

作品名稱： 柳橙汁變可樂 —— 二鉻酸鉀與雙氧水反應系統之探討

高中組 化學科 第貳名

縣市：台北市

作者： 陳家耀、翁子軒

校名：建國高級中學

指導教師： 曹淇峰

關鍵詞：二鉻酸鉀、過氧化氫、雙氧水、勻相催化



柳橙汁變可樂 —— 二鉻酸鉀與雙氧水反應系統之探討

一、研究動機：

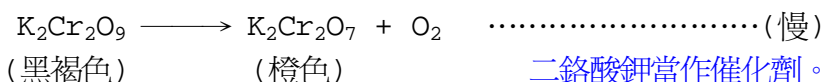
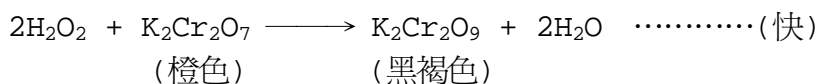
雙氧水和二鉻酸鉀是高中課程中常見的氧化劑，那麼兩者混合後，究竟是誰氧化誰呢？這個問題引起了我們的興趣，於是著手進行一連串的研究。

二、研究目的：

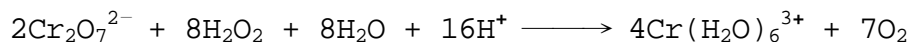
- (一) 研究各條件下二鉻酸鉀與雙氧水的反應(以下簡稱本反應)之變化。
- (二) 簡易檢測雙氧水濃度方法之開發及應用。

三、文獻探討：

- (一) 在科學教育月刊 219 期，《柳橙汁變可樂，可樂變柳橙汁》¹中提到雙氧水與二鉻酸鉀的反應式為：

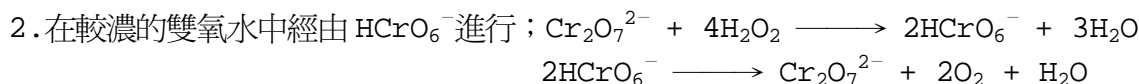
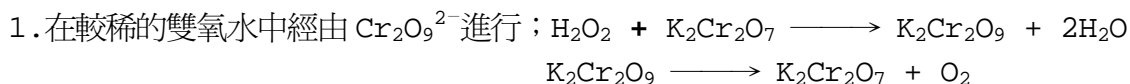


- (二) 文獻²指出 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在酸性溶液中與 H_2O_2 的反應方程式為：



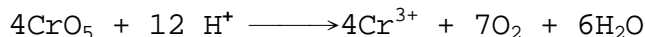
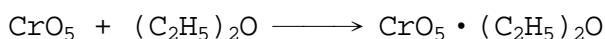
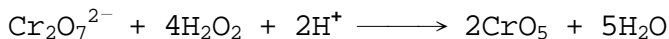
在此過程中， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 被 H_2O_2 還原成 Cr^{3+} ，當氧化劑用。

- (三) 文獻³認為此反應藉由 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 催化：



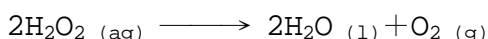
3. 中間濃度的雙氧水可能上述兩種機制同時發生。二鉻酸鉀當作催化劑。

- (四) 文獻⁴試著於 H_2O_2 溶液中加入少量稀硫酸，再加入一些乙醚，然後加入少量 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 溶液，搖盪後乙醚層中出現深藍色的 $\text{CrO}_5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 反應式為：



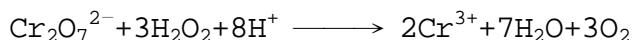
- (五) 過氧化氫與鉻化合物的化學性質⁵：

1. 過氧化氫的一些性質：



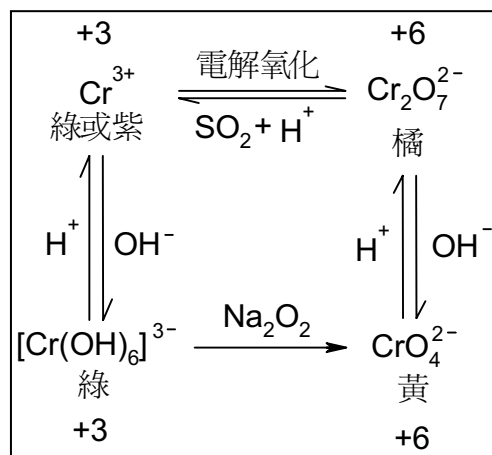
$$\Delta E^\circ = +1.094\text{V}$$

2. 六價鉻離子的標準還原電位：



$$\Delta E^\circ = +0.65 \text{ V}$$

3. 鉻的常見價離子及其化合物的性質：(見右圖)



四、藥品及器材：

藥品： $K_2Cr_2O_7$ 、 $KMnO_4$ 、 $FeSO_4$ 、 H_2O_2 (35%)、 HCl 、 $HClO_4$ 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 $NaOH$ 、乙醚

器材：量瓶、燒杯、滴管、吸量管、秤量紙、濾紙、磁攪拌器、滴定管、錐形瓶、試管、電子秤 (精確度 0.001g)、UV 儀 (Spectronic® Genesy G Spectrophotometer, Milton Roy)

