

# 紅！藍！用 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 及 $\text{CoCl}_4^{2-}$ 的光譜分析探討 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 4\text{Cl}^- + \text{熱} \rightleftharpoons \text{CoCl}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$ 平衡系與 勒沙特列原理暨其能量變化測定實驗之設計

## 高中組化學科第一名

高雄市立高雄高級中學

作者：商志雍、劉約維

林盟富、林正山

指導教師：柳信榮

### 一、研究動機

我們知道用氯化亞鈷試紙可以檢驗水的存在，高中化學課本告訴我們氯化亞鈷之稀水溶液為淡粉紅色，去水後即變為深藍色。氯化亞鈷此種性質可用於製造隱形墨水（invisible ink），另一用途為製造天氣預報計。由課本知道了這些氯化亞鈷性質卻不知道其中的原因，在高中化學新教材平衡常數和勒沙特列原理實驗中討論到 $\text{CrO}_4^{2-}$ 與 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 顏色變化，所以我們想到氯化亞鈷顏色變化是否也符合勒沙特列原理呢？鈷是過渡元素，能夠形成特殊化合物是否與錯離子有關呢？氯化亞鈷水溶液顏色變化是否涉及能量變化？爲了徹底了解這些問題以揭開氯化亞鈷顏色變化謎底，所以自行設計此實驗來研究氯化亞鈷水溶液紅藍變化有趣的化學反應。

### 二、研究目的

- (一)了解氯化亞鈷稀水溶液呈淡粉紅色因 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 存在。
- (二)了解氯化亞鈷在有機溶液中呈深藍色因 $\text{CoCl}_4^{2-}$ 存在。
- (三)藉 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 與 $\text{CoCl}_4^{2-}$ 錯離子顏色互變是 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CoCl}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$ 平衡系之移動來探討勒沙特列原理。

- (四)藉  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 4\text{Cl}^{-1} + \text{熱} \rightleftharpoons \text{CoCl}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$  平衡系因溫度變化使平衡移動來探討反應熱，焓的改變量。
- (五)由氯化亞鈷水合熱測定可以了解卡計應用，卡計水當量，溶液比熱，溶解熱測定，以及黑斯定律，對於熱化學有更進一層的認識。
- (六)由 Beer 定律的應用有助於高中化學新教材平衡常數與勒沙特列原理實驗之了解及作更深入的探討。
- (七)由  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  與  $\text{CoCl}_4^{2-}$  錯離子顏色變化藉以說明錯離子因配基之改變吸收不同電磁輻射呈現不同顏色。
- (八)藉本實驗可以知道吸收光譜在定量上的應用。
- (九)從本實驗中，學習到各儀器的原理及使用方法，如光譜光度計 ( Spectrophotometer )、柏克曼 ( Beckmann ) 溫度計、Dewar flask 型卡計、分析天平等。
- (十)應用學校之電腦設備以電腦模擬主要實驗過程，用以說明本實驗之主要步驟，以及處理實驗數據、資料、圖形，能面面俱到，使純粹科學與應用科學相結合，以達學以致用的目的。

### 三、研究設備

- (一)光譜光度計
- (二)分析天平
- (三)紅外線乾燥天平
- (四)乾燥器
- (五)柏克曼溫度計
- (六)Dewar flask 型卡計
- (七)恆溫槽
- (八)比色管
- (九)  $1.8 \times 18 \text{ cm}$  試管
- (十)異丙醇
- (十一)丙酮
- (十二)乙醇
- (十三)  $11.3 \text{ M}$  濃鹽酸

- (齒) 0.1 M 硝酸鉛
- (銜) 0.1 M 硝酸亞汞
- (共)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- (古)  $\text{K}_2\text{CoCl}_4$
- (亢) 氯化鈉
- (亢) 氯化鉀
- (干) 放大鏡
- (干) 金屬銅球

#### 四、研究過程

第一部分： $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  及  $\text{CoCl}_4^{2-}$  可見光譜之測定

第二部分：以  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 4\text{Cl}^{-1} + \text{熱} \rightleftharpoons \text{CoCl}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$

