

$\text{Cl}^- (\text{aq})$ 的催化現象

高中組化學科第一名

台北市立中正高中

作者：吳孟原

指導教師：孫化慶、簡秋林

一、研究動機

在實驗中偶然發現 $\text{CuSO}_4 (\text{aq}) + \text{NaCl} (\text{aq}) + \text{Al} (\text{s})$ 會使 Cu^{2+} 還原析出的反應變得非常劇烈，並生成大量 H_2 ，但若只是 $\text{CuSO}_4 (\text{aq}) + \text{Al} (\text{s})$ 反應而不加入 NaCl ，則 Cu^{2+} 被還原成 Cu 的速率就非常緩慢，也無 H_2 生成，故探討其中原因。

二、研究過程

$3\text{Cu}^{2+} + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{Cu} + 2\text{Al}^{3+}$ 此反應可自然發生，可由氧化還原電位得知： $3\text{Cu}^{2+} + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{Cu} + 2\text{Al}^{3+} \Delta E = 2.0\text{Volt}$ ，但由於 Al 表面上易生氧化物，致使實驗時反應非常不顯著，如 $\text{CuSO}_4 (\text{aq}) + \text{Al} (\text{s}) \rightarrow \text{Cu} + \text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3$ 必須數個小時後，才會有少許的 $\text{Cu} (\text{s})$ 出現於 Al 上，但當 $\text{CuSO}_4 (\text{aq}) + \text{Al} (\text{s})$ 的系統中，加入 NaCl 時，卻可使反應劇烈發生，並有大量 H_2 生成，當溶液中的 Cu^{2+} 全部析出後，溶液呈無色，此時可以看見溶液中有白色懸浮物，推測應為 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，所以此反應為 $\text{CuSO}_4 (\text{aq}) + \text{NaAl} (\text{aq}) + \text{Al} (\text{s}) \rightarrow \text{Cu} (\text{s}) + \text{H}_2 \uparrow + \text{Al}(\text{OH})_3 + \dots$ 溶液中還會有那些產物，便不易確知。

因為是在水溶液中進行，反應後的生成物較複雜，從 $\text{Cu} (\text{s})$ 及 H_2 的生成，可知整個反應不單只是置換反應，尚有 H_2 生成的反應，此二項反應同時進行，何以加入 NaCl 會使反應變快？是 $\text{Na}^+ (\text{aq})$ 或是 $\text{Cl}^- (\text{aq})$ 的作用？以下實驗為逐步探討的過程。

第一階段實驗：

實驗 1 - 1

1. 目的：找出 $\text{CuSO}_4(\text{aq}) + \text{Al}(\text{s}) + \text{NaCl}(\text{aq})$ 中加速 $\text{Cu}^{2+} + \text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Cu}$ 反應的是 $\text{Cl}^-(\text{aq})$ 或是 $\text{Na}^+(\text{aq})$ 。

I 實驗 A：假設 Na^+ 會加速 $\text{Cu}^{2+} + \text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Cu}$ 反應，以此實驗證明是否成立。

藥品： CuSO_4 ， NaNO_3 ， Na_2SO_4 ，Al

步驟：

1. 取 80ml 0.5 M $\text{CuSO}_4 - 0.25 \text{ M NaNO}_3$ 溶液，及 80ml 0.5 M $\text{CuSO}_4 - 0.125 \text{ M CuSO}_4 - 0.125 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 溶液。（此二組溶液內的 $[\text{Na}^+]$ 均相等）。
2. 分別放入 3 g 的 Al 片（注意：Al 片的面積必須相等）
3. 使之反應 5 分鐘，取出觀察，並秤量產物 Cu 重量。

結果：

從 $\text{CuSO}_4(\text{aq}) + \text{Al} + \text{NaNO}_3(\text{aq})$ 及 $\text{CuSO}_4(\text{aq}) + \text{Al} + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ 中，取出的 Al 片，觀察不出任何的 $\text{Cu}(\text{s})$ ，秤 Al 重量亦無改變且無生成 H_2 氣體。

II 實驗 B：此實驗中所提供 $\text{Cl}^-(\text{aq})$ 均為氯的離子化合物，此實驗證明 Cl^- 有加速反應進行的作用。

藥品：0.5 M CuSO_4 ，KCl， NH_4Cl ， CaCl_2 ，Al

步驟：

1. 取 80 ml 0.5 M $\text{CuSO}_4 - 0.25 \text{ M KCl}$ 溶液。
80 ml 0.5 M $\text{CuSO}_4 - 0.25 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ 溶液。
80 ml 0.5 M $\text{CuSO}_4 - 0.125 \text{ M CaCl}_2$ 溶液。
2. 分別加入 3 g 等面積的 Al 片，反應 5 分鐘後，取出觀察，並秤產物 Cu 重。