五、研究過程：

(一) 定性觀察記錄：

以 5.5M 雙氧水、0.05M 二鉻酸鉀在 $pH=1$ 之環境下反應為例，將 11M 雙氧水 10mL、0.2M 二鉻酸鉀 5mL、0.4N 之酸 5mL 混合均勻後立即計時進行觀察。因此在本實驗記錄中所示濃度皆為混合後之濃度。

(二) 反應後二鉻酸鉀剩餘濃度之滴定 (反滴定)：

取反應後 5 mL 之溶液，加入適量鹽酸及 0.3 M 硫酸亞鐵溶液 7 mL 和數滴二苯胺磺酸指示劑，以 0.02 M 二鉻酸鉀標準液滴定剩餘亞鐵離子的量換算出原先反應後的二鉻酸鉀的剩餘濃度。

(三) 本反應之動力學研究：

1. 反應級數之測定：

將 0.1M 之二鉻酸鉀預先置入圖中之錐形瓶中，待加入雙氧水後，立即塞緊並計時。當雙氧水為高濃度時，所加入之二鉻酸鉀與雙氧水均為 1mL；當雙氧水為低濃度時，所加入之二鉻酸鉀與雙氧水則均為 2mL。由於反應會產生氧氣，因此滴定管中之肥皂泡膜會上升。每隔十秒鐘記錄其所在位置，經分析後求出雙氧水的反應級數。

2. 中間產物之定性觀察

以 5.5M 雙氧水、0.05M 二鉻酸鉀在 $pH=1$ 之環境下反應為例，在試管中依序加入 11M 雙氧水 1mL，0.4N 硫酸 0.5mL，乙醚 2mL，二鉻酸鉀 0.5mL 搖晃均勻，觀察並記錄乙醚層和水層的變化。餘類推。

(四) 紫外光—可見光 (UV-VIS) 吸收光譜的測量：

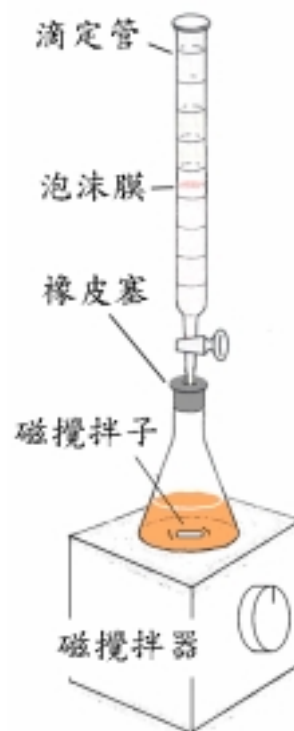
以 0.55M 雙氧水、0.0005M 二鉻酸鉀在 $pH=1$ 之環境下反應為例，將 1.1M 雙氧水 10mL、0.002M 二鉻酸鉀 5mL、0.4N 之酸 5mL 混合均勻後，立即倒適量入光徑 1cm 之石英管中，置入 UV 儀中進行分析，吸收光譜測定需時為 1 分鐘。餘類推。

(五) 過氧化氫濃度檢測試紙之製作：

以製作鹼性試紙為例，將 0.2M 二鉻酸鉀 50mL、0.4N 之氫氧化鈉 50mL 混合後，將濾紙浸泡其中，取出自然風乾後即得。餘類推。

(六) 以市售漂白水評估檢測試紙之效果：

使用已知濃度雙氧水，滴於檢測試紙上反應 10 秒所呈現之顏色標定並製作色卡，以檢測試紙測試新購之各品牌漂白水中所含過氧化氫之濃度並與過錳酸鉀溶液滴定測出的實際濃度比較。