平衡系探討勒沙特列原理

實驗甲： $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  與  $\text{CoCl}_4^{2-}$  顏色變化的定性觀察與勒  
 沙特列原理

實驗甲之一：水溶液中  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  與  $\text{CoCl}_4^{2-}$  之互變

實驗甲之二：異丙醇中  $\text{CoCl}_4^{2-}$  與  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  之互變

實驗甲之三：溫度與  $[\text{Cl}^{-1}]$  因素對  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  與  $\text{CoCl}_4^{2-}$   
 互變之影響

實驗乙： $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 4\text{Cl}^{-1} + \text{熱} \rightleftharpoons \text{CoCl}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$  平  
 衡系定量討論

實驗乙之一：平衡常數測定

實驗乙之二：平衡系加 HCl 改變  $[\text{Cl}^{-}]$  之定量觀察

實驗乙之三：加  $\text{pb}(\text{NO}_3)_2$  改變  $[\text{Cl}^{-}]$  之定量觀察

第三部分： $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 4\text{Cl}^{-} + \text{熱} \rightleftharpoons \text{CoCl}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$  平  
 衡系能量變化之探討

實驗甲：氯化亞鈷在異丙醇中溶解度的測定

實驗乙：溫度和水濃度對平衡系的影響。

實驗丙： $\text{CoCl}_2$  水合熱之測定

實驗丙之一：量熱器（卡計）水當量測定

實驗丙之二： $\text{CoCl}_2(s)$  與  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(s)$  溶解熱測定

實驗丁： $\text{CoCl}_2$  溶液比熱測定

## 五、實驗結果

(一) 吸收度對波長作圖，得圖(一)及圖(二)：(見下頁)

(二) 測出的四個克分子吸收活度，其值分別為：

1.  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  在 505mm 下是 4.58 L / mol-cm

2.  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  在 645mm 下是 0.23 L / mol-cm

3.  $\text{CoCl}_4^{2-}$  在 505 nm 下是 21.75 L / mol-cm

4.  $\text{CoCl}_4^{2-}$  在 645 nm 下是 440 L / mol-cm

(三) 1.  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶於水中呈水紅色，但加入濃鹽酸或濃硫酸會變成藍色

2.  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶於異丙醇中呈藍色，但加入 0.1M 硝酸鉛或 0.1 M 硝酸亞汞會使溶液變為水紅色，並有白色沉澱生成

