

## 反應熱測定

目的 利用簡單的溶液卡計測定酸鹼中和的反應熱

原理 物質間的變化，包括物理變化，化學變化，和核反應通常都伴隨著能量的變化。化學反應根據其能量的變化可區分為吸熱(endothermic)反應與放熱(exothermic)反應兩種。如果一個化學反應必需自外界吸收熱量才能使得生成物達到與反應起始時相同的溫度，則此一反應稱為吸熱反應。若一吸熱反應沒有從外界吸收足夠的熱量，則最後生成物的溫度會較反應物的起始溫度為低。如果一個化學反應必需釋放出熱量才能使得生成物達到與反應起始時相同的溫度，則此一反應稱為放熱反應。若一放熱反應的熱量沒有完全釋出，則最後生成物的溫度會高於反應物起始的溫度。例如在 25 °C 和標準壓力(1 bar)下一莫耳的氫氣和零點五莫耳的氧氣反應生成水：
$$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}$$
，如果最後的生成物是 25 °C 的液態水則在整個反應過程中反應系統會釋放出 285.83 kJ(仟焦耳)的熱量，若在整個反應過程中反應系統沒有釋放出熱量則最後的生成物將會是 2800 °C 的水蒸汽。上述有相同的起始和最終溫度的化學反應稱為等溫反應(等溫所指的是反應有相同的起始和最終溫度，但是在反應的過程中不一定保持恆溫)；沒有釋放出熱量的化學反應過程稱為絕熱反應，而通常反應熱所指的是等溫反應所吸收或釋放的熱量。

焓為熱力學上一個與熱有關的物理量(或稱為熱含量, enthalpy, 簡寫符號為 H)。焓可以解釋為物質在一定的壓力下對外界釋放出熱量的能力。例如在標準壓力下，一莫耳 2800 °C 的水蒸汽和 25 °C 的一莫耳氫氣加上零點五莫耳氧氣有相同的焓，而兩者的焓都較一莫耳 25 °C 的液態水的焓高出 285.83 kJ。就像一定量的某種物質在一定的狀態下會有一定大小的體積一樣，一定量的某種物質在一定的狀態下也會有一定量的焓。但是焓的數量不能像體積一樣可以直接由實驗測定，只有在物質產生變化時其焓的變化值才能由實驗測定。對於一個在等壓下進行的化學反應其焓的變化值等於此反應系統所吸收或釋放的熱量。因為大部份的化學反應是在一定的大氣壓力下進行，所以反應熱又稱為反應焓(簡寫符號為  $\Delta H_{\text{rxn}}$  或  $\Delta H$ )。根據慣例吸熱時我們將熱量定義為正值而放熱時則將熱量定義為負值，所以對於在等壓下進行的等溫化學反應， $\Delta H_{\text{rxn}} > 0$  為吸熱， $\Delta H_{\text{rxn}} < 0$  為放熱。若將一化學平衡方程式與其反應焓並列，兩者合稱為一熱化學方程式(thermochemical equation)，例如



測定反應熱可以使用卡計(calorimeter)。卡計的外圍為一絕熱容器，容器內裝有大量的水，稱為水浴(water bath)。反應物通常裝在浸置於水浴內的一個較小的導熱容器內。有時反應也可以直接在水浴內進行，例如本實驗的酸鹼中和反應。卡計通常用來測定放熱反應的反應熱。對於放熱反應，由於整個卡計為一絕熱系統，所以在反應後其內部溫度會上昇。因為卡計的內部是導熱的，所以在反應開始時其內部各部份有相同的溫度稱為起始溫度以符號  $T_i$  代表，在反應完成後其內部各部份也會達到相同的溫度稱為最終溫度以符號  $T_f$  代表。若我們將整個卡計分成反應系統(反應物與生成物)，水浴，和卡計本體(即整個卡計除了反應系統與水浴的部份，包括了溫度計與攪拌器等裝置)三個部份，並且定義  $q_r$ ， $q_w$ ，和  $q_c$  分別為此三部份在化學反應過程中所吸收的熱量(若是放熱則  $q$  為負值)，因為整個卡計是一個絕熱系統所以

