

反应热的测量与计算

不同的化学反应具有不同的反应热，人们可以通过多种方法获得反应热的数据，其中最直接的方法是通过实验进行测定。



实验探究

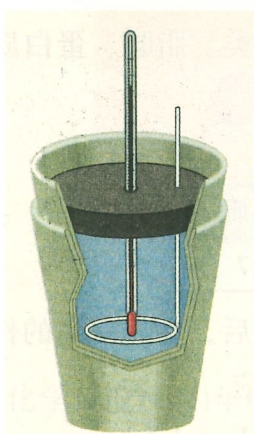


图 1-4 简易量热计示意图

请按照下列操作步骤用简易量热计测定盐酸与氢氧化钠溶液反应的反应热。

(1) 用量筒量取 50 mL $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸，倒入简易量热计中，测量并记录盐酸的温度 (T_1)。

(2) 另取一量筒量取 50 mL $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液，测量并记录氢氧化钠溶液的温度 (T_2)。

(3) 将量筒中的氢氧化钠溶液迅速倒入盛有盐酸的简易量热计中，立即盖上盖板，用环形玻璃搅拌棒轻轻搅拌，观察温度计的温度变化，准确读出反应体系的最高温度 (T_3) 并记录。

(4) 假设溶液的比热与水的比热相等，溶液的密度与水的密度相等，忽略量热计的比热，根据溶液温度升高的数值，计算该反应的反应热并写出热化学方程式。

表 1-2 测定反应热的实验记录

盐酸的温度 (T_1) / $^{\circ}\text{C}$	
氢氧化钠溶液的温度 (T_2) / $^{\circ}\text{C}$	
反应体系的最高温度 (T_3) / $^{\circ}\text{C}$	
反应体系的温度变化 ($\Delta T = T_3 - \frac{T_1 + T_2}{2}$) / $^{\circ}\text{C}$	
反应体系的热容 ^① [$C = (V_{\text{HCl}} \cdot \rho_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}} \cdot \rho_{\text{NaOH}}) \times 4.18$] /($\text{J} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$)	
生成 1 mol H_2O 时的反应热 ($\Delta H = -\frac{C \times \Delta T \times 10^{-3}}{0.025}$) /($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	

(5) 如果用同样的方法测定氢氧化钾溶液与盐酸反应、氢氧化钠溶液与硝酸反应的反应热，请预测其反应热是否相同并说明理由。

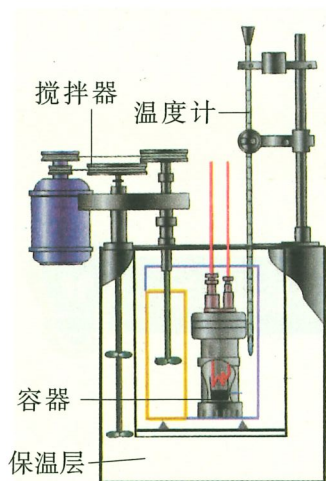


图 1-5 量热计示意图

① 通常情况下，一定量的物质温度升高 1°C 所需吸收的热称为热容。

在科学研究中，科学家常用量热计来测量反应热（图1-5）。目前，科学家已经用实验的方法精确测定了许多反应的反应热。

但是，并非所有化学反应的反应热均可用实验直接测定。例如，反应 $\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$ 的反应热就无法用实验直接测得，因为在反应中总会有 $\text{CO}_2(\text{g})$ 生成。可见，获取那些不易直接测定的反应热，是一项很有意义的工作。

科学史话

1840年，俄国化学家盖斯（G. H. Hess, 1802—1850）在分析了许多化学反应的热效应的基础上，总结出—条规律：“一个化学反应，不论是一步完成，还是分几步完成，其总的热效应是完全相等的。”这个规律被称为盖斯定律（Hess's Law）。



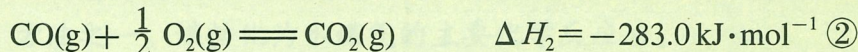
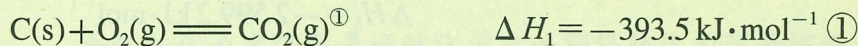
图 1-6 盖斯

在恒压条件下，化学反应的热效应等于焓变（ ΔH ），而 ΔH 仅与反应的起始状态和反应的最终状态有关，而与反应的途径无关。由此，盖斯定律就成为必然的结果。可见，在上述条件下，反应热效应的计算就是反应焓变的计算。

在众多的化学反应中，有些反应的反应速率很小，有些伴有副反应发生，还有些不易直接进行，测定这些反应的热效应就很困难，运用盖斯定律则可以计算出它们的反应热。

方法导引

【例2】已知在298 K时， $\text{C}(\text{s})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 燃烧的热化学方程式如下：



