

第10章 自發性、熵及自由能

台灣大學化學系

林萬寅 教授

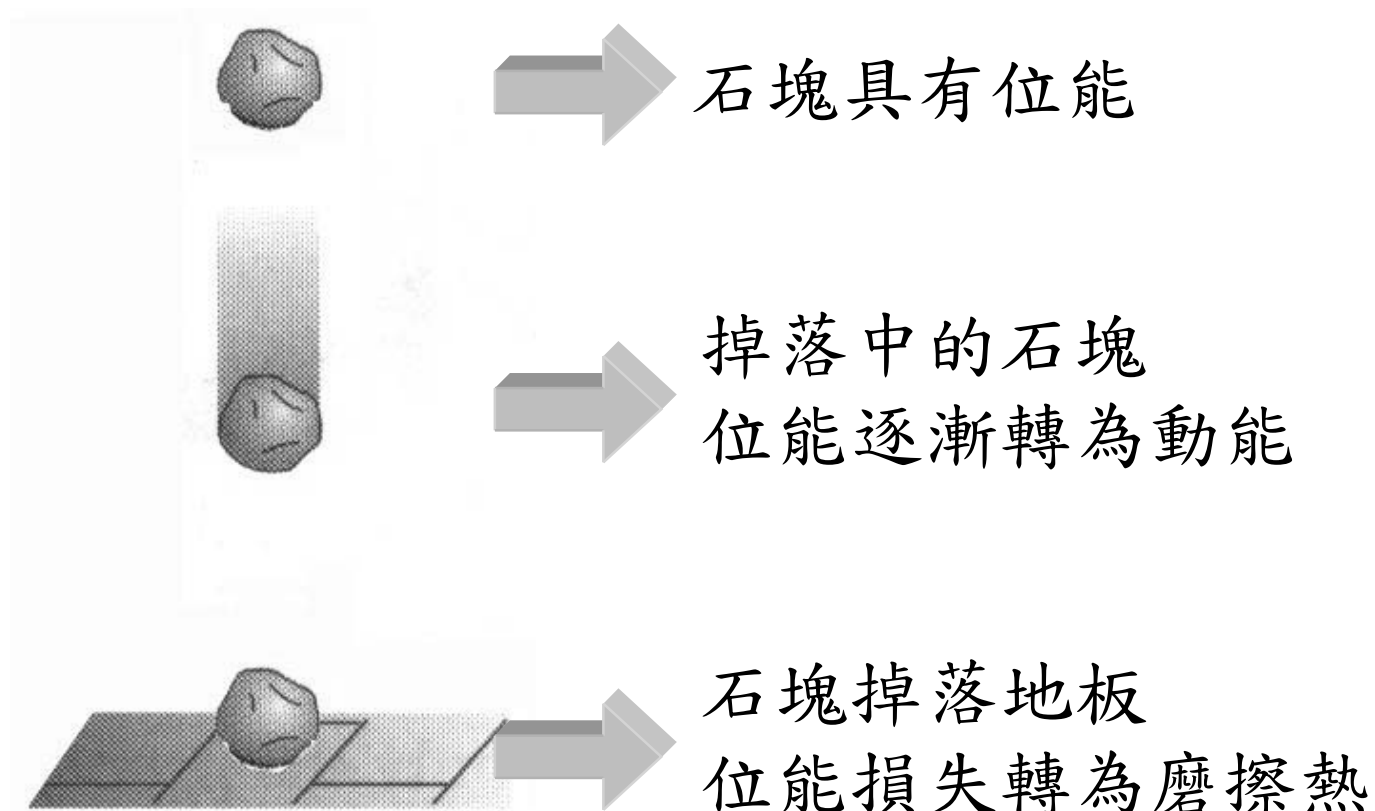
熱力學第一定律

熱力學第一定律

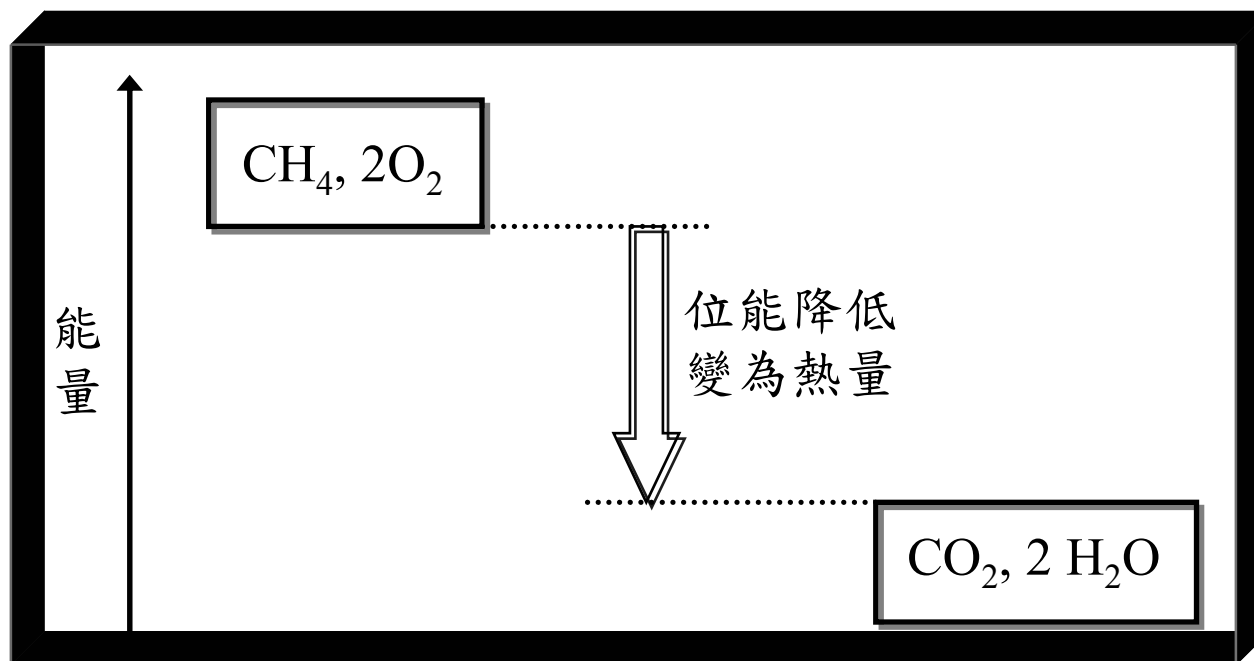
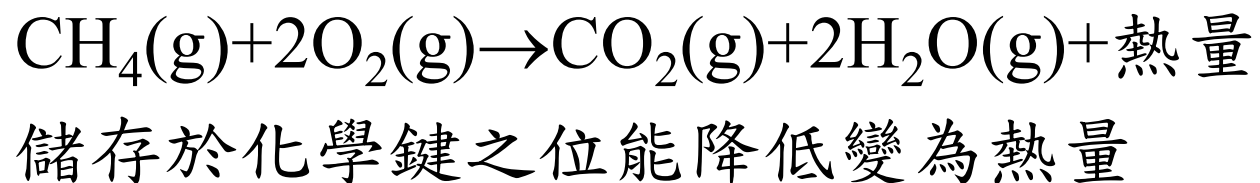
- ▶ 能量不滅
- ▶ 宇宙總能量不變
- ▶ 能量既不消失也不能創造
- ▶ 各種能量可經物理或化學變化互相轉換

