

# 什麼是焓?什麼是自由能?

鄧新弘

臺北市立建國高級中學

## 壹、前言

在高中的物理教育中，理想氣體方程式以及氣體動力論使得學生們對於壓力、溫度和內能等物理量能有些基本認識，但在熱力學當中，還有許多重要的物理量是高中物理教育較少提到的。本文主要從熱力學的觀點，簡短地介紹焓與吉布斯自由能兩個概念，並舉例說明如何應用在化學領域上。

## 貳、科普書的常客:熵

熵(entropy)，是科普中很常見的熱學物理量，這概念是由於早期對於熱機(一種利用熱量的進出，而對外做功的機器)的分析當中淬煉出來，經過克勞修斯(Clausius)的定量分析中所提出。熱力學第二定律描述關於系統熵的變化:

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (1)$$

$dS$  為系統熵的變化、 $dQ$  為進入系統的熱量， $T$  為溫度。

若在孤立的系統裡，因為系統不跟環境有任何的交流，熱力學第二定律可寫成常見的形式:

$$dS \geq 0 \quad (2)$$

上式描述孤立系統的總熵不變(為可逆)或持續增加(為不可逆)。

最後由波茲曼(Boltzmann)的研究中，發現熵這個巨觀物理量的微觀意義:

$$S = k \ln w \quad (3)$$

上式為著名的波茲曼方程式， $S$  為熵、 $k$  為波茲曼常數， $w$  是所對應到的微觀狀態數目。而熱力學第二定律(2)式在這意義下則表示大自然會趨向所對應到微觀狀態數目最多的宏觀態。

## 參、何謂狀態函數

焓(enthalpy)與自由能(free energy)在熱力學和基礎化學中也是相當重要的。首先焓和自由能都屬於狀態函數，那什麼是狀態函數呢?狀態函數指的是這個函數只跟本身的狀態參數有關，跟如何形成此狀態的過程無關。來打個比方:帳篷所在的海拔高度只與它跟海平面的垂直距離有關，跟露營者走哪條路徑上山搭建無關。

內能也屬於狀態函數，由熱力學第一定律:

$$dU = dQ - PdV \quad (4)$$

$dU$  為系統內能變化、 $dQ$  為由外界進入系統的熱量、 $P$  為系統壓力、 $V$  為系統體積， $PdV$  則代表系統對外做功。(4)式即為考慮簡單情況下的能量守恆。

若討論的情況為可逆過程，則  $dQ = TdS$  .....(5)式。將(5)式代入(4)式，得:

$$dU = TdS - PdV \quad (6)$$

由(6)式可知，內能  $U$  可以利用兩個狀態參數:熵  $S$  和體積  $V$  來做描述，以數學符號表達即為:  $U(S, V)$ 。且因  $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$ ，與(6)式相比，可得下列關係式:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad (8)$$

## 肆、談談一點數學:勒壤得轉換

那既然焓、自由能和內能都為狀態函數，那這些函數彼此之間，會不會有些關聯呢?讓我們先看一個簡單的數學例子:有一函數  $y = f(x) = x^2$ ， $y$  隨  $x$  而變，若以直角座標作圖，此圖形為拋物線，如圖 1。那還有沒有其他方式去描述這條拋物線呢?

對函數微分  $\frac{dy}{dx} = 2x$ ，可得到圖形上任一點的斜率。以在拋物線上的點(2,4)為例，其相切直線的斜率為 4，並依據直線方程式  $y = 4x + b$ ，求得此相切直線在  $y$  軸上的截距  $b = -4$ ，如圖 2。

