# 第1章 物质及其变化的一些基本定律

## 1.1典型试题及解析

**例1-1.** 判断下列说法是否正确，并说明理由。

(1) 对应于某一状态的热力学能是可以直接测定的。

(2) 反应的速率常数大，反应速率一定高。

**解：**(1) 这种说法不对。

热力学能的绝对值是难以确定的。

(2) 这种说法不对。

速率不仅与速率常数有关，还与浓度、压力条件有关。

**例1-2.** 298K时，在恒容量热计中测得1.00 molC6H6（l）完全燃烧生成H2O(l)和CO2(g)时，放热3263.9 kJ。计算恒压下1.00 molC6H6（l）完全燃烧时的反应热效应。

C6H6(l)+O2(g)

H2O(l)+ CO2(g)

恒*T*、*V*

**解：**

C6H6(l) +  O2 (g)→3H2O(l)+ 6CO2(g)

∵*Qv* = −3263.9 kJ，且*QP* = *QV* + △*nRT*

∴*QP* = −3263.9 +（6-）×8.314×298×10−3 = −3267.6 kJ

∴*QP* = −3267.6 kJ·mol−1

**例1-3.** 查表计算下列反应的标准摩尔焓变：

(1) Fe2O3(s) + 3CO(g) = 3CO2(g) + 2Fe(s)

(2) 2NO2(s) = 2NO(g) + O2(g)

**解：** (1) Fe2O3(s) + 3CO(g) = 3CO2(g) + 2Fe(s)

 −824.4 −110.525 −393.509 0

= ∑(*ν*i)(生成物)–∑(*ν*i)(反应物)

=[3×(−393.509)+2×0] – [−824.4+3×(−110.525)] = −24.552 kJ·mol−1

(2) 2NO2(s) = 2NO(g) + O2(g)

 33.18 90.25 0

= ∑(*ν*i)(生成物)–∑(*ν*i)(反应物) = 2×90.25+0 –2×33.18 = 114.14 kJ·mol−1

**例1-4.** 试举例说明质量作用定律只适用于基元反应的理由。

**解：**质量作用定律的内容是：基元反应的化学反应速率与反应物浓度以其计量数为指数的幂的连乘积成正比。许多化学反应不是基元反应，而是由两个或多个基元步骤完成的复杂反应。对于复杂反应，其反应的速率方程只有通过实验来确定。例如，反应：

2H2 + 2NO → 2H2O + N2

其速率方程为= *kc*(H2)⋅*c*2(NO)，而不是= *kc*2(H2)⋅*c*2(NO)。由此可见，质量作用定律只适用于基元反应。

**例1-5.** 简要解释：

(1) 反应物间所有的碰撞并不是全部有效的。

(2) A(g) + B(g) → C(g)，总反应并不一定都是二级反应。

(3) 在反应机理中，最慢的一步反应决定总反应的速率。

**解：**(1) 由于某些参加碰撞的分子所具有的能量小于活化能，有些分子在碰撞时的取向不合适，所以所有碰撞不可能全有效。

(2) 大多数化学反应不是基元反应，其反应历程复杂。对于复杂反应，反应级数不是由反应方程式而是由实际的反应机理来确定。通常反应级数由实验测定。

(3) 快的反应能迅速供给慢反应所需的反应物或很快消耗慢反应的产物。所以总的反应速率为最慢的一步制约。

## 1.2 试题

一. 填空题

1. 当体系的状态被改变时，状态函数的变化只决定于 ，而与 无关。

2. 已知反应2H2O(g) = 2H2(g) + O2(g)，= 483.6 kJ·mol−1，

则(H2O，g) = kJ·mol−1。

3. 等温等压条件下，只做体积功的反应，*QP* = ，而恒容反应时，*QV*= 。

4. 某反应A + 2B = C + D为基元反应，其反应速率表达式是 ，反应级数是 。

5. 根据阿仑尼乌斯公式，随温度的升高，其速率常数*k*将 ；对不同反应，其活化能越大，速率常数*k*将 。

二. 判断题

1. 化学热力学中，标准状态条件是指压力为101.325 kPa，温度为298.15 K。( )

2. 系统的状态函数之一发生变化，系统的状态不一定变化。 ( )

3. 反应的焓变和反应热是同一概念。 ( )