物理變化

石塊掉落地板：位能→動能→熱量



化學變化



第一定律

第一定律可以說明：

- ❖ 過程中能量的變化
- ❖ 能量流入或流出系統？
- ❖ 能量的最後形式是什麼？

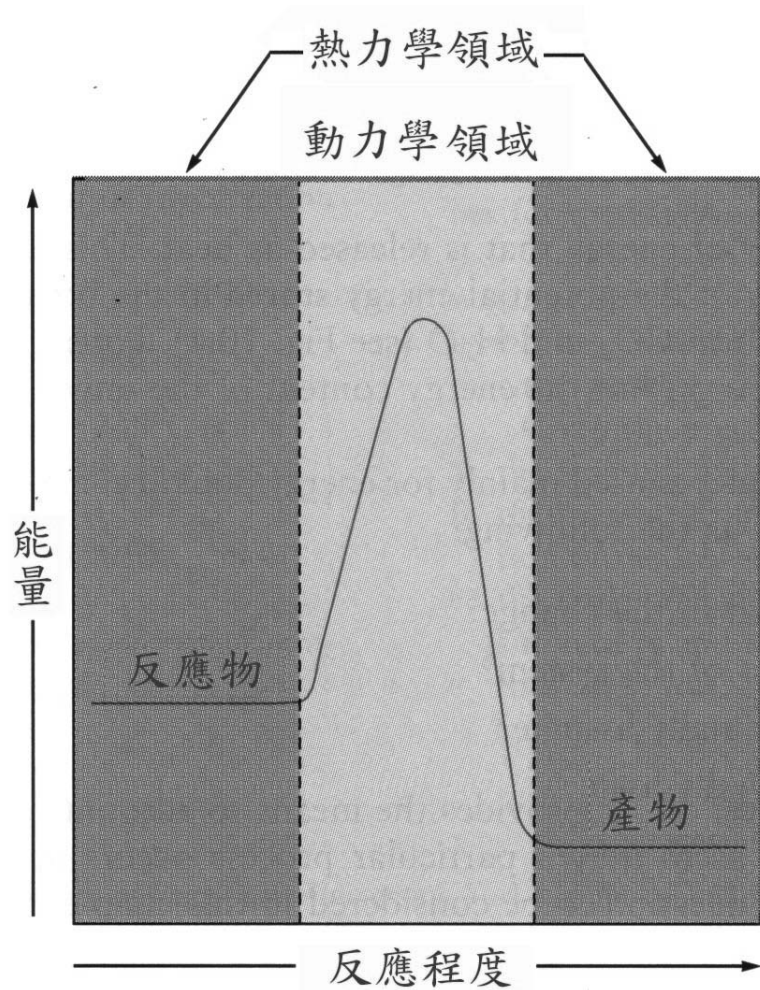
第一定律無法說明：

- ❖ 過程或反應會往哪個方向進行？
- ❖ 為何會往該方向進行？

過程的方向：自發過程

- ➡ 無外力幫忙而能自然發生；可快可慢
- ➡ 熱力學可預測過程的方向，但無法提供速率之訊息。
- ➡ 鑽石 $\rightarrow$ 石墨；在 25°C 、 1 atm 應可自然發生，但速率太慢
- ➡ 用熱力學和動力學才能完全描述一個反應

自發過程



熱力學：
只考慮系統之最初及最後狀態

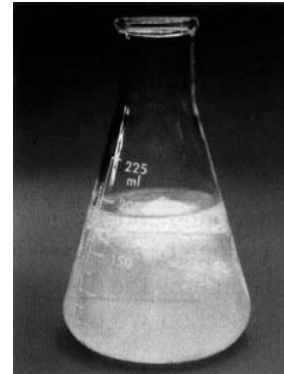
化學動力學：
探討反應的速率及過程

自發過程(不可逆)