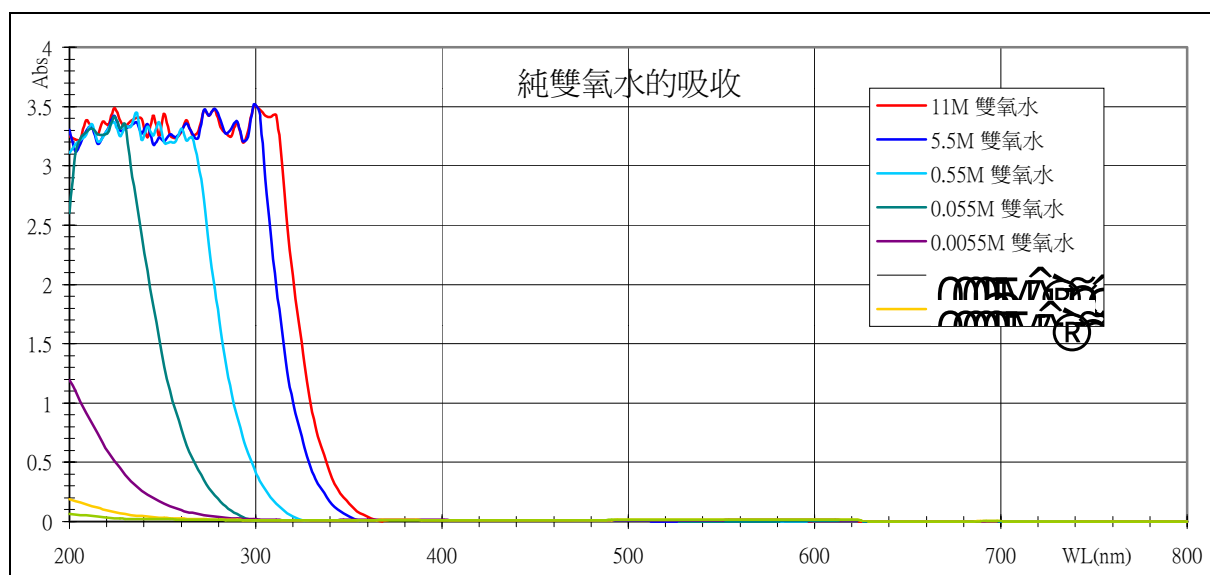
六、實驗過程與討論：

第一部份：本反應熱力學與動力學之研究

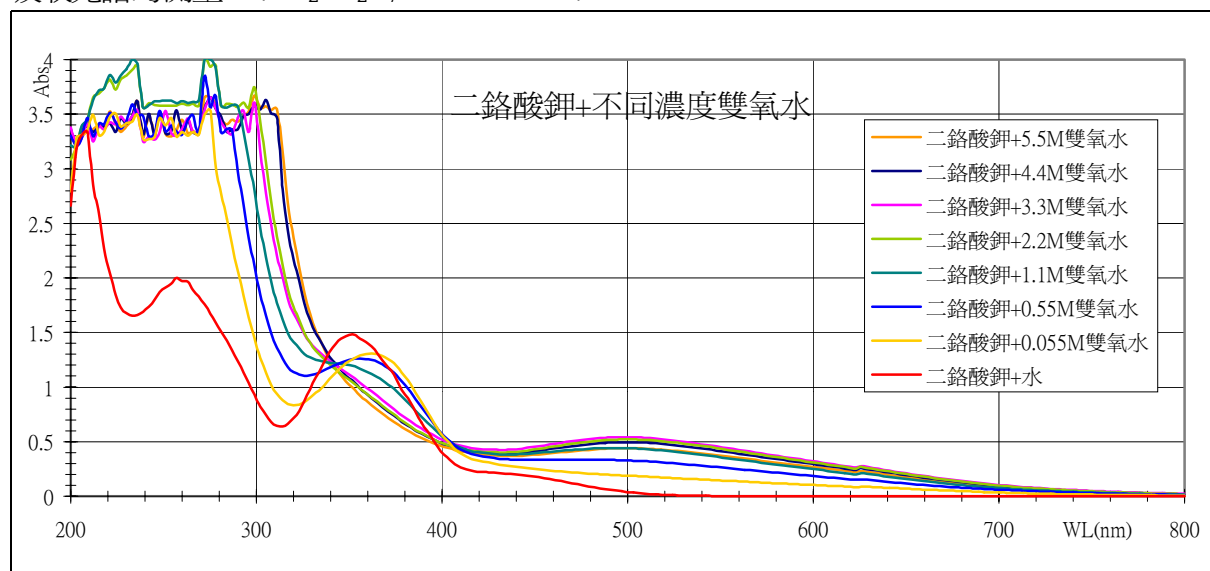
(一)釐清二鉻酸鉀與雙氧水的反應是催化或氧化

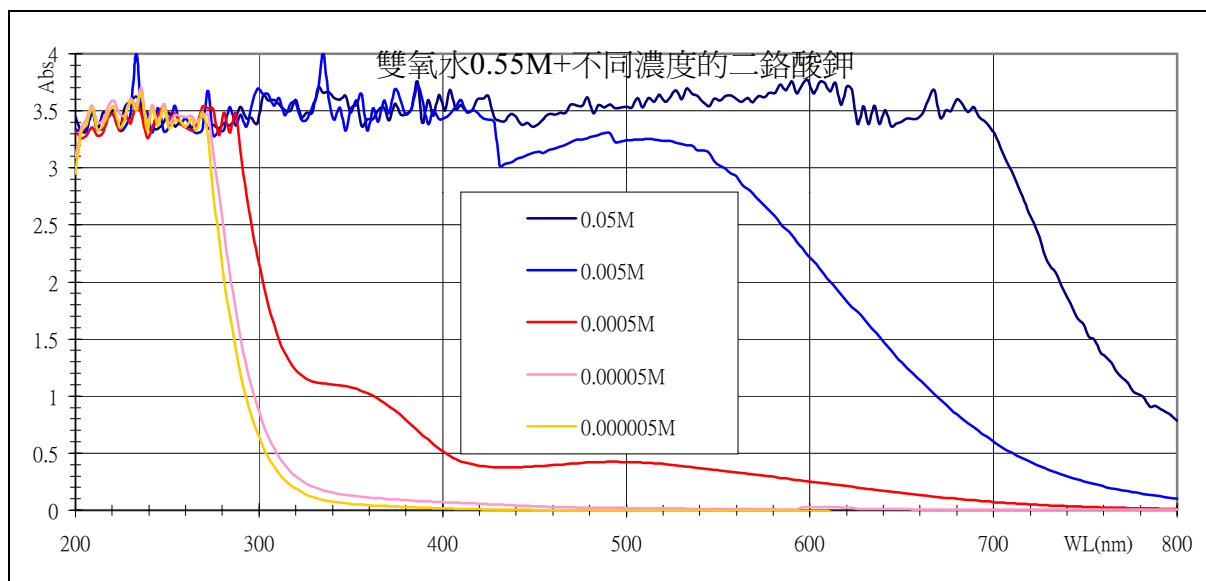
[K ₂ Cr ₂ O ₇] \ [H ₂ O ₂]	5.5M	0.55M
0.05 M	未反應時為橙色。 10 秒 溶液呈黑色，開始冒泡冒煙。 44 秒 突然猛烈冒泡，持續約 5 秒，即迅速經由褐色變回橙色。 53 秒 平靜下來，完全變回橙色。	未反應時為橙色。 10 秒 溶液呈黑色，冒泡呈小而慢。 20 分 變回橙色。
0.01 M	未反應時為鉻黃色。 55 秒 開始冒小泡泡。 6 分 45 秒 冒泡達到最猛烈，並開始經由褐色變回橙色。 8 分 20 秒 變回原色。	未反應時為鉻黃色。 10 秒 黑色，冒泡。 約 1 小時後為橙褐色，未能變回鉻黃色。