4. 某反应2A+B=A2B，其反应速率表达式是=*kc*x(A)⋅*c*y(B)，反应级数是x+y。( )

5. 反应N2(g) + 3H2(g) = 2NH3(g)，已知某温度下反应速率(NH3) = 0.2 mol·dm−3·h−1，则(H2) = 0.2 mol·dm−3·h−1。 ( )

6. 由Arrhenius公式可知，加快反应速率的唯一方法是升高反应温度。 ( )

7. 反应A + B → C，若是基元反应，该反应只能是二级反应。 ( )

三. 选择题

1. 如果系统经过一系列变化，最后又变到初始状态，则系统的( )。

(A) *Q* = 0，*W* = 0，Δ*U* = 0，Δ*H* = 0 (B) *Q* ≠0，*W* ≠0，Δ*U* = 0，Δ*H* = *Q*

(C) *Q* = |*W*|，Δ*U* = *Q* − W，Δ*H* = 0 (D) *Q* ≠|*W*|，Δ*U* = *Q* − *W*，Δ*H* = 0

2. 升高温度能提高反应速率的主要原因是( )。

(A) 增加了活化分子百分数 (B) 降低了反应的活化能

(C) 增加了反应物分子间的碰撞频率 (D) 增大了平衡常数

3. 对于理想气体的内能有下述四种理解：

(1) 状态一定，内能也一定；

(2) 对应于某一状态的内能是可以直接测定的；

(3) 对应于某一状态，内能只有一个数值，不可能有两个或两个以上的数值；

(4) 状态改变时，内能一定跟着改变。

其中正确的是：( )

(A) (1)，(2) (B) (3)，(4) (C) (2)，(4) (D) (1)，(3)

四. 计算题

1. 已知反应：CO(g) + O2(g) = CO2(g)。在298K，Δ*U* θ = −282.0 kJ，求此反应的标准摩尔焓变。

2. β−丁酮二酸在水溶液中分解成丙酮和二氧化碳的反应，其分解反应速率常数在298 K时为1.08×10−4 s−1，在333 K时为5.48×10−2 s−1，试求该分解反应的活化能。

五. 综合分析题

1. 一般情况下，升高温度反应速度加快了，为什么？试用阿伦尼乌斯公式说明。

2. 温度不变时，给反应加入正催化剂，为什么反应速度加快了，试用阿伦尼乌斯公式说明。

3. 简述在合成氨生产中：N2(g)+3H2(g) ⇌ 2NH3(g)，Δr*H*θ= −92.4 kJ·mol−1，工业上采用温度控制在673~773 K，而不是更低些，压力控制在30390 kPa而不是更高？

## 1.3 参考答案

一. 填空题

1. 体系的始态和终态，变化途径。 2. -241.8。

3. Δ*H*，Δ*U*。 4.*= k c*(A) *c*2(B)，3。 5. 增大，越小。

二. 判断题

1. × 2. × 3. × 4. √ 5. √ 6. × 7. ×

三. 选择题

1. C 2. A 3. D

四. 计算题(略)

1. −283.2 kJ·mol−1。 2. *E*a = 97.6 kJ·mol−1。

五. 综合分析题

1. 答：阿累尼乌斯公式为 *k* =Aexp(−*E*a/*RT*)，对给定反应A、*E*a是定数，温度升高使exp(−*E*a/*RT*)变大，即*k*变大。在其它条件不变时，反应速度完全由速度常数*k*决定，所以*k*增大必然使增大。

2. 答：温度不变时，给反应加入正催化剂，作用是降低反应的活化能。根据*k* =Aexp(−Ea/RT)，*E*a的降低，使exp(−Ea/*RT*)增大，A为常数，则*k*增大。在其它条件一定时，*k*与成正比，所以活化能的降低必然导至反应速度的加快。

3. 答：对于此反应，低温有利于提高反应物的转化率，但低温反应速度慢，使设备利用率低，单位时间合成氨量少，为使其有较高的转化率和较快的反应速度，单位时间内合成较多的氨，常以催化剂的活性温度为该反应的控制温度。高压对合成氨有利，但压力过高对设备要求高，运转费高，因此，压力不宜过高，为了得到更多的氨，常用加压、冷却合成气的方法，以分离氨，使平衡右移。