请运用盖斯定律计算反应 $\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$ 的焓变 ΔH_3 。

分析： $\text{C}(\text{s})$ 与 $\text{O}_2(\text{g})$ 生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的反应可以一步完成（反应焓变为 ΔH_1 ），也可以看成两步完成：先生成 $\text{CO}(\text{g})$ （反应焓变为 ΔH_3 ）， $\text{CO}(\text{g})$ 再与 $\text{O}_2(\text{g})$ 反应生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ （反应焓

① 在热化学方程式中，如不作特别说明， $\text{C}(\text{s})$ 均指石墨。

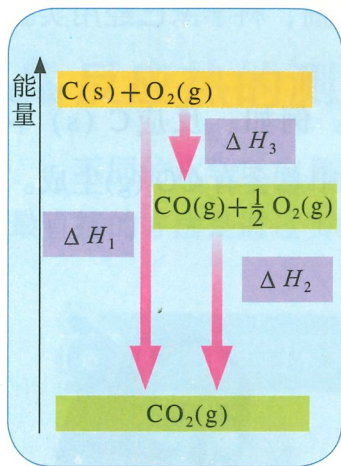
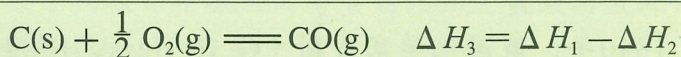
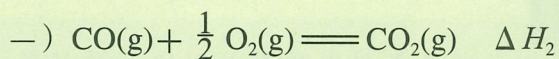
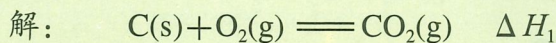


图 1-7 C(s)与O₂(g)反应生成CO(g)、CO₂(g)的能量变化图

变为 ΔH_2)。根据盖斯定律可以得到 $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$ (图 1-7), 则反应 $\text{C(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO(g)}$ 的焓变 $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$ 。

根据盖斯定律, 直接将热化学方程式①、②左右两边分别相减, 也可以求得C(s)与O₂(g)反应生成CO(g)的焓变。



$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$$= -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$= -110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

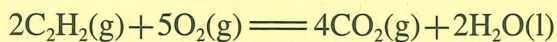
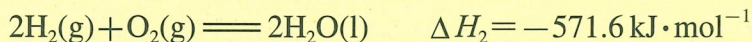
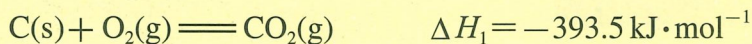
答: 反应 $\text{C(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO(g)}$ 的焓变 ΔH_3 为 $-110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

一个反应的化学方程式可由另外几个反应的化学方程式相加减而得到, 则该反应的焓变亦可以由这几个反应的焓变相加减而得到。



学以致用

请根据下列反应的焓变, 计算C(s)与H₂(g)反应生成1 mol C₂H₂(g)的焓变。

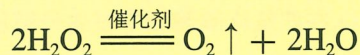


$$\Delta H_3 = -2599.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

化学反应速率的表示方法

观察思考

室温下，有少量催化剂存在时，过氧化氢在水溶液中发生分解反应：



反应过程中过氧化氢的物质的量浓度变化如表2-1所示。

表 2-1 H_2O_2 分解过程中浓度随时间的变化

t/min	0	20	40	60	80
$c(\text{H}_2\text{O}_2)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.80	0.40	0.20	0.10	0.05

1. 在右边的坐标中作出 H_2O_2 分解反应的浓度-时间曲线。
2. 以10 min为时间间隔，请观察任意一个10 min间隔内 H_2O_2 的物质的量浓度的改变值。这些数据给你什么启迪？

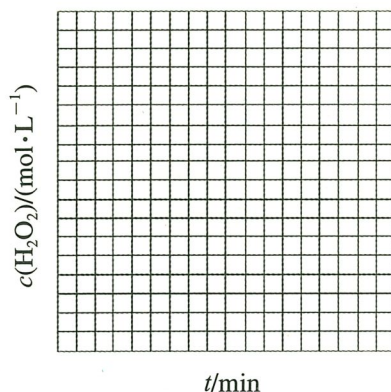


图 2-2 过氧化氢分解反应中过氧化氢的物质的量浓度与时间的关系

化学反应速率 (chemical reaction rate) 可以用单位时间内反应物浓度 (通常使用物质的量浓度) 的减少或者生成物浓度的增加来表示。

对于化学反应：



若以 v 表示化学反应速率， Δc 表示反应物或生成物物质的量浓度的变化 (取绝对值)， Δt 表示一定的时间间隔，则A、B、C、D四种物质对应的化学反应速率为：

$$v(\text{A}) = \frac{\Delta c(\text{A})}{\Delta t}, \text{ 或 } v(\text{B}) = \frac{\Delta c(\text{B})}{\Delta t}, \text{ 或 } v(\text{C}) = \frac{\Delta c(\text{C})}{\Delta t}, \text{ 或 } v(\text{D}) = \frac{\Delta c(\text{D})}{\Delta t}$$