$$q_r + q_w + q_c = 0 \quad (9.1)$$

若  $C_w$  與  $C_c$  分別為水浴和卡計本體的熱容， $\Delta T = T_f - T_i$ ，則

$$q_w = C_w \Delta T, \quad q_c = C_c \Delta T \quad (9.2)$$

且  $q_w$  與  $q_c$  兩者均為正值。由(9.1)，(9.2)兩式可得

$$q_r = -(q_w + q_c) = -(C_w + C_c) \Delta T < 0 \quad (9.3)$$

當反應是在等壓下進行時，如本實驗，則

$$q_r = \Delta H_{\text{rxn}(\text{非等溫})} = \Delta H_{\text{rxn},T_i} + C_r \Delta T \quad (9.4)$$

其中  $C_r$  為生成物及未反應的反應物的總熱容，而整個式子可以想成：反應先在  $T_i$  的恆溫下進行釋放了  $-\Delta H_{\text{rxn},T_i}$  的熱量，其中  $C_r \Delta T$  被反應系統本身所吸收，其餘的才釋放到水浴和卡計本體，即  $(-q_r) = (-\Delta H_{\text{rxn},T_i}) - (C_r \Delta T)$ 。將(9.4)式代入(9.3)式可得

$$\Delta H_{\text{rxn},T_i} = -(C_r + C_w + C_c) \Delta T \quad (9.5)$$

由於通常水浴的質量遠大於反應系統的質量，所以  $C_w \gg C_r$ ，(9.5)式

可進一步簡化為：

$$\Delta H_{\text{rxn,Ti}} \approx -(C_w + C_c) \Delta T \quad (9.6)$$

卡計有許多不同的種類，通常精密的卡計裝置相當複雜，而最基本的卡計只需要一個絕熱容器和溫度計。在本實驗中我們將使用發泡塑膠(styrofoam，發泡聚苯乙烯)材質的杯子(就是通常用來盛咖啡等熱飲料，用完就丟的杯子)做為絕熱容器，以自行製作卡計，用來測定稀酸和稀鹼溶液的中和反應熱。水為此反應系統的溶劑，就是水浴，反應直接在水浴內進行。造好卡計以後我們必需先測定卡計本體(杯子，杯蓋，和溫度計)的熱容  $C_c$ ，水浴的熱容  $C_w$  則以溶液的總體積，密度( $\approx 1.00 \text{ g/mL}$ )，和水的質量比熱(specific heat，簡寫符號為  $s$ ； $\approx 4.18 \text{ J}\cdot\text{C}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ )三者的乘積估算。再由所測得反應前後的溫度差由(9.6)式可以算出  $\Delta H_{\text{rxn,Ti}}$ ，也就是酸鹼中和反應在本實驗的起始溫度時的反應焓。此反應焓若除上反應物的莫耳數則為莫耳反應焓。

**器材** 200mL 發泡塑膠杯，杯蓋，一小段橡皮管(約 1 cm)，100 mL(或 50 mL)量筒，本生燈，100°C 的溫度計，500 mL 燒杯，100mL 燒杯

**藥品** 蒸餾水，冰塊，1.00M 鹽酸溶液( $\text{HCl(aq)}$ )，1.00M 醋酸溶液( $\text{CH}_3\text{COOH(aq)}$ )，1.00M 氫氧化鈉溶液( $\text{NaOH(aq)}$ )，1.00M 氨水溶液( $\text{NH}_3\text{(aq)}$ )

## 實驗步驟

### A. 卡計的準備

每一組領取兩個發泡塑膠杯、一個杯蓋、一個加蓋之溫度計，此簡單之裝置作為實驗之卡計。

### B. 溫度計的校正

1. 將卡計的溫度計取出並另取一支相同的溫度計。分別將它們當做 1 號(套上橡皮管的)及 2 號(沒有套上橡皮管的)溫度計。
2. 取一 400 mL 燒杯倒入自來水，再將兩支溫度計同時並排浸入。約三分鐘後分別記錄兩支溫度計的讀數至  $0.1^\circ\text{C}$ 。在往後的步驟中，以 1 號溫度計為標準，所有 2 號溫度計的讀數都要依據本步驟的結果做修正。(例如若 1 號，2 號溫度計在本步驟的讀數分別為  $24.8^\circ\text{C}$  與  $25.5^\circ\text{C}$ ，則往後所有 2