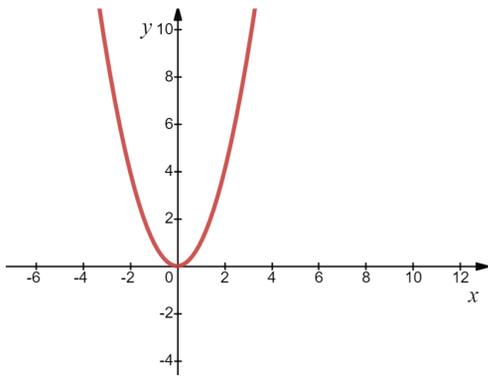


圖 1：拋物線  $y = x^2$

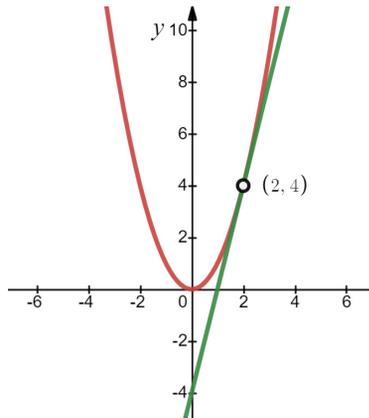


圖 2：拋物線以及通過點(2, 4)的相切直線

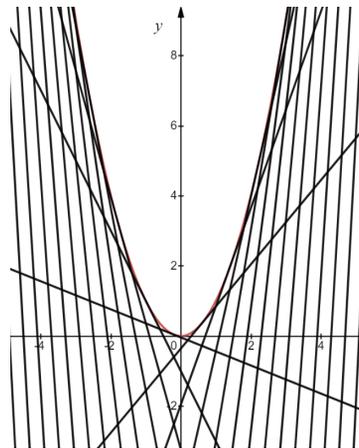


圖 3

原則上，可以找到通過圖形上任何一點所對應到的相切直線，如圖 3。而這無窮多條的相切直線則可以用來描述此拋物線。一條直線可由斜率  $\frac{dy}{dx}$  以及截距  $b$  決定，而無限多條的直線可由相對應的斜率和截距描述，其斜率和截距存在著函數關係。若令一新變數  $p$  代表斜率，則依據上述例子：

$$\text{斜率 } p \equiv \frac{dy}{dx} = 2x \tag{9}$$

$$\text{y軸截距 } b = y - px = x^2 - px = \frac{-1}{4} p^2 \tag{10}$$

而這函數關係  $b = \frac{-1}{4} p^2$  就是以另一種方式去描述拋物線  $y = f(x) = x^2$ 。

令  $g(p) \equiv b$ ，第(10)式可改寫為：

$$g(p) = f(x) - px \quad (11)$$

$g(p)$  即為  $f(x)$  的勒壤得轉換(Legendre transformation)。

## 伍、定義焓和吉布斯自由能

接下來，讓我們先直接看看焓和吉布斯自由能(Gibbs free energy)的定義：

$$\text{焓 } H(S, P) \equiv U(S, V) + PV \quad (12)$$

$$\text{吉布斯自由能 } G(T, P) \equiv U(S, V) - TS + PV \quad (13)$$

而由第(8)式、第(7)式可知， $(\frac{\partial U}{\partial V})_S = -P$ 、 $(\frac{\partial U}{\partial S})_V = T$ 。

將第(11)式和第(12)式、第(13)式相較，可知焓和吉布斯自由能皆為內能的勒壤得轉換。(吉布斯自由能為內能做兩次勒壤得轉換)

由(4)式以及(12)式，可得焓的變化量：

$$dH = dU + d(PV) = dQ - PdV + d(PV) \quad (14)$$

若在定壓的情況下，(14)式可寫成：

$$dH = dQ \quad (15)$$

表明在定壓的過程下，焓的變化量等於進入系統的熱量。

由(4)式以及(13)式，可得吉布斯自由能的變化量：

$$dG = dU(S, V) - d(TS) + d(PV) = dQ - PdV - d(TS) + d(PV) \quad (16)$$

若在定壓定溫的情況下，(16)式可寫成：

$$dG = dH - TdS \quad (17)$$

表示吉布斯自由能的變化量要考慮焓的變化量、系統熵的變化量以及溫度。

與熱力學第二定律(1)式比較，可知：

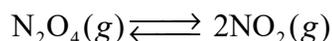
$dG > 0$	此反應不會自發反應
$dG = 0$	正逆反應達成平衡
$dG < 0$	此反應會自發反應

在定溫定壓下(我們一般討論的情況)，由吉布斯自由能的變化可判斷此反應會不會自主發生。

## 陸、應用在化學上

焓和吉布斯自由能的概念常出現於化學領域。在普通化學的教科書裡，都會附有化合物的標準莫耳生成焓  $\Delta H_f^0$ ：在標準狀態(1atm)下，生成 1 莫耳化合物吸收(符號為正)或放出(符號為負)的熱量。標準莫耳生成自由能  $\Delta G_f^0$ ：在標準狀態(1atm)下，生成 1 莫耳化合物所需的自由能變化量，如表 1。

藉由焓的變化，可以知道化學反應是吸熱還是放熱。而計算吉布斯自由能的變化，可以預測出化學反應式是否為自發反應。讓我們在等溫 25°C 的情形下，以下面化學反應式為例子來說明：



首先討論上述反應式的自由能變化。由於在化學反應的過程中，反應物和生成物的分壓(針對於氣體)是動態變化的，所以需要考慮自由能隨著壓力變化的情況：

$$\Delta G_p = \Delta G_f^0 + \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dp \quad (18)$$

上式  $\Delta G_p$  表示在壓力  $P$  下的莫耳生成自由能。

且根據熱力學關係式：

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (19)$$

及理想氣體方程式(為了簡化計算過程，將上述氣體都視為理想氣體):

$$PV = nRT \quad (20)$$

將(19)式、(20)式代入第(18)式，可得:

$$\begin{aligned} \Delta G_p &= \Delta G_f^0 + \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dp \\ &= \Delta G_f^0 + RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \end{aligned} \quad (21)$$