將 5.5M 雙氧水與二鉻酸鉀反應之中間產物(黑色物質)加入 0.55 M 的雙氧水中，雙氧水分解時間明顯由 20 分鐘減少至 2 分鐘內，顯示此中間產物能更有效的催化雙氧水。

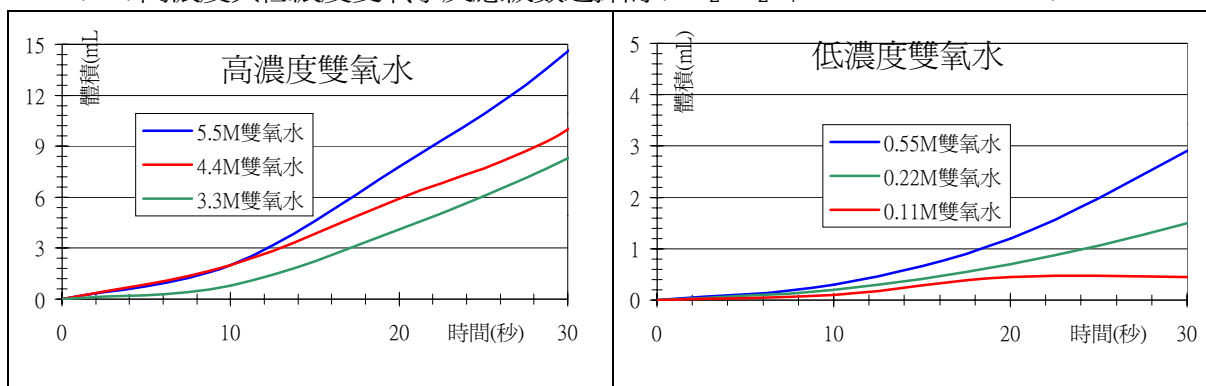


吸收光譜的測量：([K₂Cr₂O₇]=5×10⁻⁴ M)





(二) 高濃度與低濃度雙氧水反應級數之探討 ($[K_2Cr_2O_7] = 5 \times 10^{-4} M$)



討論：

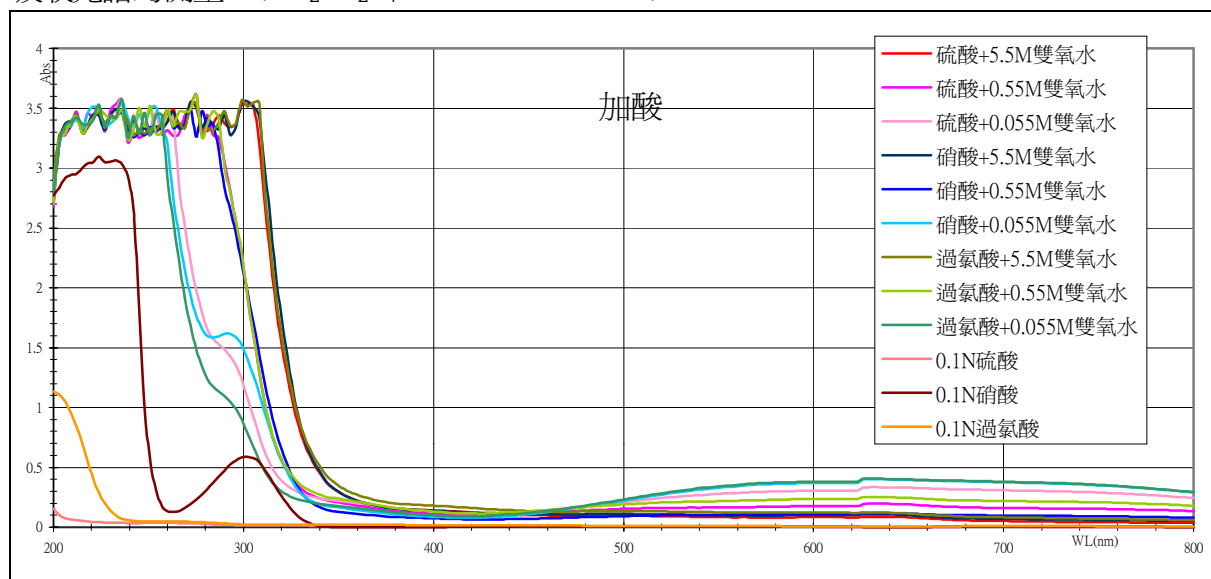
1. 高濃度與低濃度的雙氧水被二鉻酸鉀催化，分別藉由不同的反應過程進行。其界線約在 2.2M~1.1M 之間。
2. 高濃度之雙氧水與二鉻酸鉀反應時，雙氧水的反應級數約為 1.25；低濃度時則約為 0.61。
3. 高濃度雙氧水與二鉻酸鉀反應之中間產物(黑色物質)，能更有效的催化雙氧水。

