1. 我们假定在理想溶液中，应在给定温度和压强条件下，无溶剂理想混合吉布斯自由能在反应进行一半的时候达到极小值。请证明之。

解：题干中表述了两个过程，一是A与B的可逆反应，二是A与B混合的过程。

先描述混合过程，。当考虑化学反应时：

其中表示初始的A物质摩尔数，表示初始的B物质摩尔数。

当达到极值时，，所以有：

又由于，故而时，无溶剂理想混合自由能达到极小值，相当于该反应进行到一半。

1. 在上题的反应系统中加入溶剂，起始的时候，的摩尔分数为、为零。依然是理想溶液。请找出系统理想混合吉布斯自由能的极小值。若第（1）题和本题初始反应物都是，请作图比较溶剂加入的效应。

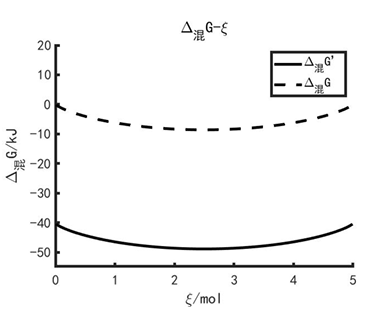
解：先描述混合过程，。

由于初始条件下，B为0，所以。考虑化学反应后：

达到极值时，，可解得：

同理，由于二阶导大于0，所以极小值对应。

先控制初始反应物为（对于第一题而言，体系内只有初始反应物，即）。取温度为室温，可绘图如下所示：



1. 从气体出发，加氢气制备甲酸。写出反应式，请查表得到标准热力学数据，计算和的平衡常数。

解：首先写出反应式：。

查询各个物质在下的热力学数据可得：

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 物质 |  |  |  |  |
|  | -395.3 | 0 | -362.63 | -362.72 |
|  | -393.51 | 0 | -378.6 | -425.09 |
|  | 213.79 | 130.68 | 248.7 | 129.0 |
|  | 37．13 | 28.8 | 45.68 | 98.10 |

其中，还需知晓C、氧气的S才能计算出生成吉布斯自由能。

时：

发生反应，已知下的和，可得、。

由于随着温度变化，和发生改变，在假设不变的情况下，存在：

所以当温度为时，，。而，。

时：

由于甲酸的沸点小于，所以发生反应，已知下的、。

同上题，当温度为时，，。而，

注：1，表中红色笔迹是通过计算得到，而非实际查到的，可以与最后计算结果最比较。2，答案中红色笔迹的公式是由和得到的。3，本题还可以使用平衡常数和温度的关系式求解，区别在于假定了是固定的。

1. 希望你上题计算平衡常数的时候考虑了配平。如果把你的所有配平系数乘以，那么，平衡常数值会不会有变化。先判断，给出结论。然后，用数据证明你的结论。

解：平衡常数会变为原来的2次方。

例如3题中的反应，。，。

1. 请证明，任意两个反应电子态之间的浓度比可以通过直接构建一个反应来实现，而不必从产物“0”出发写两个联立反应。（P508题15）

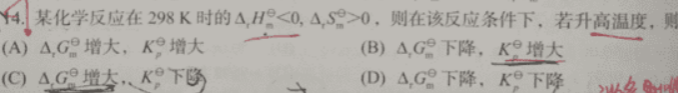
解：对于反应而言，可以引入反应物，得到以下三个反应式：

又由于盖斯定律，有成立。

所以。

由此可见，A、B之间直接建立反应得到的结果和从产物0联立的结果相同。

1. 请分析下面给出的两个解答方案，帮助这位同学找出正确答案。错误的答案，请指明错在哪里。



同学的问题：这道题我们在处理的时候使用了两种方法。

第一种，采用，这个时候温度升高，是大于零的，所以是降低，又因为，所以我们可以推出是增大的。

第二种，根据范特霍夫方程，我们可以得到，。该式推导为积分式子。温度升高，又是小于零的，故可以得到K应该是减小的，所以，使得是增大的。

这两个说法似乎都对，但是结果这个结果又只会有一个？

解：两种方法均有问题。

第一种方法只考虑了的温度相关项（甚至忽略了和随温度的变化），没有考虑到中，温度的变化。

第二种方法则是式子表述错误，积分式子应为。

实际上将和直接求导，就可以发现和都是随温度增大而变小的。