號溫度計的讀數都要減掉  $0.7^{\circ}\text{C}$ 。)

### C. 卡計本體熱容的測定

1. 取兩個乾燥過的 100 mL 燒杯，分別以量筒量取 50.0 mL 的蒸餾水置入。其中一個以冰浴(步驟 B.2 的 500 mL 燒杯中加入冰塊)冷卻至約  $10^{\circ}\text{C}$ ，稱為冷水。另一個則加熱至約  $40^{\circ}\text{C}$ ，稱為溫水。
2. 將冷水倒入卡計，5 分鐘後記錄其溫度 ( $T_1$ )。同時以 2 號溫度計讀取溫水的溫度並予校正 ( $T_2$ )。迅速地將溫水倒入卡計內，蓋上杯蓋，用溫度計輕輕的攪拌並記錄攪拌後所達到的最高溫度 ( $T_3$ )。
3. 計算溫水所失去的熱量與冷水所得到的熱量。兩者的差異就是卡計本體所吸收的熱量，再將其除以溫度差(混合後最高溫度減冷水溫度)就得到卡計本體的熱容。
4. 卡計本體熱容的測定並不考慮卡計本體會散熱(卡計本體只會吸熱不會放熱)，亦即計算出溫水失去的熱量必須大於冷水得到的熱量，否則須重做實驗。  
檢驗：當  $T_2 - T_3 < T_3 - T_1$  則重做實驗。

### D. 強酸與強鹼的中和

1. 將卡計和溫度計以蒸餾水沖洗後擦拭乾，並取一個洗淨乾燥過的 100 mL 燒杯。
2. 以量筒量取 25.0 mL 的 1.00M NaOH 溶液和 25.0 mL 的 1.00M HCl 溶液分別置於卡計及 100mL 燒杯內。
3. 當兩溶液的溫度相差在  $0.5^{\circ}\text{C}$  以內時，記錄兩者的平均溫度，並迅速地將 HCl 溶液倒入卡計內，蓋上杯蓋，用溫度計輕輕的攪拌並記錄反應後所達到的最高溫度。
4. 計算出 HCl 與 NaOH 的中和的反應焓以及莫耳反應焓。
5. 寫出 HCl 與 NaOH 的中和的離子熱化學方程式。

### E. 弱酸與強鹼的中和

使用 1.00M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  溶液和 1.00M NaOH 溶液，重複 D 的步驟。

### F. 強酸與弱鹼的中和

使用 1.00M HCl 溶液和 1.00M NH<sub>3</sub> 溶液，重複 D 的步驟。

### G. 弱酸與弱鹼的中和

使用 1.00M CH<sub>3</sub>COOH 溶液和 1.00M NH<sub>3</sub> 溶液，重複 D 的步驟求得兩者完全中和的莫耳反應焓。

弱酸與弱鹼的中和，由於反應可能不完全，因此不易計算其莫耳反應焓。即使酸鹼完全中和，由於其反應速率較慢，以本實驗的簡易卡計測定其反應焓也可能因為不完全的絕熱在長時間下失熱太多而無法得到正確的結果。但是利用高中化學學過的黑斯定律(Hess' Law)，我們可以由步驟 D, E, F 的結果計算等量的 1.00M 醋酸溶液(CH<sub>3</sub>COOH(aq))與 1.00M 氨水溶液(NH<sub>3</sub>(aq))完全中和的莫耳反應焓。

由實驗所求的莫耳反應焓與由黑斯定律計算所得的結果比較。



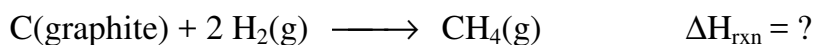
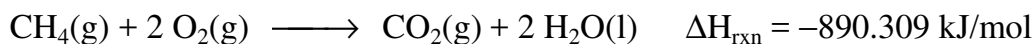
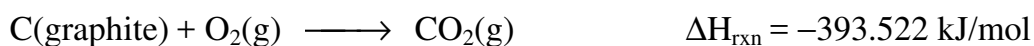
## 實驗九 反應熱測定