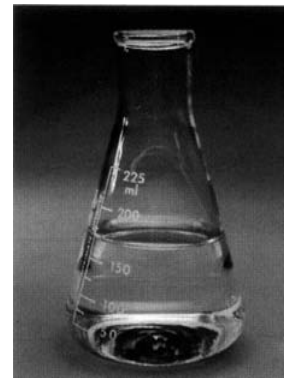
水往低處流
而不往高處流



水在 0°C 以下結冰
冰在 0°C 以上融化



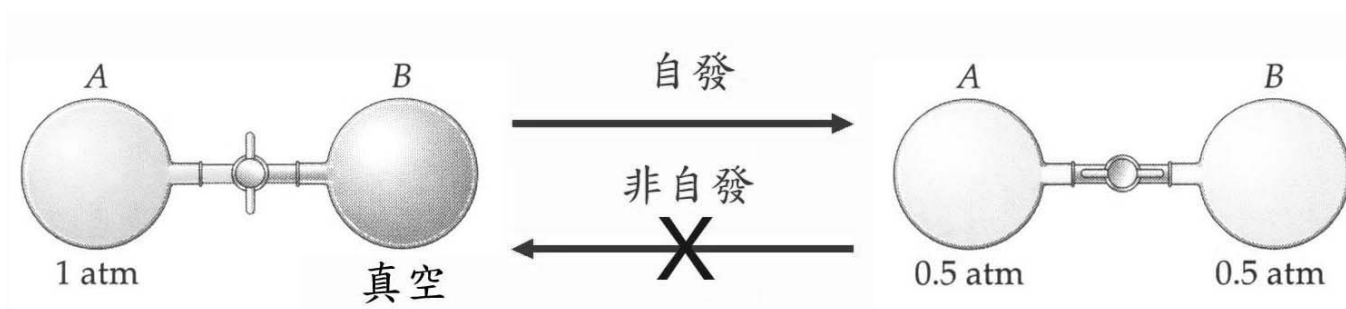
$$T < 0^{\circ}\text{C}$$



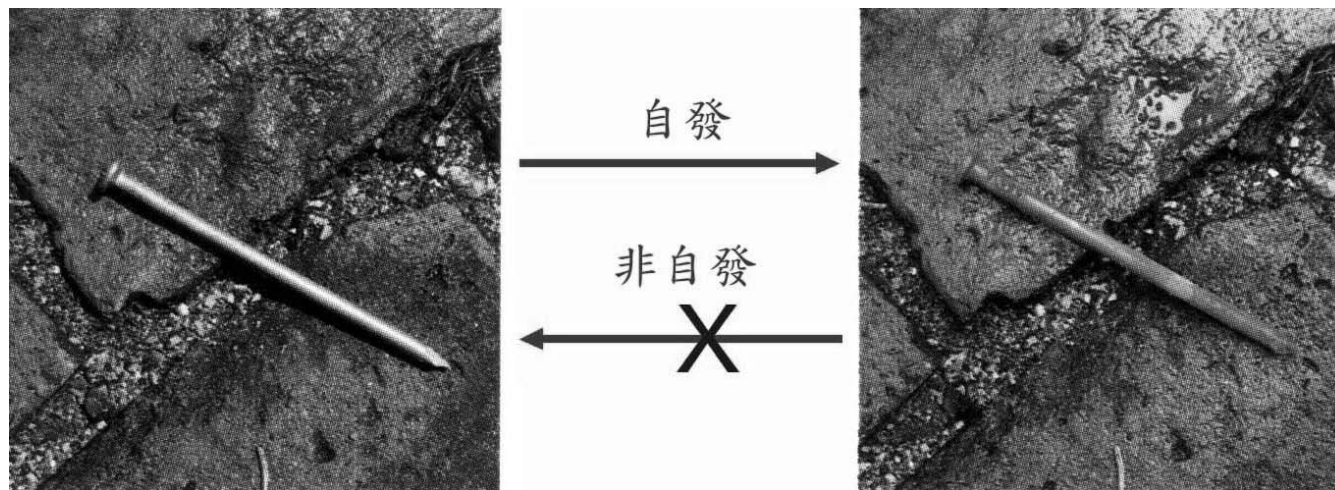
$$T > 0^{\circ}\text{C}$$

自發過程

氣體會均勻充滿二個容器

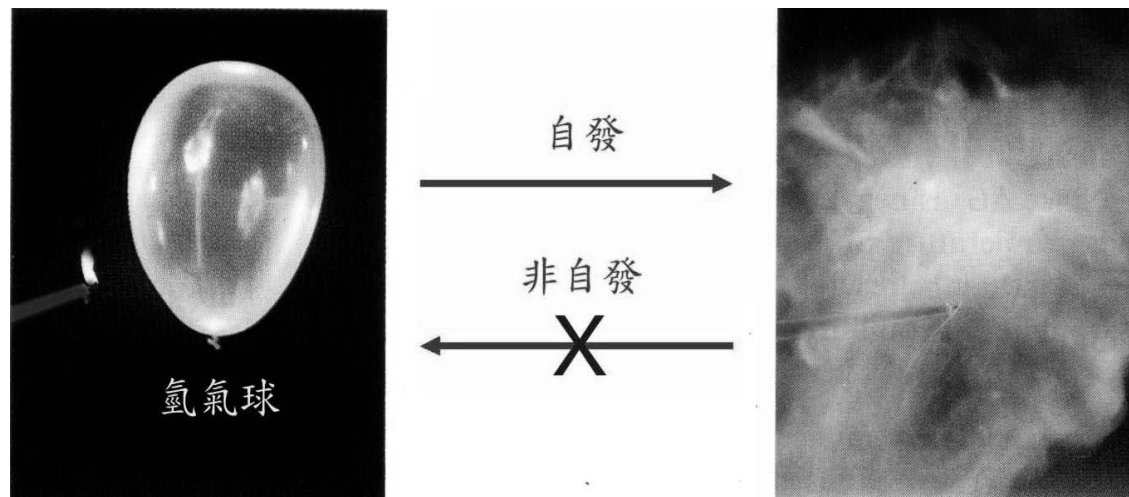


鐵釘生鏽



自發過程

氫氣球點火燃燒



其他自然發過程：

- ▶ 熱由高溫流向低溫
- ▶ 物質由高濃度擴散至低濃度
- ▶ 山坡上之球會往下滾

自發過程

在特定條件下，上述過程只能
單向進行，不能反向進行。

⋮

為什麼？



球往下滾可用重力解釋

但鐵生鏽和水結冰與重力有何相干？

自發過程有何共同的特徵？

自發過程之驅動力為宇宙之熵 S 增加

熵可視為亂度之指標

代表物質所含原子或分子混亂的程度

熵只適用於微觀系統(原子、分子)