結果：

1.	組別	產物 Cu 重 (g)
	$\text{KCl}(\text{aq}) + \text{CuSO}_4(\text{aq}) + \text{Al}$	1.23
	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq}) + \text{CuSO}_4(\text{aq}) + \text{Al}$	1.24
	$\text{CaCl}_2(\text{aq}) + \text{CuSO}_4(\text{aq}) + \text{Al}$	1.23

2. 各組在 5 分鐘反應生成的 Cu 重量大致相等。
3. 三組的反應均非常劇烈，生成大量 H₂ 並放熱使溶液溫度升高。

實驗 1 - 2

目的：在 Cl⁻ + Al + CuSO₄ 的反應中，觀察 SO₄²⁻(aq) 對反應有否影響。

藥品：Cu(NO₃)₂，Al，NaCl。

步驟：

1. 取 0.5 M Cu(NO₃)₂ - 0.25 M NaCl 溶液。
2. 加入 Al，觀察其反應。

結果：

1. 反應非常快速，大量 Cu_(s) 及 H₂ 生成。
2. 可知系統中 SO₄²⁻ 並不影響 Cl⁻ 加速反應進行的作用。

實驗 1 - 3

目的：探討 [Cl⁻] 的大小對反應速率有如何的影響。

藥品：NaCl，Al，0.3 M CuSO₄

步驟：

1. 將 0.1 ℓ 0.3 M CuSO₄，分別編上組號 (1 ~ 5)
2. 第一組加入 0.1 g NaCl。其 [Cl⁻] 約為 0.017
 第二組加入 0.2 g NaCl。其 [Cl⁻] 約為 0.034
 第三組加入 0.4 g NaCl。其 [Cl⁻] 約為 0.068
 第四組加入 0.8 g NaCl。其 [Cl⁻] 約為 0.136
 第五組加入 1.6 g NaCl。其 [Cl⁻] 約為 0.272
3. 分別加入 3 g 等面積的 Al 片，反應 5 分鐘後，取出秤產物 Cu_(s) 重。

結果：

1. 項 目 \ 組 別	1	2	3	4	5
[Cl ⁻]	0.017	0.034	0.068	0.136	0.272
產物 Cu _(s) 重 (g)	0.15	0.31	0.73	1.07	1.52
平均產物 (Cu) 速率 g min ⁻¹	0.03	0.062	0.146	0.214	0.304

2. 在相同時間內， $[Cl^-]$ 愈大反應速率愈大，還原出的 Cu 愈多，故反應速率與 $[Cl^-]$ 有關。

實驗 1 - 4

目的：以上實驗知悉 Cl^- 可使 $Cu^{2+} + Al \rightarrow Cu + Al^{3+}$ 的反應速率變大。若 Al 改以其他金屬替代時， Cl^- 有否同樣作用。

藥品：0.3 M $CuSO_4$ ，NaCl，Zn，Fe，Sn，Mg。

步驟：

1. Zn，Fe，Sn，Mg 分成四組做實驗。
2. 每一組有兩項實驗，第一項為 $CuSO_4 + NaCl + 金屬$ 。第二項為 $CuSO_4(aq) + 金屬$ ，做為對照組。
3. 各取 0.1 l 0.3 M $CuSO_4$ 第一項加入 1.5 g NaCl。第三項不加。
4. 每組每項中反應，所放入的金屬片面積要相等。
5. 每組各項均使其反應十分鐘，十分鐘後取出產物 Cu 稱重。

結果：

1. $Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$
 $Fe_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Fe^{3+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$
 $Sn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Sn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$
 $Mg_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Mg^{3+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$ 相同時間內 $Cl^-_{(aq)}$ 對其反應有加速進行的作用。

第一階段實驗總結：

1. $CuSO_4(aq) + NaCl + Al$ 能快速生成 Cu 及 H_2 其因素在於 $Cl^-_{(aq)}$ 的作用。
2. 上項反應中 $[Cl^-]$ 愈大，反應速率愈大。
3. 在 $Cu^{2+} + Al + Cl^- \rightarrow$ 式中 Al 改以其他金屬如 Zn，Fe，Sn，Mg，則 Cl^- 仍具加速反應作用。※並非所有金屬都有此種現象，仍待進一步實驗。