第二部分：酸鹼度不同對本反應系統會產生何種影響？

(一) 酸的種類：($[K_2Cr_2O_7] = 0.05M$)

	$[H_2O_2] = 5.5M$	$[H_2O_2] = 0.55M$
硫酸	未反應時為橙色。 10 秒 溶液呈黑色，開始冒泡冒煙。 1 分 30 秒 冒泡達最猛烈，並經由黑色變成深綠褐色。 5 分 平靜下來，溶液呈深綠褐色。	未反應時為橙色。 10 秒 黑色，大量氣泡冒出。 20 分 呈綠褐色且無氣泡冒出。
硝酸	未反應時為橙色。 10 秒 溶液呈黑色，開始冒泡冒煙。 1 分 28 秒 冒泡達最猛烈，並經由黑色變成深綠褐色。 5 分 平靜下來，溶液呈深綠褐色。	未反應時為橙色。 10 秒 黑色，大量氣泡冒出。 20 分 呈綠褐色且無氣泡冒出。
過氧酸	未反應時為橙色。 10 秒 溶液呈黑色，開始冒泡冒煙。 1 分 17 秒 冒泡達最猛烈，並經由黑色變成深綠褐色。 5 分 平靜下來，溶液呈深綠褐色。	未反應時為橙色。 10 秒 黑色，大量氣泡冒出。 20 分 呈綠褐色且無氣泡冒出。

吸收光譜的測量：([K₂Cr₂O₇] = 5 × 10⁻⁴ M)