但宏觀世界也示範了許多自然的趨勢

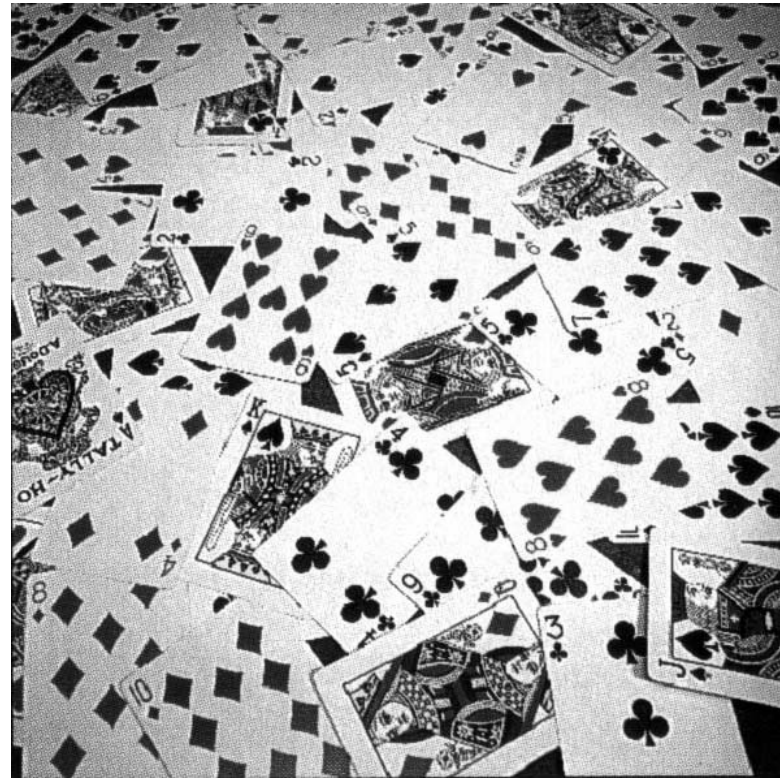
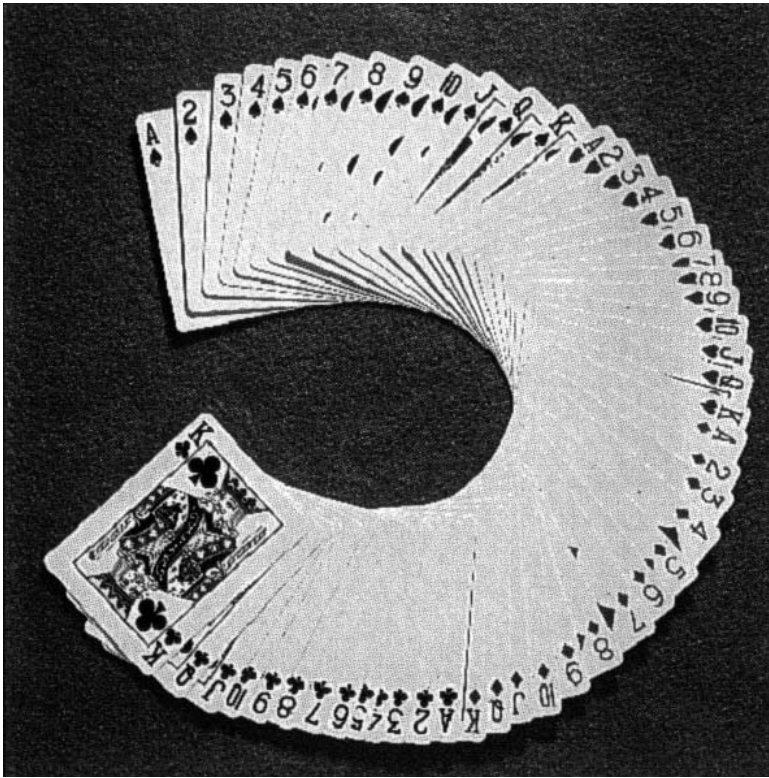
熵

自然的趨勢是由規則變為雜亂(宏觀)，從低熵變為高熵(微觀)

⇒ 房間會自然變亂；因為使房間變亂的方式遠比變整齊的方式多

熵

撲克牌變亂的方式遠比完全規則排列的方式多



熵是熱力學性質 (狀態函數)

- ➡ 熵代表系統在某狀態 (位置、能階) 的可能排列方式
- ➡ 熵和機率有關



主要概念：達成某狀態的方式愈多，該狀態發生的機率愈高

機率和自發性

- ✧ 自然界都是往存在機率最高的狀態進行
- ✧ 這個結論並不意外；但如何將此概念和日常生活中的現象結合在一起較為困難

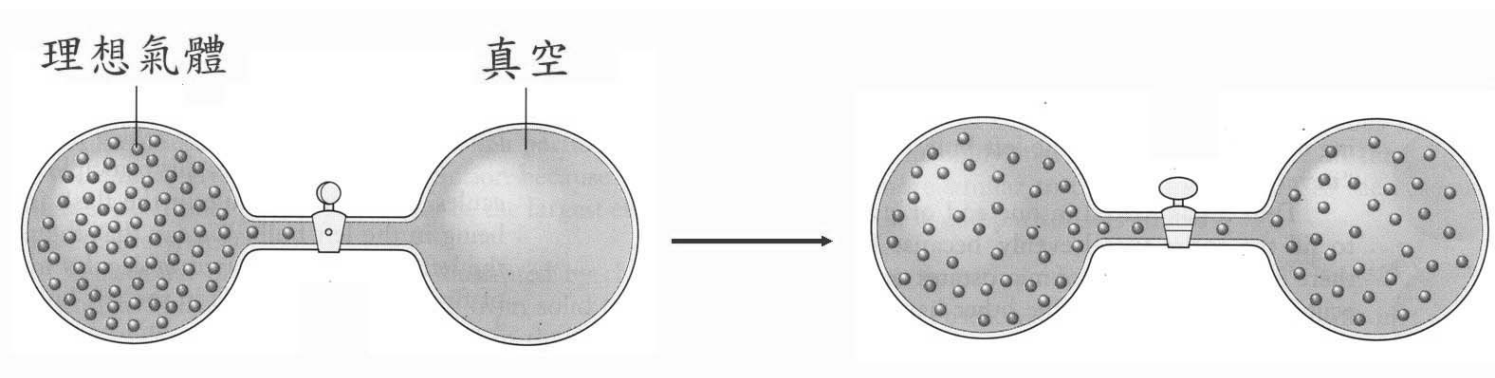
例如 鐵釘會生鏽與機率有何相干？



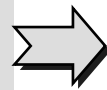
了解機率和自發性的關連性，
就可以預測一個過程的方向

機率和自發性

■ 探討一簡單過程以了解機率和自發性的關連



理想氣體會自然向真空區擴張，使氣體均勻分佈於二個容器。為什麼？



因為均勻分佈的機率遠比其他任何狀態的機率高

機率和自發性

► 將系統簡化為只含 4 個氣體分子 a 、 b 、 c 、 d

◆ 此系統有 5 種可能的組合(狀態)：
I 、 II 、 III 、 IV 、 V

◆ II 有 4 種組成方式：
(abc, d); (abd, c); (acd, b); (bcd, a)

