 在文獻資料中 PbO_2 對 H_2O_2 是扮演催化劑的角色。可是它又是過氧化物，它本身較不穩定，加熱可能會分解出氧氣，生成黃色的一氧化鉛。但本實驗發現 PbO_2 對 H_2O_2 溶液反應所產生的氧氣量和 MnO_2 對 H_2O_2 溶液反應所產生的氧氣相差不多（有實驗誤差存在），而且 H_2O_2 溶液反應產生的熱並不足以使 PbO_2 本身分解。

(vi) 在實驗1-4在 0.1mol PbI_2 （量大）下， H_2O_2 濃度愈大時，則 H_2O_2 當還原劑的量就會比當氧化劑的量少，所產生氧的量自然就比標準組（ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{MnO}_2$ ）低了。若 PbI_2 在少量下，則 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{MnO}_2$ 產生氣體的總體積（ml）減去 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{PbI}_2$ 產生氣體的總體積（ml）的值，就可能與 H_2O_2 濃度變化較無明顯的關係了。

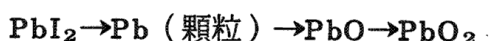
(vii) 在實驗1-2利用顯微鏡觀察初步認為 $\text{PbI}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ 反應中產生固體成分中有 PbO 、 PbO_2 存在。我們考慮的是 $\text{PbI}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ 反應中產生固體成分含有 PbI_2 、 PbO 、 PbO_2 時同時加熱， PbI_2 分解出碘和鉛的氧化物，那麼接下來要如何說明 $\text{PbI}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ 反應中產生固體成分確定還含有 PbO 、 PbO_2 呢？所以放棄直接加熱的法，於是設計實驗1-5利用通氯氣入固體混合物的實驗。

(viii) 在文獻資料中 PbO 及 PbO_2 混合時沒有較簡易的方法分離它們，於是實驗1-5中就利用剩餘固體重量後，算出同莫耳數 PbO 、 PbO_2 。分別測pH值變化，產生氧氣的反應速率等資料來間接證明 $\text{PbI}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ 反應中產生固體成分含有 PbO 、 PbO_2 。

(ix) 將碘化鉛加入雙氧水反應後會產生紫色與白色氣體的現象，目前我們在文獻資料中尚未找到有關的資料。而在實驗手冊（三）上碘的製備是利用碘化鈉加二氧化錳及硫酸以產生碘，因須使用濃硫酸，增加實驗危險性。若採用本實驗碘化鉛加入的雙氧水，僅須控制雙氧水的濃度，就可以製造氧氣及固體的碘。

(x) 由實驗推理鹵化鉛與雙氧水反應中，鹼性溶液影響鉛的氧化物（ PbO 、 PbO_2 ）的產生，進而影響整個反應的發生。因此產生 PbO 、 PbO_2 的可能途徑有：

第一種可能途徑：



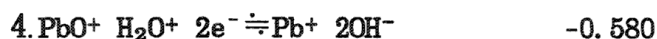
若由氧化還原電位表上的資料來解釋實驗歸納的事實，但這種可能途徑似乎無法找到合理的氧化還原電位反應來詮釋它們，如下列所示：

由 25°C 時，水溶液的標準還原電位

酸溶液	$\varepsilon^\circ (\text{V})$
1. $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1. 776
2. $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0. 682



鹼溶液



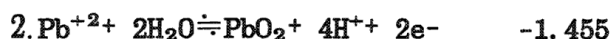
第二種可能途徑：



若由氧化還原電位表上的資料來解釋實驗歸納的事實，這種可能途徑似乎可以找到較合理的氧化還原電位反應來詮釋它們，如下列所示：

酸溶液

ϵ^0 (V)