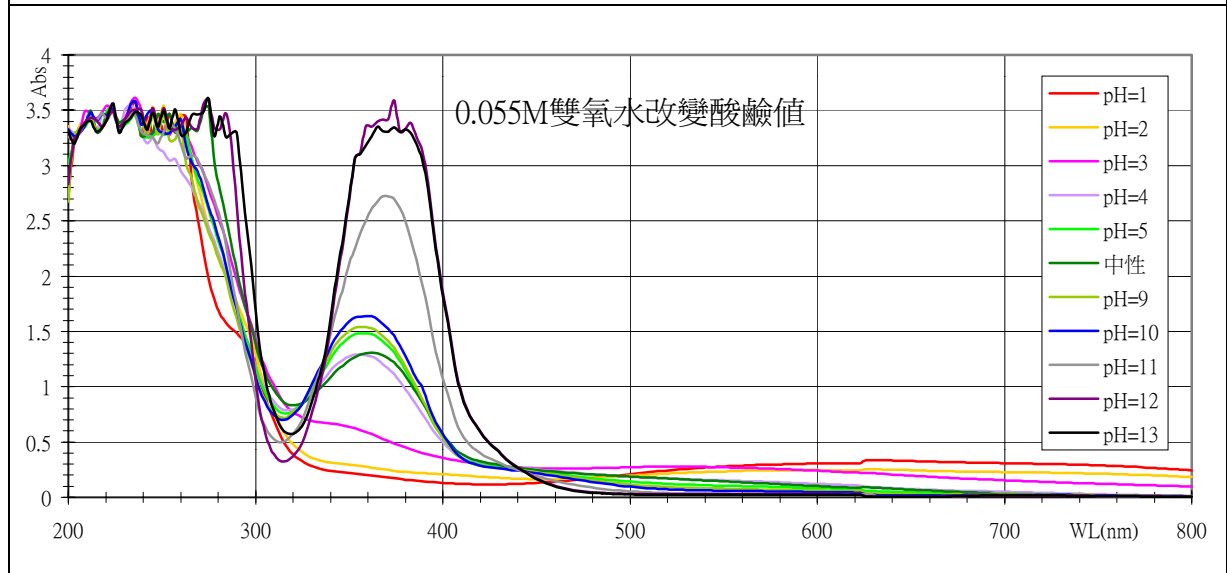
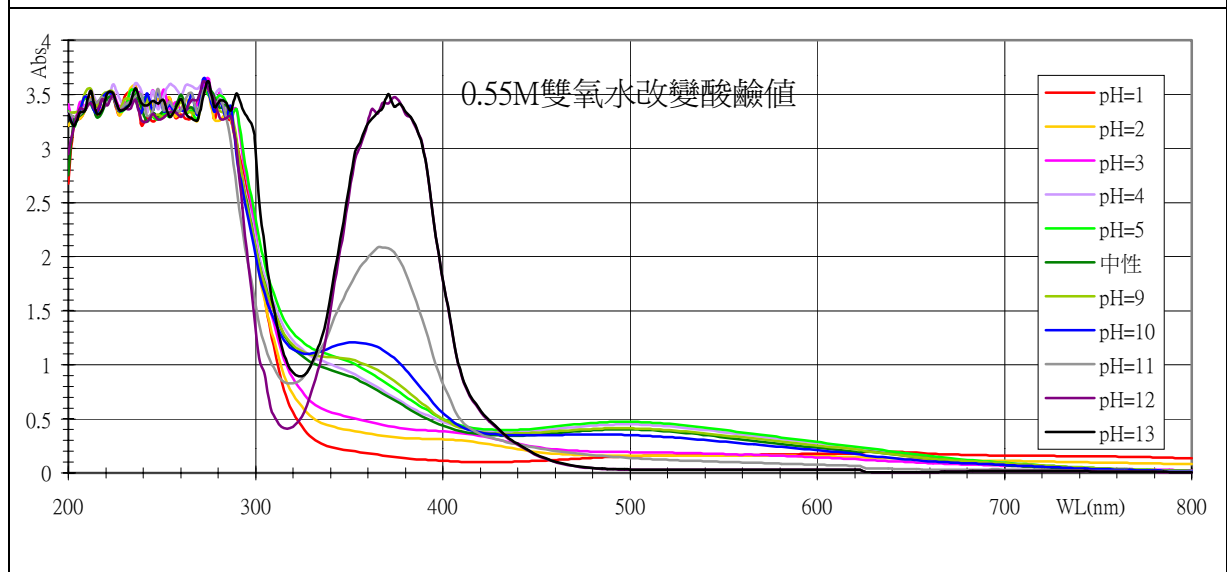
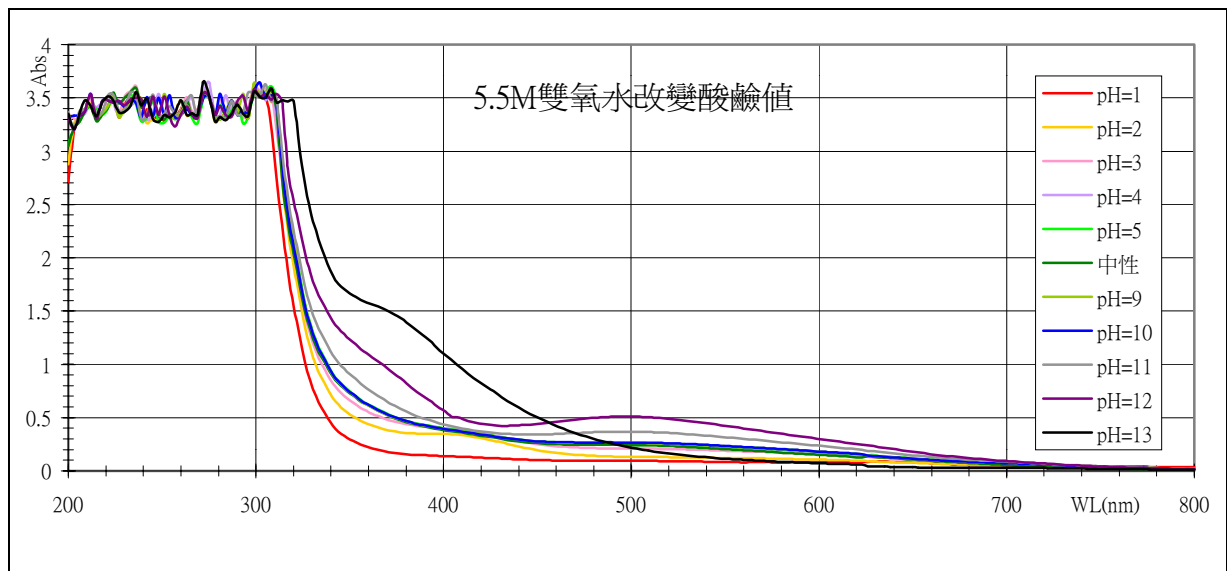
(二)pH 值的變化：([K₂Cr₂O₇] = 0.05M)

反應後二鉻酸鉀剩餘濃度之滴定：

酸鹼度 \ [H ₂ O ₂]		5.5 M	0.55 M	0.055 M
		換算成反應後的二鉻酸鉀的剩餘濃度(M)		
酸性(pH = 1)	平均值	0.0355	0.0343	0.0350
中性	平均值	0.0543	0.0473	0.0488
鹼性(pH = 13)	平均值	0.0546	0.0527	0.0525