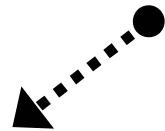
◆ 每一組合的任一組成方式都稱為
微狀態(microstate)

◆ 5 種組合的組成方式分別為 1, 4, 6,
4, 1

組合	(左, 右)	組成方式
I	(4, 0)	1
II	(3, 1)	4
III	(2, 2)	6
IV	(1, 3)	4
V	(0, 4)	1

機率和自發性

各組合 (I-V) 發生的機率比為 1 : 4 : 6 : 4 : 1



組合 III 最有
可能發生



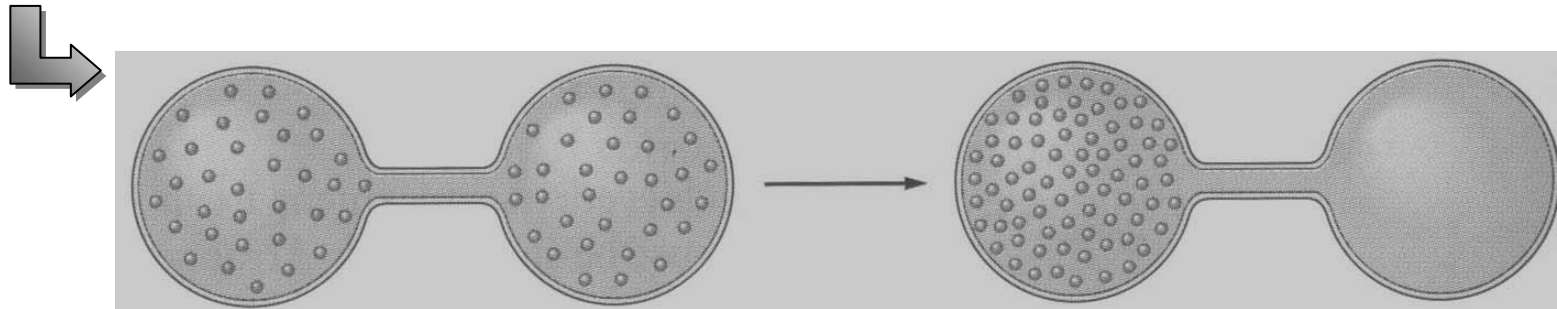
組合 I 和 V 最不
可能發生

- ▶ 某狀態發生的機率決定於其組成方式的數目
- ▶ 組成方式最多的狀態最有可能存在

從另一個角度來看這個問題

- ▶ 每一個氣體分子在左、右容器出現的機率都是 $\frac{1}{2}$
- ▶ 2 個氣體分子都出現在左邊容器的機率是 $\left(\frac{1}{2}\right)^2$
- ▶ n 個氣體分子都出現在左邊容器的機率是 $\left(\frac{1}{2}\right)^n$
- ▶ 1 莫耳氣體分子同時出現在左邊容器的機率幾乎為 0