(四) 1. 在 20°C 下平衡常數平均值： $4.54 \times 10^7$

2. 0.005 M 的  $\text{K}_2\text{CoCl}_4$  溶液在不同溫度下平衡常數如表(一)：

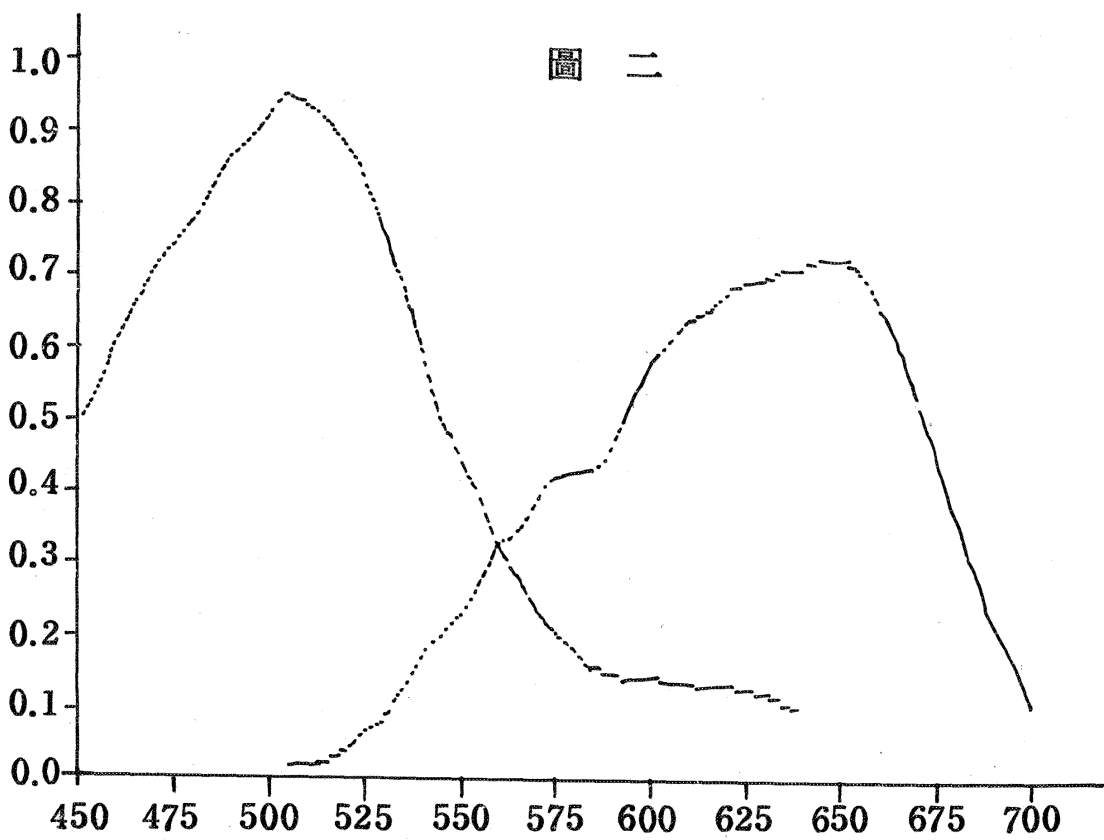
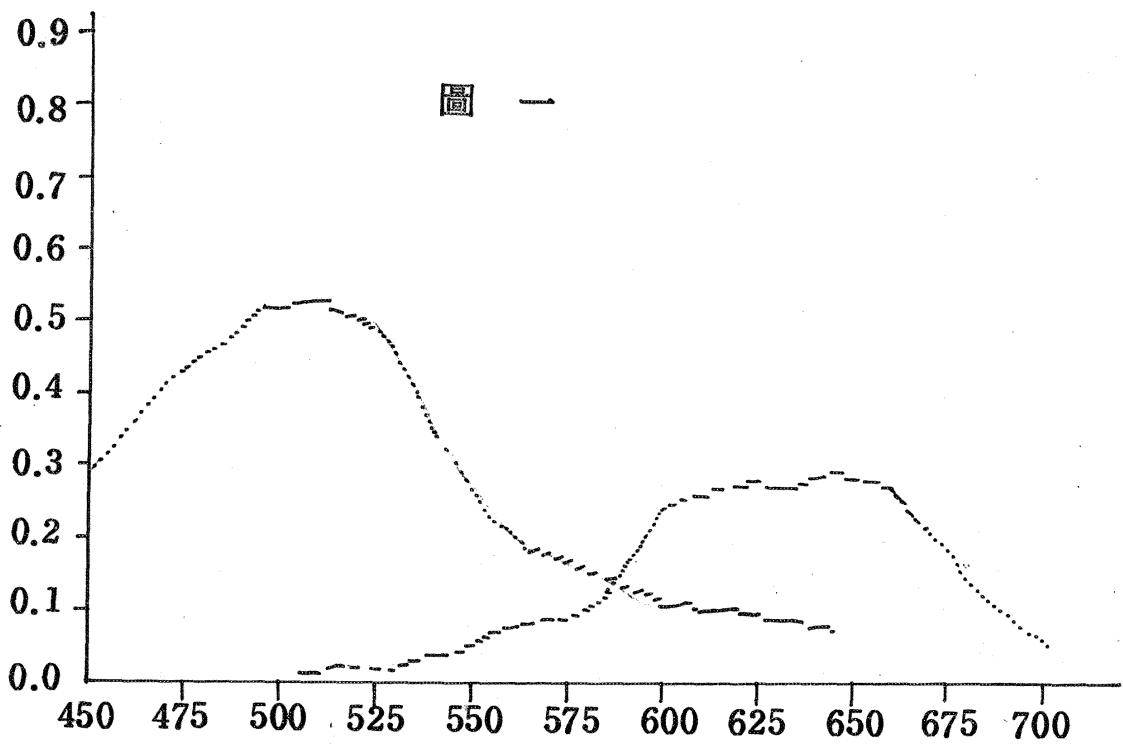
表(一)