第一階段實驗討論：

1. 產物 Cu 的稱重，會因水分不易烘乾而生極大誤差，故先把 Cu 用火加熱產生 CuO，將 CuO 稱重再反推產物 Cu 的重

量。

2. $\text{Al} + \text{Cl}^- + \text{Cu}^{2+}$ 並非置換反應而 $\text{Zn} + \text{Cl}^- + \text{Cu}^{2+}$ 及 $\text{Fe} + \text{Cl}^- + \text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Sn} + \text{Cl}^- + \text{Cu}^{2+}$ 是單純的置換反應；證明 Cl^- 在純置換反應中有加速進行作用。

3. PH值對反應有無明顯影響，將於下一階段實驗討論。

第二階段實驗：

問題：

1. $\text{CuSO}_4 + \text{Cl}^-$ 中 $[\text{Cl}^-]$ 愈大，溶液的 PH 值有否明顯的改變。
2. $\text{CuSO}_4 + \text{Al} + \text{Cl}^-$ 反應前後 PH 值有無改變。
3. 若在鹼性中， Cl^- 的作用是否仍舊存在。
4. 鹵素族離子是否均有此特性。

實驗 2 - 1

目的：改變 $\text{CuSO}_4 + \text{Cl}^-$ 中 $[\text{Cl}^-]$ 的大小，看 PH 值有無明顯改變。

藥品器材：NaCl， CuSO_4 ，PH meter（指針型）。

步驟：

1. 配 0.3 M CuSO_4 - 0.2 M NaCl 溶液
0.3 M CuSO_4 - 0.4 M NaCl 溶液
0.3 M CuSO_4 - 0.8 M NaCl 溶液

2. 測 PH 值

實驗 2 - 2

目的：測 $\text{Cu}^{2+} + \text{Al} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Al}^{3+} + \text{Cu}$ 反應前後的 PH 值。

藥品器材：PH meter（指針型，精確至 0.1） CuSO_4 ，NaCl，Al

步驟：

1. 配取 0.1 L 的 $\text{CuSO}_4 + \text{NaCl}$ ，使 Cu^{2+} 為 0.4 M， Cl^- 為 0.8 M。
2. 測 PH 值。
3. 加入過量 Al。

4. 反應至溶液顏色變成無色為止，取出 Al。
5. 由於反應放熱，使溶液溫度升高，待其回復室溫時，測其 P H 值。
6. 重複步驟 2 - 1 三次，並紀錄。

實驗 2 - 3

目的：把 $\text{Cu}^{2+} + \text{Al} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Cl}^- + \text{Cu}$ 改以鹼性環境下，看 Cl^- 是否仍能使反應加速進行。

藥品：配製 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 溶液，Al，NaCl

步驟：

1. 取 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$ 溶液二組。
2. 一組加入 NaCl 5 g，另一組不加。
3. 分別加入 Al，觀察比較反應情形。

實驗 2 - 4

目的：證實其他鹵素族離子是否具有類似 $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ 的加速反應作用。

藥品：Al，Zn，Fe，NaF，NaCl，NaBr，NaI， CuSO_4

步驟：

1. 分 Al 組，Zn 組，Fe 組
2. 每組共有四小項實驗即四小項 $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ 分別加入 NaF，NaCl，NaBr，NaI，另一單 $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ (0.1 l) 為對照組。
3. 四小項溶液中， F^- ， Cl^- ， Br^- ， I^- 的莫耳濃度相等
4. 反應進行時間 10 分鐘後取出秤重。

第二階段實驗總結：

1. $\text{CuSO}_4(\text{aq}) + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ， $[\text{Cl}^-]$ 的大小對 P H 值影響甚小。
2. $\text{CuSO}_4 + \text{Cl}^- + \text{Al}$ 反應前後 P H 值無明顯改變（幾乎沒有改變）。
3. 在鹼性的 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{Al} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ， $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ 仍具有使 $\text{Cu}^{2+} + \text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Cu}$ 快速進行的作用。並不限制在