下圖所示之過程幾乎不可能發生



從另一個角度來看這個問題

- ▶ 容器二邊具有相同分子數之微狀態數目
(即位置機率或熵)最大，所以氣體會均勻地分佈在二個容器

位置機率

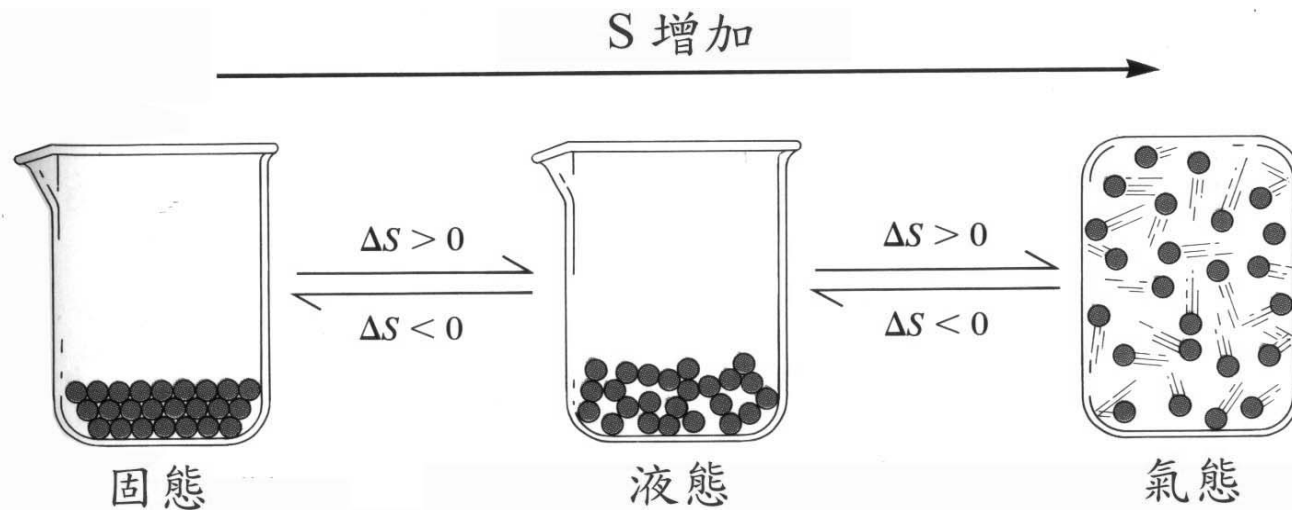
為某狀態在空間排列方式的數目

位置機率適用於物質三態的變化

氣態分子間距離極大，
分子佔據的空間最大

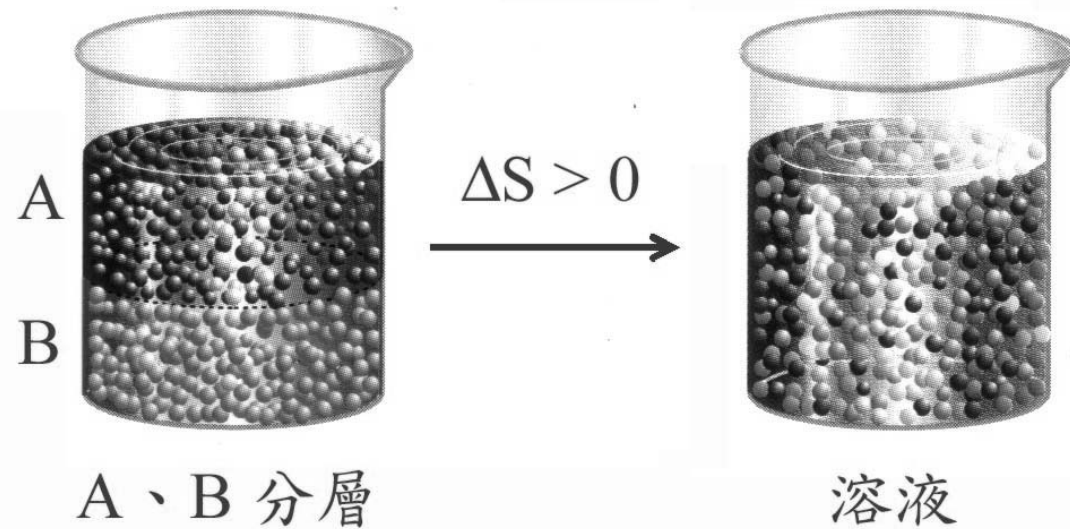
體積：氣態 $\gg$ 液態 $>$ 固態

位置機率(或熵 S)：氣態 $\gg$ 液態 $>$ 固態



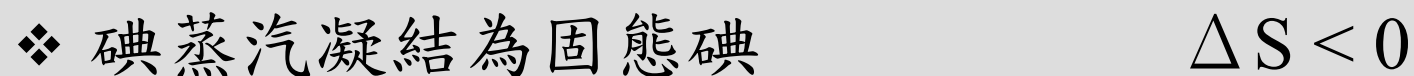
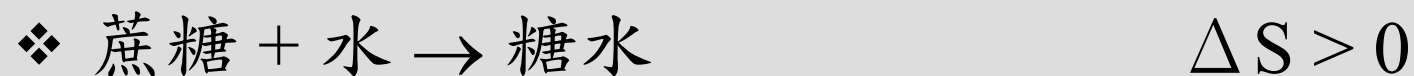
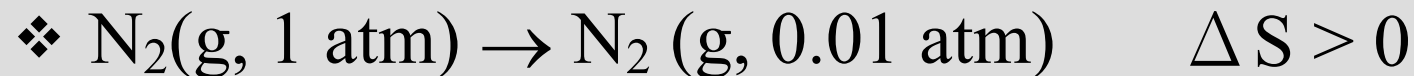
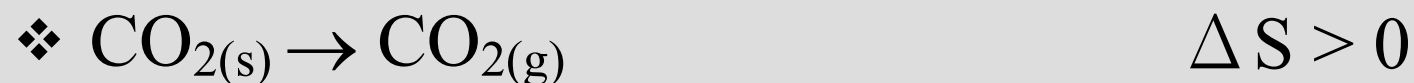
位置機率適用於理想溶液的的形成

- ▶ 混合後，每一個分子具有較大的活動空間(位置)
- ▶ 完全混合比分開的狀態具有更多的微狀態，所以熵增加



位置機率

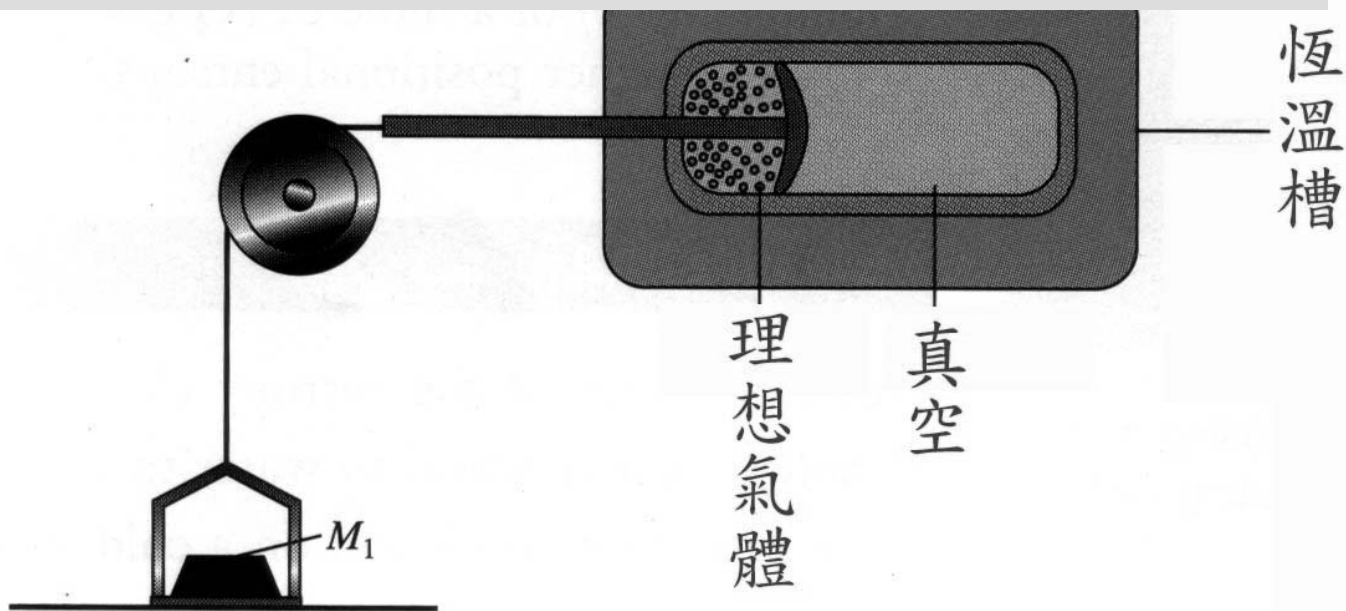
根據位置機率的理論預測過程熵的變化



理想氣體之等溫擴張過程

建立幾個熱力學的基本概念

- ▶ 由下圖之裝置說明功和熱的變化
- ▶ 逐步改變 M_1 重量進行等溫擴張



理想氣體之等溫擴張過程

等溫過程：整個過程溫度都不變

- ▶ $\Delta E = 0$ (等溫、理想氣體)
- ▶ $q = -w$ (第一定律： $\Delta E = q + w$)
- ▶ 初狀態： (P_1, V_1, T, n)
- ▶ 終狀態： $(P_1/4, 4 V_1, T, n)$
- ▶ 假設滑輪無摩擦力；盤子和纜線無質量
- ⇒ 壓力 P_1 和重量 M_1 達成平衡； $P_1 = M_1 g / A$