溫度	$[\text{CoCl}_4^{2-}]$	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$	$[\text{Cl}^-]$	$[\text{H}_2\text{O}]$	平衡常數 K
20°C	$1.36 \times 10^{-4} \text{M}$	$4.81 \times 10^{-3} \text{M}$	$1.95 \times 10^{-2} \text{M}$	2.75 M	$8.46 \times 10^7$
30°C	$1.40 \times 10^{-4} \text{M}$	$4.25 \times 10^{-3} \text{M}$	$1.94 \times 10^{-2} \text{M}$	2.75 M	$1.01 \times 10^8$
40°C	$2.46 \times 10^{-4} \text{M}$	$4.66 \times 10^{-3} \text{M}$	$1.90 \times 10^{-2} \text{M}$	2.75 M	$1.75 \times 10^8$
50°C	$2.57 \times 10^{-4} \text{M}$	$4.60 \times 10^{-3} \text{M}$	$1.90 \times 10^{-2} \text{M}$	2.75 M	$1.85 \times 10^8$

(五) 1. 加入 HCl，發現  $[\text{CoCl}_4^{2-}] / [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$  的值會隨  $[\text{Cl}^-]$  增加而增加

2. 加入  $\text{pb}(\text{NO}_3)_2$ ，發現  $[\text{CoCl}_4^{2-}] / [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$  之值會隨  $[\text{pb}(\text{NO}_3)_2]$  增加而減少

(六) 測出溫度和水濃度不同時之溶解度值如表(二)：



表(二)

溫度 (°C)	濃度 (M)	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$	$[\text{CoCl}_4^{2-}]$	溶解度
20.0	0.0	0.942	0.0109	0.953
	3.0	0.555	0.00960	0.565
	3.6	0.612	0.0102	0.622
	4.4	0.179	0.00951	0.729
	8.0	0.803	0.00555	0.809
50.0	0.0	4.98	0.192	5.17
	3.0	3.95	0.141	4.09
	3.6	4.13	0.0456	4.18
	4.4	4.20	0.0510	4.25
	8.0	4.70	0.0055	4.71

(七) 1. 同溫度時，水濃度愈大，測出的  $[\text{CoCl}_4^{2-}] / [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$  其值會愈小

2. 同一濃度之溶液，溫度愈高，測出的  $[\text{CoCl}_4^{2-}] / [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$  其值會愈大

(八) 1. 卡計水當量為  $14.7 \text{ Cal} / ^\circ\text{C}$

2.  $\text{CoCl}_2$  平均莫耳溶解熱為  $-79.7 \text{ KJ} / \text{mol}$

3.  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  平均莫耳溶解熱為  $7.41 \text{ KJ} / \text{mol}$

4. 由 2. 3. 得  $\text{CoCl}_{2(s)}$  之水合熱為  $-87.1 \text{ KJ} / \text{mol}$

## 六、討 論

(一) 1.  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  在水中呈水紅色乃因有  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  的存在，加入濃鹽酸或濃硫酸會有脫水作用，且前者尚有增加  $[\text{Cl}^-]$  的效應，故溶液會變成藍色乃因有  $\text{CoCl}_4^{2-}$  的存在。

2.  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  在異丙醇中會產生  $\text{CoCl}_4^{2-}$  故為藍色，加入

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  或  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  會和溶液中氯離子結合生成  $\text{PbCl}_2$  或  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  沉澱，依勒沙特列原理，因  $[\text{Cl}^-]$  減少迫使  $\text{CoCl}_4^{2-}$  變成  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ，故溶液變成水紅色。

(二) 1. 0.005 M、0.006 M、0.0075 M 之  $\text{K}_2\text{CoCl}_4$  異丙醇溶液在 20 °C 時平衡常數非常接近，故符合定溫下，同一物系的平衡常數為定值。

2. 在  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CoCl}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$  反應中，升高溫度，發現平衡常數變大，故可推知本反應為吸熱反應。