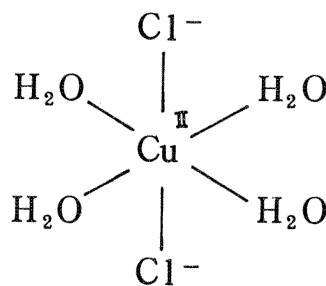
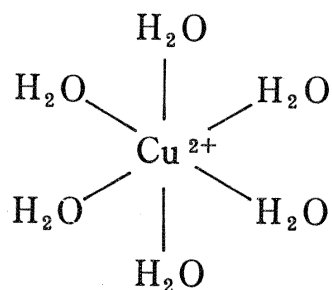
$\text{CuSO}_4(\text{aq})$ 的酸性溶液中才有此作用。

4. 鹵素族離子，並非全部都具有 Cl^- 的作用，僅 Br^- 有此特性。

三、綜合討論

1. $\text{CuSO}_4(\text{aq}) + \text{NaCl} + \text{Al}$ 反應後的產物很複雜所以此實驗可簡化為 $\text{CuCl}_2 + \text{Al}$ 的反應，產物會較單純，但反應發生時也會產生大量 H_2 。
2. Cl^- 的此種特性與溶液的 PH 值無關。
3. $\text{Cu}^{2+} + \text{Al} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cu} + \text{Al}^{3+} + \text{Cl}^-$ 反應前後 Cl^- 並無改變。按照「催化」的定義， Cl^- 的此種特性，應屬催化作用。
4. $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 的顏色為藍色，但加入 Cl^- 即呈綠色， $\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^-$ ，當 $[\text{Cl}^-]$ 愈大，溶液的顏色愈呈黃綠色。 $\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^-$ 的顏色，當 $[\text{Br}^-]$ 不很大時，顏色為深綠，當 $[\text{Br}^-]$ 很大時，顏色呈深褐色。

所以 Cl^- 與 Br^- 必然有與 Cu^{2+} 發生錯合。 Cu^{2+} 配位數 4，但在水溶液中，四個 H_2O 配位的方形平面的垂直軸上下各接一個 H_2O ，但這兩個 H_2O 並非 Cu^{2+} 的主配位基。若在 Cu^{2+} 中加入 Cl^- 則很可能 Cl^- 會接於垂直軸上



雖然配位基場強度 $\text{H}_2\text{O} > \text{Cl}^-$ ，但在敘述 $\text{H}_2\text{O} > \text{Cl}^-$ 乃是溶液中 H_2O 形成配位的比例較 Cl^- 大，並不代表 Cl^- 在 H_2O 的環境中，不會和 Cu^{2+} 形成錯合。

$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^-$ 溶液的顏色根據實驗結果與 $[\text{Cl}^-]$ 大小和溫度有關，尤其是對溫度極敏感。加熱後顏色愈深，待其慢慢冷卻溶

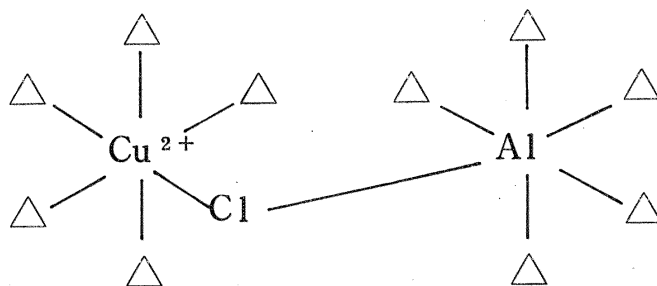
液顏色又變淡綠，一直用冰塊冷卻直至溶液顏色呈現原來 Cu^{2+} 的藍色。但加熱後溶液又呈深綠色， $\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^-$ 的情形亦同，由此可推斷溶液中 Cu^{2+} 和 Cl^- 形成錯離子的程度與溫度有關，可能升高溫度會降低 H_2O 配位基場強度使更多的 $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}$ 的錯離子形成。

基於以上對 Cu^{2+} 和 Cl^- 錯合的推論，對 Cl^- ， Br^- 的催化作用做一個假設：假設 Cl^- 在反應中為橋鏈配位子。

假設： $\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^-$ 形成錯離子 $\text{CuCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{m-n+2}$ 。溶液中，金屬原子 Al 和 Cl^- 形成 AlCl_x^{-x} （此時 AlCl_x^{-x} 中的 Al 仍未失去電子）

根據橋鏈配位效應：

$\text{CuCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{m-n+2}$ 與 AlCl_x^{-x} 形成雙核錯化物的活化複合體。（如圖）