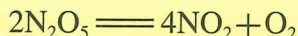
反应物或生成物的浓度变化的单位可以用 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 表示，反应时间的单位可以用s、min、h (秒、分钟、小时) 等表示。

根据 $\frac{\Delta c}{\Delta t}$ 求得的反应速率是在时间间隔 Δt 内化学反应的平均速率。若时间间隔 Δt 非常小，则平均速率接近某一时刻的瞬时速率。瞬时速率也可以在物质的浓度随时间的变化曲线上通过数学方法求得。



交流讨论

N_2O_5 在四氯化碳溶液中的分解反应为:



实验测得, 在67℃时, 反应体系中各物质的浓度随时间的变化如表2-2所示。

表 2-2 N_2O_5 在四氯化碳溶液中发生分解反应的实验数据

t/min		0	1	2	3	4	5
N_2O_5	$c(\text{N}_2\text{O}_5)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	1.00	0.71	0.50	0.35	0.25	0.17
	$\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	-					
	$\frac{\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5)}{\Delta t}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	-					
NO_2	$c(\text{NO}_2)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0	0.58	1.00	1.30	1.50	1.66
	$\Delta c(\text{NO}_2)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	-					
	$\frac{\Delta c(\text{NO}_2)}{\Delta t}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	-					
O_2	$c(\text{O}_2)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0	0.15	0.25	0.33	0.38	0.42
	$\Delta c(\text{O}_2)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	-					
	$\frac{\Delta c(\text{O}_2)}{\Delta t}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	-					

1. 请分别用反应物和生成物的物质的量浓度在单位时间内的变化来表示该反应的速率, 将计算结果填入表2-2。

2. 通过计算可以发现, 虽然反应物和生成物的物质的量浓度在单位时间内的变化都可表示该反应的速率, 但是其数值却不一定相同。请将其数值与化学方程式中相应物质前的化学计量数进行比较, 归纳总结它们之间的关系。

化学反应速率可通过实验测定。要测定不同时刻反应物或生成物的浓度, 可观察、测量体系中某一物质的相关性质, 再进行适当的转换和计算。例如, 过氧化氢的分解反应中有气体生成, 可以测量在一定温度和压强下释放出来的气体的体积; 当溶液中存在有色物质时, 随着反应的进行, 溶液的颜色不断变化, 可以用比色的方法^①测定溶液颜色的深浅, 再根据溶液颜色的深浅与有色物质浓度的正比关系, 确定反应物或生成物在不同时刻的浓度。



图 2-3 用于比色分析的分光光度计

① 利用有色物质对特定波长光的吸收强弱来进行分析的方法。

实验探究



盐酸与大理石反应生成 CO_2 气体，通过测量一定时间内产生 CO_2 气体的体积，可测定该反应的速率。请完成下列化学反应速率的测定实验。

1. 如图2-4所示，在锥形瓶中放入5 g大理石，加入20 mL $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸。每隔10 s观测玻璃注射器中气体的体积，将实验数据记录到表2-3中。

2. 以 $\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$ 为反应速率的单位，计算每10 s时间间隔内的反应速率，将计算结果填入表2-3中。

表 2-3 盐酸与大理石反应的实验数据

时间/s	10	20	30	40	50	60
气体体积/mL						
反应速率/ $(\text{mL}\cdot\text{s}^{-1})$						

3. 以反应时间为横坐标，产生气体的体积为纵坐标，在右边的坐标中绘制 CO_2 气体体积 $[V(\text{CO}_2)]$ -反应时间 (t) 曲线图。

4. 比较你与其他同学的实验结果，如有明显差异，分析产生差异的可能原因。

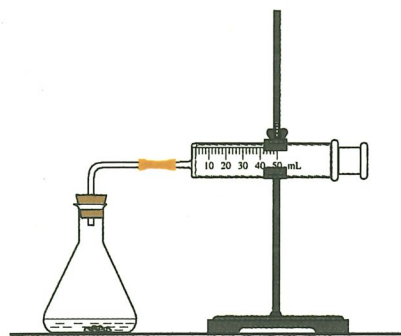


图 2-4 盐酸与大理石反应的实验装置图

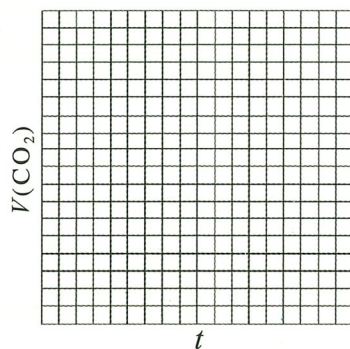


图 2-5 CO_2 气体体积与反应时间的关系

上述实验是在一定温度和压强下，测定一定时间内释放的二氧化碳气体体积，直接求得其平均速率（用 $\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$ 来表示），也可将 CO_2 的体积差转化成盐酸的浓度差求算反应速率（用 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 表示）。