一步自由擴張

► 將 M_1 移除，氣體自由擴張； $P_{\text{ex}}=0$

$$\text{► } W = \int_{V_1}^{4V_1} P_{\text{ex}} dV = 0 \quad ; \quad q = 0$$

二步定壓擴張過程

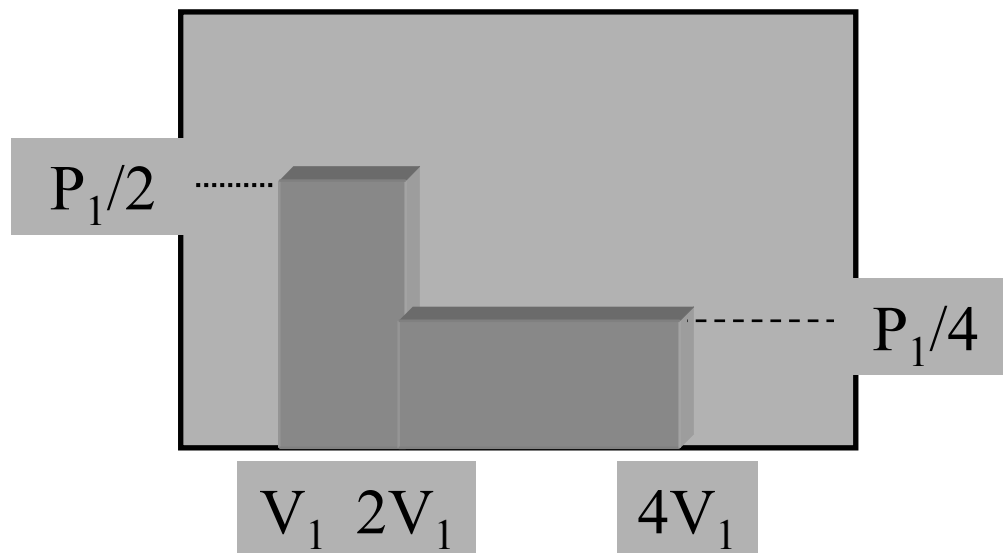
第一步重量換為 $M_1/2$ ；第二步重量換為 $M_1/4$

$$P_1, V_1 \quad \bullet \cdots \rightarrow \quad P_1/2, 2V_1 \quad \bullet \cdots \rightarrow \quad P_1/4, 4V_1$$

$$w_2 = -\left(\frac{P_1}{2}\right)V_1 - \left(\frac{P_1}{4}\right)(2V_1)$$

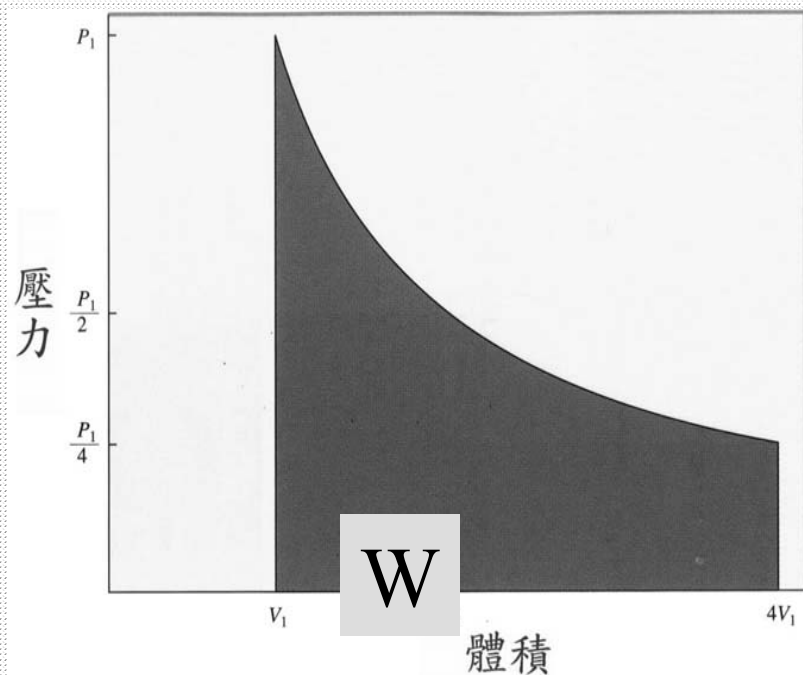
$$= -P_1 V_1$$

$$q = -w = P_1 V_1$$



無限多步擴張過程

- ❖ 抵抗力和驅動力相差極微；兩者幾乎相同
- ❖ 可逆過程： $P_{\text{ex}} = P = nRT/V$



$$\begin{aligned} w_{\infty} &= -\int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ex}} dV \cong -\int_{V_1}^{V_2} P dV \\ &= nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \\ &= -1.39 P_1 V_1 \end{aligned}$$