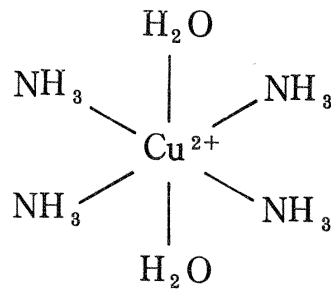


〔註：表未確定之配位基（ H_2O 或 Cl^- ）〕

$\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{Al}$ 電子由 Al 經 Cl^- 轉至 Cu^{2+} 使得 $\text{Cu}^{2+} + \text{Al} \rightarrow \text{Cu} + \text{Al}^{3+}$ 的反應快速進行， $\text{Al} + \text{Cl}^-$ 所形成的 Al 為原子狀態，而非 $\text{Al}^{3+} + \text{Cl}^-$ 所形成的錯離子。此點與實驗所述及的 $\text{Cu}^{2+} + \text{Al} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cu} + \text{Al}^{3+} + \text{Cl}^-$ 反應後 Al^{3+} 和 Cl^- 形成的錯離子有所不同。前者為反應時的中間產物，後者為反應後的反應物。欲證實此假設必須用光譜來測定，反應時是否有 AlCl_x^{-x} 的錯合物先生成，然後形成如圖之活化複化體。因限於儀器設備不足，所以僅能先做假設。

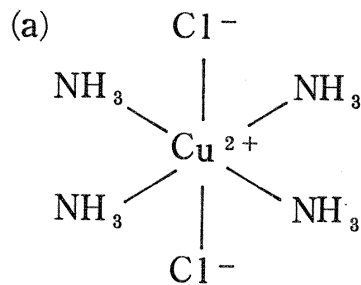
前面實驗 2 - 3 的反應， Cl^- 使得 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{Al}$ 快速反應生成 Cu ，亦可以此假設圓滿解釋之。

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 在水溶液中為 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})^{2+}$

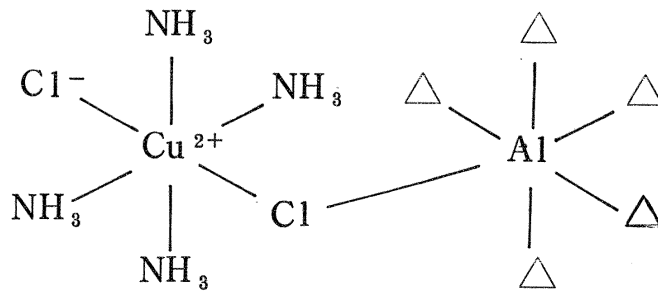


(上下所接的 H_2O 離 Cu^{2+} 較遠)

若加入 $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ，則可能形成如圖(a)結構



(b)

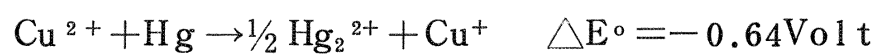
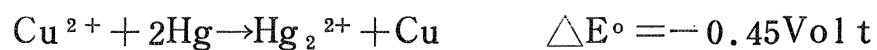


再和 AlCl_x^{-x} 形成雙核錯化物(b)經 Cl^- 電子轉移使 $\text{Cu}^{2+} + \text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Cu}$ 快速進行。

鐵釘經由 Cl^- 的鹽類接觸後變得更容易氧化生鏽，應是 Cl^- 催化現象有關。

附帶提出一個實驗：

由氧化還原推測



但在 $\text{Cu}^{2+} + \text{Hg} + \text{Cl}^-$ 的系統中會發生明顯的反應。反應時 Hg 漸漸消失，表面有 Cu 析出，有白色沈澱物生成（

推測應為 $\text{Hg}_2(\text{Cl}_2)$ 此現象與氧化還原電位所預測的不符合，對於 Cl^- 在此反應中的作用仍須更進一步探討。

5. 嚴格而言，前面所有實驗只能算是定性的實驗，若要了解 Cl^- ， Br^- 之所以有催化作用，必須了解反應時的反應機構，最起碼需借助光譜的測定才能辦到。

評 語

在水溶液中以金屬鋁還原硫酸銅是相當緩慢的反應，作者加氯離子竟能加速反應速度，並以實作展示這一發現。這是一項較少見的有趣發現，在高中化學組中是最好的作品。在無機氧化還原反應中，通常反應都進行得相當快，無需藉助於催化劑。氯離子在電子傳遞中究竟扮演什麼角色，是值得探討的。由於實驗設備不足，這項實驗的數據須要進一步的改進與補充，使其更加完整。