由(21)式可知在等溫情況下，理想氣體的莫耳生成自由能隨著氣體的分壓大小而改變。

整個反應式的自由能變化  $\Delta G_t$  為:

$$\Delta G_t = 2\Delta G_{NO_2} - \Delta G_{N_2O_4} \quad (22)$$

將(21)式代入(22)式，得到:

$$\Delta G_t = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\left(\frac{P_{NO_2}}{P_0}\right)^2}{\left(\frac{P_{N_2O_4}}{P_0}\right)} \quad (23)$$

由(23)可知，反應式的總自由能變化  $\Delta G_t$  與其反應物及生成物的分壓或是濃度(針對液體)

有關，在反應過程中，呈現一種動態的變化。

$\Delta G^0$  則表示在標準狀態下的反應式總自由能變化，這可經由查詢反應物及生成物的標準莫耳自由能後計算得到  $\Delta G^0 = 2 \times 51.24 \text{ kJ/mol} - 1 \times 97.52 \text{ kJ/mol} = 4.96 \text{ kJ/mol}$ 。當反應達成

平衡時  $\Delta G_t = 0 \dots\dots(24)$ ，代入(23)式，得:

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\left(\frac{P_{NO_2平}}{P_0}\right)^2}{\left(\frac{P_{N_2O_4平}}{P_0}\right)} \quad (25)$$

即可得到平衡時，反應物及生成物的分壓比例  $\frac{\left(\frac{P_{NO_2平}}{P_0}\right)^2}{\left(\frac{P_{N_2O_4平}}{P_0}\right)}$ ，這就是化學常提到的平衡常數

$K_p$ ，經計算可得到在定溫  $25^\circ\text{C}$  下，此反應的  $K_p \approx 0.14$ 。

接下來討論焓的變化，由(12)式及(20)式可知，對於理想氣體來說，焓只跟溫度有關，不隨分壓而變。查詢標準莫耳生成焓後可得到，正反應  $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$  為吸熱反應， $\Delta H_f \approx 57\text{kJ}$ 。

熱力學中的概念在化學領域有許多實際的應用，本文中提到的焓與吉布斯自由能即是一個例子。

表 1：(摘自於普通化學教科書[2])

A-10		Appendixes					
		Thermodynamic Quantities for Substances and Ions at 25°C					
Substance or Ion	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (J/mol·K)	Substance or Ion	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G_f^\circ$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (J/mol·K)
Li <sup>+</sup> (aq)	-278.5	-293.3	13.4	NH <sub>4</sub> Cl(s)	-314.6	-203.1	94.86
Li <sup>+</sup> (g)	685.7	648.5	132.9	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (s)	-365.6	-184.0	151.1
LiBr(s)	-350.9	-341.6	74.06	NO(g)	90.29	86.60	210.6
LiCl(s)	-408.3	-384.0	59.30	NO <sub>2</sub> (g)	33.10	51.24	239.9
LiF(s)	-616.9	-588.7	35.66	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	-207.4	-111.3	146.4
LiI(s)	-270.1	-269.7	85.77	N <sub>2</sub> O(g)	82.05	104.2	219.9
<b>Magnesium</b>				N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	9.079	97.72	304.3
Mg(g)	147.1	112.6	148.5	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (l)	-19.56	97.52	209.2
Mg(s)	0	0	32.67	NOCl(g)	51.71	66.08	261.6
Mg <sup>+</sup> (g)	891.0	848.6	154.3	HNO <sub>3</sub> (aq)	-207.4	-111.3	146.4
Mg <sup>2+</sup> (aq)	-466.9	-454.8	-138.1	HNO <sub>3</sub> (g)	-134.3	-73.99	266.3
Mg <sup>2+</sup> (g)	2351	—	—	HNO <sub>3</sub> (l)	-174.1	-80.79	155.6
MgCO <sub>3</sub> (s)	-1111.7	-1028.1	65.85	<b>Oxygen</b>			
MgCl <sub>2</sub> (s)	-641.6	-592.1	89.63	O(g)	249.2	231.8	160.9
Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub> (s)	-461.1	-400.9	87.86	O <sub>2</sub> (g)	0	0	205.0
MgO(s)	-601.2	-568.9	26.92	O <sub>3</sub> (g)	142.7	163.2	238.8
Mg(OH) <sub>2</sub> (s)	-924.7	-833.7	63.24	OH <sup>-</sup> (aq)	-230.0	-157.3	-10.75

## 柒、結論

本文簡短地介紹焓與吉布斯自由能兩個狀態函數，以及它們之間的數學結構：勒壤得轉換。並說明在定溫定壓下，吉布斯自由能變化的判定方法基本上是熱力學第二定律的一種闡釋。最後以四氧化二氮的反應式，去計算焓與吉布斯自由能變化所代表的意義。

## 捌、參考資料

[1]Desmos- Legendre transformation。

[2]Darrell D.Ebbing & Steven D.Gammon General Chemistry (Ninth Edition)

[3]邱智宏：化學平衡常數有沒有單位？科學教育月刊 第 375 期