## 實驗前問題

學系	學號	姓名	組別	日期
----	----	----	----	----

1. (1) 解釋何謂黑斯定律(Hess' Law)。

(2) 利用黑斯定律及下列的熱化學方程式計算在 25°C 和標準壓力下由石墨與氫氣生成一莫耳甲烷的反應焓(此反應焓又稱為甲烷的莫耳生成焓或莫耳生成熱。但此反應在上述的條件下並不能進行，因此其反應焓也不能直接由實驗測定。):



2. 分別寫出實驗步驟 D, E, F, G 酸鹼中和反應的離子方程式(ionic equation, or net ionic equation)。(強酸，強鹼，與所生成的鹽類均為強電解質；弱酸與弱鹼為弱電解質)。

D:

E:

F:

G:





## 實驗九 反應熱測定

## 實驗報告

學系                      學號                      姓名                      組別                      日期

---

結果（網底之空格為實驗觀察或記錄之數據，其餘則填入計算數據）

## B. 溫度計的校正

1 號溫度計的讀數:	°C	2 號溫度計的讀數:	°C
------------	----	------------	----

## C. 卡計熱容的測定

（溫度皆為校正後之數據）（ $1\text{cal}=4.18\text{J}$ ， $\Delta H=m \times s \times \Delta T$ ）

溫水溫度 ( $T_2$ ):	°C	溫水下降溫度: ( $T_2 - T_3$ )	°C	溫水失去熱量:	J
冷水溫度 ( $T_1$ ):	°C	冷水上升溫度: ( $T_3 - T_1$ )	°C	冷水得到熱量:	J
混合後最 高溫 ( $T_3$ ):	°C	當 $T_2 - T_3 < T_3 - T_1$ 重做實驗。		卡計吸收熱量:	J
				卡計上升溫度:	°C
				卡計熱容( $C_c$ ):	J/°C

計算如下：



## D,E,F,G 酸鹼中和反應熱的測定

	D. 強酸 + 強鹼	E. 弱酸 + 強鹼	F. 強酸 + 弱鹼	G. 弱酸 + 弱鹼
鹼液溫度(°C)				
酸液溫度(°C)				
平均溫度(°C)				
混合後最高溫(°C)				
溫差(°C)				
水浴熱容( $C_w$ ) (J/°C) (= $m \times s = 50\text{mL} \times 1.00\text{g/mL} \times 4.18\text{J/g}\cdot^\circ\text{C}$ )				
反應焓(J) (= $-(C_w + C_c) \times \text{溫差}$ )				
莫耳數 (mole) (= $1.0\text{M} \times 25 \times 10^{-3}\text{L}$ )				
莫耳反應焓(KJ/mol)				
離子熱化學方程式				

計算：由步驟 D,E,F 的結果，依黑斯定律計算等量的 1.00M 醋酸溶液與 1.00M 氨水溶液完成中和的莫耳反應焓。

比較：由實驗數據及黑斯定律之計算值，比較弱酸與弱鹼中和反應熱的大小並計算其誤差。



## 問題

1. 由實驗所求得的強酸強鹼，弱酸強鹼，與強酸弱鹼中和的莫耳反應焓，
  - (1) 三者是否相同？
  - (2) 如果不同的話，是完全由實驗誤差所產生的不同呢？還是它們本來就有所不同？為什麼？
  
2. 本實驗的卡計無法達到完全的絕熱，仍有一部份的反應熱會散發到卡計之外。
  - (1) 這個因素會使得本實驗所求得的莫耳反應焓（為負值），較理論值產生怎樣的誤差？（加絕對值後比較）
  - (2) 除了改善卡計的絕熱性以外，有沒有其他的辦法，例如從改變可行的實驗條件上著手，以減小此誤差？

## 討論