(三) 當加入  $[\text{Cl}^-]$  微量時，發現平衡幾不移動。於是加熱溶液，一組試管內為  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}(\text{aq})$ ，另一組為  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}(\text{aq})$  加上飽和的  $\text{NaCl}$ ，發現有  $\text{NaCl}$  的試管顏色較另一組為藍，乃因除了加熱利用  $\text{CoCl}_4^{2-}$  的生成外，氯離子的增加亦有影響。

(四) 1. 同溫下，水濃度愈大， $[\text{CoCl}_4^{2-}]/[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$  比值愈小是因為加水利  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  的存在

2. 由平衡常數知本反應為吸熱反應，故同一溶液在溫度愈高時， $[\text{CoCl}_4^{2-}]/[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$  其值愈大

## 七、結 論

(一) 第一部分實驗中得  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  之  $\lambda_{\text{max}} = 505 \text{ nm}$ ， $\text{CoCl}_4^{2-}$  之  $\lambda_{\text{max}} = 645 \text{ nm}$ ，以及四個克分子吸收活度 4.58 L/mol-cm，0.23 L/mol-cm，21.75 L/mol-cm，440 L/mol-cm 為定量計算之必要條件。

(二) 第二部分實驗知在  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 4\text{Cl}^- + \text{熱} \rightleftharpoons \text{CoCl}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$  平衡系中，增加  $[\text{Cl}^-]$  或升高溫度或減少  $[\text{H}_2\text{O}]$  之定性觀察，可見溶液由水紅色變為藍色。

(三) 在  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 4\text{Cl}^- + \text{熱} \rightleftharpoons \text{CoCl}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$  之非水溶液平衡系中，增加  $[\text{H}_2\text{O}]$ 、減少  $[\text{Cl}^-]$  或降溫，可使溶液由藍色變為水紅色。

(四) 在非水溶液中我們測定不同溫度下的平衡常數，結果溫度愈高，平衡常數愈大，故  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CoCl}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$

爲吸熱反應。

(五)在第三部分我們設計了四個實驗：

1.  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  在水的異丙醇溶液在不同溫度下之溶解度。

2. 在異丙醇平衡系中， $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CoCl}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$  因  $\text{H}_2\text{O}$  和溫度改變對  $[\text{CoCl}_4^{2-}] / [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$  的影響。

3. 利用  $\text{CoCl}_{2(s)}$  與  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(s)}$  溶解熱測定可以求得  $\text{CoCl}_2$  之水合熱。

4.  $\text{CoCl}_2$  水溶液比熱測定。

利用以上實驗數據可計算因溫度降低， $\text{CoCl}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 4\text{Cl}^-$  所放出的熱量。

(六)  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  與  $\text{CoCl}_4^{2-}$  顏色互變，其實就是兩個錯離子中心陽離子配基之交換，因此可檢驗配基或配位數之改變，會使錯離子性質改變。

## 八、參考資料

(一)高中化學課本下冊——東華書局印行 頁 154 ~ 155 , 頁 169

(二)基礎理化上冊第三章 頁 38 ~ 39

(三)高中化學新教材第三冊第十二章 頁 86 ~ 91

(四)新教材化學實驗手冊第一冊 頁 25

(五)儀器分析原理 邱承美編著 科文出版社 頁 34 ~ 39 , 頁 89

(六)物理化學實驗學 曹蘭禹、黃定加編著 正中書局印行 頁 151 ~ 155 , 頁 170 ~ 172

(七)Chemistry with Inorganic Qualitative Analysis Second Edition Therald Moeller ; John C. Bailar, Jr. ; Jacob Kleinberg Cyrus O. Guss, Mary E. Castellion ; Clyde Metz 頁 1026 ~ 1027

(八)Bernice G. Segal : Chemistry experiment and theory 安和出版社 頁 762

(九)Journal of Chemical Education Volume 61 Number



3 March 1984 253

## 評 語

本作品用光譜光度計測定  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  與  $\text{CoCl}_4^{-2}$  顏色的互變，並利用電腦資料處理，獲致  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  在非水溶液平衡系中，遵循勒沙特列原理的數據。