中間產物的觀察：

	[H ₂ O ₂] = 5.5M		[H ₂ O ₂] = 0.55M	
	乙醚層	水層	乙醚層	水層
酸性 pH=1	20 秒 淺藍色且冒泡 2 分 10 秒 灰紫色，大量氣泡 冒出。(乙醚沸騰) 3 分 30 秒 淺藍紫色	20 秒 黑藍色 2 分 10 秒 黑轉褐色，大 量氣泡冒出。 3 分 30 秒 綠褐色	20 秒 深藍 色且冒泡 5 分 深藍色	20 秒 黑色 5 分 綠褐色
中性 不加 酸鹼	20 秒 無色 1 分 10 秒 無色，大量氣泡冒 出。(乙醚沸騰) 2 分 無色	20 秒 深紅紫色 1 分 10 秒 褐色，大量氣 泡冒出。 2 分 深橙色	20 秒 無色 5 分 無色	20 秒 黑色 5 分 深橙色
鹼性 pH=13	20 秒 無色 1 分 10 秒 無色，大量氣泡冒 出。(乙醚沸騰) 2 分 無色	20 秒 深紫色 1 分 10 秒 褐色，大量氣 泡冒出。 2 分 深橙色	20 秒 無色 5 分 無色	20 秒 黑色 5 分 深橙色



討論：

1. 本反應不受到所加入的酸的種類而影響。在強酸性 ($\text{pH} < 2$) 時，反應最初，二鉻酸鉀均具催化作用，待雙氧水分解至某一程度時，二鉻酸鉀當氧化劑，生成綠色的 Cr^{3+} 。
2. 在酸性時，反應之中間產物及最終產物均與中性和鹼性時不同。
3. 在中性與鹼性時，仍有相當多的鉻(VI)化合物，二鉻酸鉀主要是催化劑。且高濃度與低濃度雙氧水之反應過程也不同。

第三部份：二鉻酸鉀與雙氧水反應系統之應用

過氧化氫濃度檢測試紙的開發與評估：

10 ⁻¹ M 二鉻酸鉀溶液製成的標準色卡								
10 M	7.5 M	5 M	2.5 M	1 M	0.75 M	0.5 M	0.25 M	0.1 M

pH = 13, 10 ⁻¹ M 二鉻酸鉀溶液製成的標準色卡								
10 M	7.5 M	5 M	2.5 M	1 M	0.75 M	0.5 M	0.25 M	0.1 M

市售漂白水對檢測試紙效果之評估：

品牌	試紙	試驗		
		原濃度	稀釋 10 倍	稀釋 100 倍
新奇、台麗、白蘭、 白鴿、藍寶	中性	黑紫色	褐茶色	淺土黃色
	鹼性	黑紫色	稍深土黃色	淺土黃色

品牌	KMnO ₄ 用去的量 (毫升)				換算出 [H ₂ O ₂]
	第一次	第二次	第三次	平均值	
新奇	6.30	6.30	6.50	6.37	1.59M
台麗	6.40	6.50	6.70	6.53	1.63M
白蘭	7.0	6.80	6.85	6.88	1.72M
白鴿	6.35	6.40	6.20	6.32	1.58M
藍寶	5.40	5.35	5.30	5.35	1.34M

過氯酸系漂白水是否干擾檢測試紙之效能？

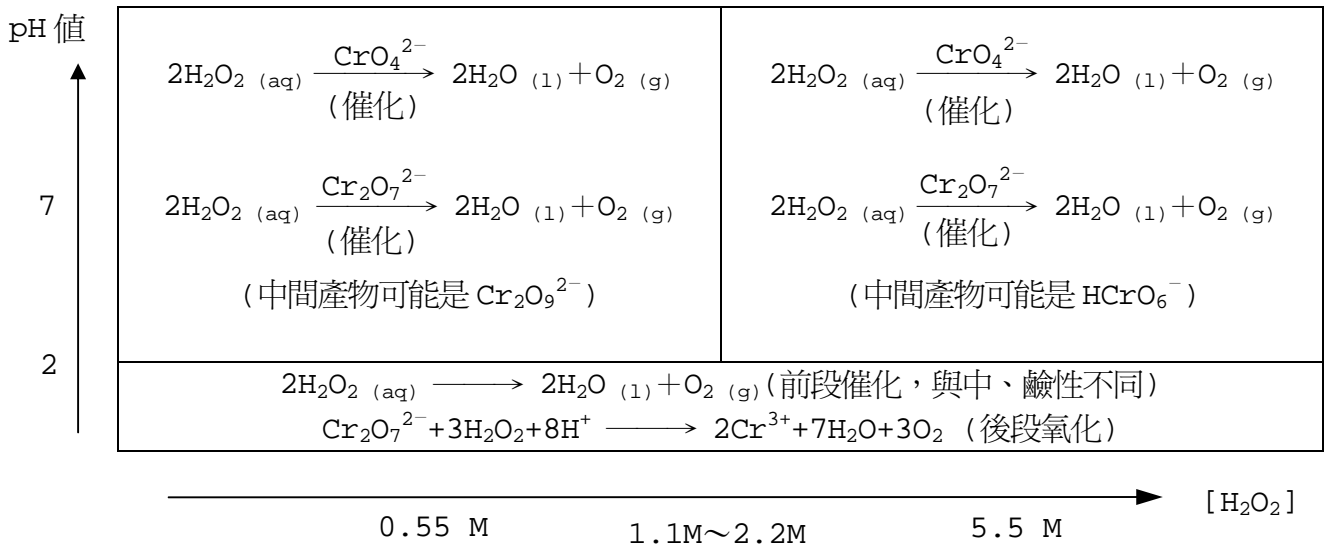
主要成分	試紙	試驗		
		原濃度	稀釋 10 倍後	稀釋 100 倍後
過氧化氫	中性	黑紫色	褐茶色	淺土黃色
	鹼性	黑紫色	稍深土黃色	淺土黃色
次氯酸鈉	中性	略為黃色	略為黃色	略為黃色
	鹼性	略為黃色	略為黃色	略為黃色