(\pm) $\text{PbI}_2(\text{s})$ 加入雙氧水反應後的產物很複雜，若利用本實驗簡易方法分析碘化鉛與雙氧水反應的產物後，對於產生紫色與白色氣體的現象，應該可以合理的解釋它們了（放熱反應造成局部突沸將水氣、 H_2O_2 、固體碘帶出）。再者 $\text{PbBr}_2(\text{s})$ 、 $\text{PbCl}_2(\text{s})$ 加入雙氧水後，反應不會產生紅棕色與黃綠色氣體，這個問題尚待研究。而歸納鹵化鉛主要反應方程式，嚴格而言，前面所有實驗只能算是簡易定性、定量的實驗，若要直接證明鹵化鉛加 H_2O_2 反應中產生固體成分含有 PbO 、 PbO_2 或者要確認 Pb （晶體顆粒）、 PbO 是催化劑催化 H_2O_2 而產生氧氣，應必需借助更精密的儀器、設備與實驗設計來偵測它。

六、結 論

本研究發現鹵化鉛 + H_2O_2 反應中包含有氧化還原、催化等現象的等混合，經簡易方法分析產物，並歸納主要反應方程式如下：

1. 碘化鉛與雙氧水反應的產物

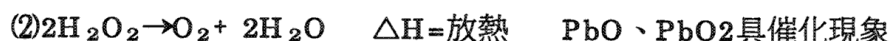
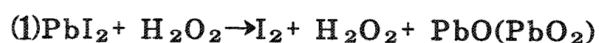
氣體有： H_2O_2 、 O_2 、 I_2 、 H_2O 。

液體有： I^- 、 I_3^- 、 Pb^{+2} 、 $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ 。

固體有： I_2 、 PbO 、 PbO_2 。

$\Delta H = \text{放熱}$

碘化鉛與雙氧水反應的主要反應方程式



2. 溴化鉛與雙氧水反應的產物

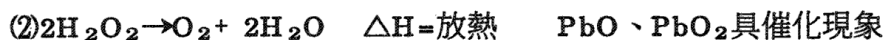
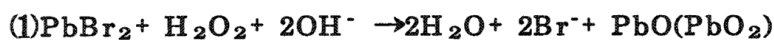
氣體有： H_2O_2 、 O_2 、 H_2O 。

液體有： Br^- 、 $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ 。

固體有： PbO 、 PbO_2 。

$\Delta H = \text{放熱}$

溴化鉛與雙氧水反應的主要反應方程式



3. 氯化鉛與雙氧水反應的產物

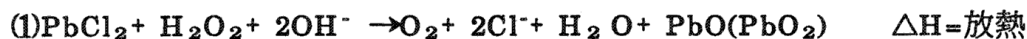
氣體有： H_2O_2 、 O_2 、 H_2O 。

液體有： Cl^- 、 Pb^{+2} 、 $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ 。

固體有： PbO 、 PbO_2 。

$\Delta H = \text{放熱}$

氯化鉛與雙氧水反應的主要反應方程式



七、參考資料

1. 高中化學課本(二)(三) (民81)：國立編譯館。
2. 高中化學教師示範實驗 (民80)：國立臺灣師範大學化學研究所。
3. 邱翼聰 譯 (民78)：定性分析 合記圖書出版社。
4. 第28、31屆全國科展優勝作品專輯 (民77、民80)：國立科教館。
5. Skoog and West (1980)分析化學：歐亞出版社
6. 沈克恆 (民74)：大學化學題解，P.120-160，科技圖書股份有限公司。
7. 鄭仁芳 (民64)：定性分析化學理論與實驗，P.99-105，中國書局印行。
8. 曹簡禹 (民70)：物理化學實驗學，P.279-287，正中書局印行。
9. 余文卿 (民72)：化學反應如何發生，P.58-68，復漢出版社印行。
10. 陳劉旺 (民65)：圖解物理化學實驗法，P.176-189，高立圖書有限公司印行。
11. Billinger.R.D.,(1932). Heterogeneous catalysis:J.Chem.Educ.,9,144。

評語

本作品研究氯化鉛、溴化鉛及碘化鉛和雙氧水的反應觀察氣體與剩餘固體並了解其性質，考慮周詳。但惜對原理的認識不夠，而有誤解，在測量上亦考慮誤差，經評定給予第三名。