水的电离平衡



温故知新

水是生活中最常见也是最为重要的化合物。水是优良的溶剂，能溶解很多化合物。在水分子的作用下，自然界里存在的许多物质被溶解了，也就有了不同水质的水。其中有些物质在水中分散后能与其他物质接触发生化学反应，生成新的物质。不知你是否想过，作为溶剂的水，自身又有什么特征呢？

实验表明，水是一种极弱的电解质。水分子之间相互作用，按图3-8的方式发生电离：

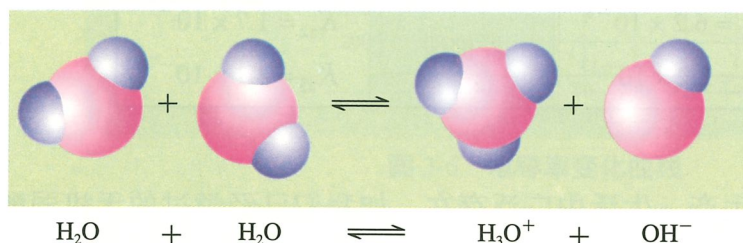


图 3-8 水分子相互作用并发生电离的过程示意图

水的电离方程式可简写为：



水的电离平衡常数可表示为：

$$K = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}_2\text{O})}$$

在一定温度下，纯水和稀溶液中 $c(\text{H}_2\text{O})$ 可视为一定值，因此有：

$$K_w = K \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$$

K_w 称为**水的离子积常数** (ion-product constant for water)，简称水的离子积。实验测得，在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时， K_w 为 1.0×10^{-14} 。水的离子积不仅适用于纯水，也适用于稀的电解质水溶液。



交流讨论

已知在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时，水的离子积常数 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ ；在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时， $K_w = 5.5 \times 10^{-14}$ ；在 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 时， $K_w = 2.0 \times 10^{-13}$ ；而在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时， $K_w = 5.6 \times 10^{-13}$ 。常温下，水电离过程的焓变 $\Delta H = 57\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，且近似认为该焓变不随温度发生变化。请你与同学讨论，不同温度下 K_w 值出现差异的原因。

我们知道， H^+ 和 OH^- 之间发生中和反应，伴随着放热。由此可知，水的电离过程是吸热的。根据化学平衡移动原理，升高温度会促使水的电离平衡向电离的方向移动，水的离子积常数也随之增大。

进一步研究表明，弱电解质的电离是一个吸热过程，因此，升高温度会促使电离平衡向电离的方向移动，电离平衡常数也随之增大。

学以致用



已知在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时， $K_w=1.0\times 10^{-14}$ ； $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时， $K_w=5.6\times 10^{-13}$ 。
若在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时某溶液的 $c(H^+)=1.0\times 10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，则该溶液呈酸性、中性还是碱性？请说明判断的依据。



理解应用

- 下列物质中，属于弱电解质的是（ ）
 - 氯化氢
 - 氢氧化钠
 - 乙醇
 - 一水合氨
- 在醋酸溶液中存在如下平衡： $CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$ 。加入少量下列固体物质，能使电离平衡逆向移动的是（ ）
 - NaCl
 - CH_3COONa
 - Na_2CO_3
 - NaOH
- 水的电离过程为 $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ 。在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 时水的离子积常数分别为 1.0×10^{-14} 、 2.1×10^{-14} 。下列叙述中正确的是（ ）
 - 纯水中 $c(H^+)$ 随着温度的升高而增大
 - 在 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 时，纯水中 $c(H^+) > c(OH^-)$
 - 水的电离度 $\alpha(25\text{ }^\circ\text{C}) > \alpha(35\text{ }^\circ\text{C})$
 - 水的电离过程是放热过程
- 用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸溶液进行导电性实验，发现灯泡亮度很低；用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水进行导电性实验，发现灯泡亮度同样很低。但若将两种溶液等体积混合再进行导电性实验，灯泡亮度却显著增加。请分析其中的原因。
- 一水合氨的电离方程式为 $NH_3\cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ 。若在氨水中加入下表中的物质（保持温度不变），一水合氨的电离平衡以及平衡时 $c(NH_3\cdot H_2O)$ 、 $c(OH^-)$ 如何变化？请填写下表。