討論：

1. 高濃度雙氧水之顏色偏向紫色系而低濃度雙氧水顏色則偏向土黃色系，亦可作為不同的反應機構的佐證。
2. 次氯酸鈉為鹼性，易使二鉻酸根轉變成黃色的鉻酸根，但並不會干擾到過氧化氫漂白水對於檢測試紙的判讀。
3. 試紙檢測的結果雖有些許差異，但其對於簡易檢測過氧化氫的濃度仍然有可利用的價值。

七、結論：

- (一) 經由定性觀察分析、紫外光—可見光吸收光譜的檢驗、標準色卡的顏色得知雙氧水與二鉻酸鉀反應過程，受雙氧水濃度與溶液酸鹼性兩者影響較大，與二鉻酸鉀及加入的酸的種類較無關。
- (二) 高濃度的雙氧水與二鉻酸鉀的反應會形成某中間產物，更有效地催化雙氧水分解。此物質可能是文獻 3 所指的 HCrO_6^- 。低濃度雙氧水仍受二鉻酸鉀催化分解，但反應應與高濃度者不同。
- (三) 雙氧水與二鉻酸鉀反應時，高濃度之雙氧水的反應級數約為 1.25；低濃度時則約為 0.61。其界線約在 2.2M~1.1M 之間。
- (四) 在強酸性(pH < 2)時，反應最初二鉻酸鉀均具催化作用，待雙氧水分解至某一程度時，二鉻酸鉀當氧化劑，生成綠色的 Cr^{3+} 。在中性及鹼性時，則無此現象。
- (五) 本反應過程推測如下： $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta E^\circ = +1.094\text{V} \cdots \cdots \text{式}(1)$
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 8\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 \quad \Delta E^\circ = +0.65\text{V} \cdots \cdots \text{式}(2)$
 在二鉻酸鉀催化下，式(1)更易進行，故反應主要為催化反應，但 H_2O_2 的濃度會影響催化的過程。在酸性時，待 H_2O_2 被催化分解至某一程度後，二鉻酸鉀會氧化 H_2O_2 並形成 Cr^{3+} 。
- (六) 綜合本實驗及文獻探討，本反應過程可以下圖表示：



- (七) 以中性或鹼性 10^{-1}M 二鉻酸鉀試紙測試漂白水中的過氧化氫濃度效果頗佳，且不受次氯酸系漂白水之干擾。
- (八) 將廢液在酸性環境中加熱(必要再加 H_2O_2)可得鉻綠，有利於廢液之回收處理。

八、未來展望：

1. 已知豬肝、胡蘿蔔(酵素催化)和一些化合物如 $\text{MnO}_2(\text{s})$ (非勻相催化)、 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ (勻相催化) 都可用來催化雙氧水分解產生氧氣，其反應是否和二鉻酸鉀與雙氧水的反應相似呢？
2. 設計其他實驗方法，或使用較精密之儀器，進一步確認反應過程及中間物質。

九、參考資料：

1. 方金祥。柳橙汁變可樂，可樂變柳橙汁。科學教育月刊 219 期 88 年 4 月。
2. 何瑋立。水中 Cr(VI) 之測定及其與 H_2O_2 反應之探討。36 屆中小學全國科展優勝作品集。
3. Kobozev, N. I. ; Shekhobalova, V. I. ; Korneeva, N. I., Zh. Fiz. Khim. (1972), 46(6), 1461-4, (CAPLUS Abstract)
4. 嚴宣申，王長富。普通無機化學。北京大學出版社。316~317 頁。
5. 曾國輝。化學 第二版。藝軒圖書出版社。
6. 方嘉德，李得响，李得元，姜仁章。基礎分析化學上冊，第七版。美亞圖書出版股份有限公司。382~385 頁。

評語：

作者充分了解主題的內容，活用了在校所學的知識，有實用的價值，如能在整個反應的過程作較詳細的解說，以及在應用上多些實例將會更好。

作者簡介

陳家耀

自孩提時代起，我便喜愛徜徉在書海的世界裡，尤其對於自然科學的問題特別感到好奇，直到升上國中開始接觸科展，更是釋放我對科學研究的熱情與實驗操作的興趣，引導我進入一個創造與思考的空間，未來我會盡最大的努力繼續學習。

翁子軒

我是翁子軒，1984年出生於台北，從小就喜歡學習各種事物，只要是感興趣的，就容易投注下時間和熱忱去探究和摸索。從這次科展的過程中充分體驗到「作中學」的樂趣，和一步一腳印的充實感。