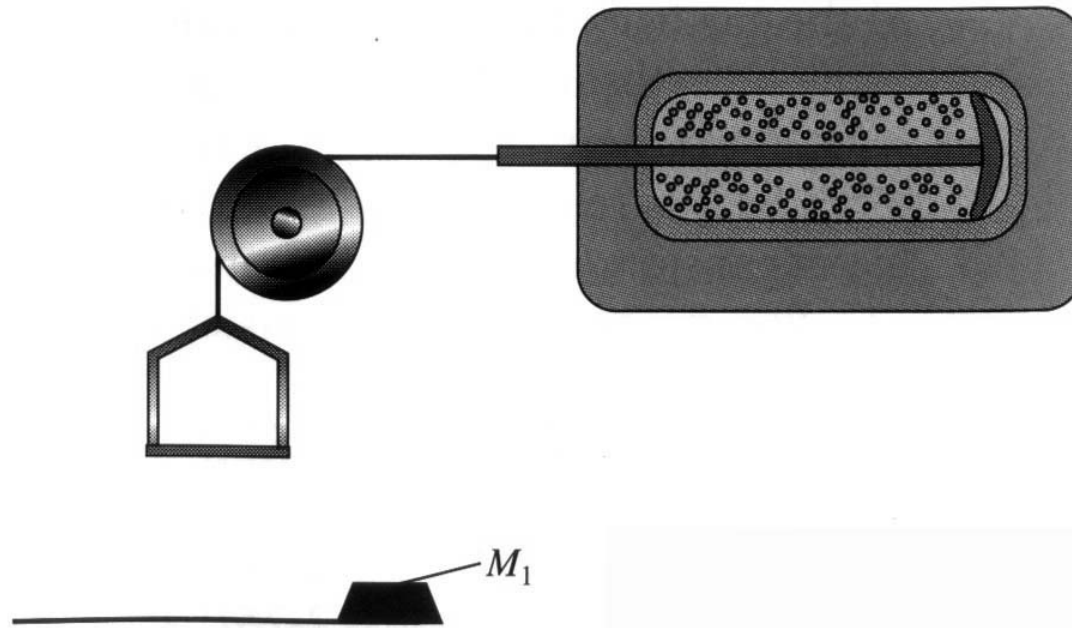
$$q_{\text{rev}} = -w_{\text{rev}} = nRT \ln(V_2/V_1) > 0$$

擴張過程： $V_2 > V_1$ ； $q > 0, w < 0$

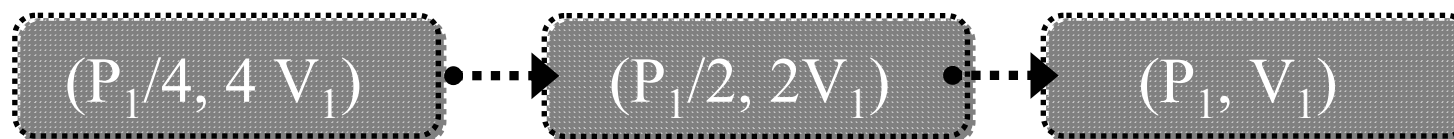
系統吸熱以作功

理想氣體之等溫壓縮過程

- ◆ $(P_1/4, 4 V_1) \rightarrow (P_1, V_1)$
- ◆ 由下圖之裝置說明功和熱的變化
- ◆ 逐漸增加重量以進行等溫壓縮



二步壓縮



$$w_2 = - (P_1/2)(2V_1 - 4V_1) - P_1(V_1 - 2V_1)$$

$$= 2 P_1 V_1$$

$$q = -w = -2 P_1 V_1$$

無限多步

$$w_{\infty} = nRT \ln(V_1/V_2) = 1.39 P_1 V_1$$

$$q = -w = -nRT \ln(V_1/V_2)$$

.....

△ 擴張過程： $V_2 < V_1$ ； $q < 0$, $w > 0$

△ 外界對系統作功；熱量流出系統

步驟

步驟	過程	$w/P_1 V_1$	$q/P_1 V_1$
1	自由擴張	0	0
2	等壓擴張	-1	1
	等壓壓縮	2	-2
	循環	1	-1
無限多步	可逆擴張	-1.39	1.39
	可逆壓縮	1.39	-1.39
	循環	0	0

等溫擴張及壓縮過程之重要結論

- ▶ 只有可逆循環，宇宙沒有任何改變
- ▶ 擴張過程的吸熱=壓縮過程的放熱
- ▶ 擴張和壓縮過程所作的功，大小相同，符號相反

不可逆循環(有限步驟)：

放熱>吸熱；外界對系統作功>系統對外界作功

二步循環

$$w_{\text{cycle}} = P_1 V_1$$

$$q_{\text{cycle}} = -P_1 V_1$$



功(規則的能量)總是被轉換為熱量(雜亂的能量)

不可逆循環(有限步驟)：

- ❖ 擴張過程所作最大的功為可逆的功($W_{\max}=W_{\text{rev}}$)
壓縮過程所需最小的功為可逆的功($W_{\min}=W_{\text{rev}}$)
- ❖ 功和熱與路徑有關，不是狀態函數
 $\Delta E = 0$ (等溫)，與路徑無關，內能為狀態函數
- ❖ 可逆循環：系統與外界環境都可回復原狀
- ❖ 不可逆循環：即使系統回復原狀，外界也無法回復原狀
- ❖ 所有真實過程都是不可逆(不可能操作無限多步)

熵之定義

- ▲ 熵和機率有關
- ▲ 達成的方式最多的狀態，發生的機率最高
- ▲ 機率最高的狀態，熵最大

定義

$$S = k \ln \Omega$$

k：波茲曼 (Boltzmann) 常數

Ω ：某狀態的微狀態數目 (排列的方式)

- ❖ S 為狀態函數； $S_1 = k \ln \Omega_1$ ； $S_2 = k \ln \Omega_2$ ； $\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln (\Omega_2/\Omega_1)$
- ❖ 對於 1 莫耳的分子， Ω 無法直接得到
- ❖ 需找出微觀之 Ω 和宏觀性質之關連性

考慮恆溫、體積加倍的過程：

體積加倍，位置(機率)加倍，微狀態數目加倍

.....

$$\Rightarrow \Omega_2 / \Omega_1 = 2 \text{ (1分子)}; \quad \Omega_2 / \Omega_1 = 2^N \text{ (N分子)}$$

$$\Rightarrow \Delta S = k \ln (\Omega_2 / \Omega_1) = k \ln (2^N) = nR \ln 2$$

一般式

.....→

$$\Omega_2 / \Omega_1 = V_2 / V_1 \quad \Delta S = nR \ln (V_2 / V_1)$$

可利用宏觀性質(V_2 / V_1)計算 ΔS

考慮恆溫、體積加倍的過程：

比較： $q_{\text{rev}} = nRT \ln(V_2/V_1)$ 等溫、可逆過程

$\Delta S = q_{\text{rev}}/T \cdots \cdots \rightarrow \Delta S$ 之宏觀定義

- ❖ 加熱會使系統之熵增加 ($\Delta S \propto q_{\text{rev}}$)；
- ❖ 低溫時熵之增加較為顯著 ($\Delta S \propto 1/T$)

熵和物理變化：溫度和狀態對熵的影響

等溫過程： $\Delta S = q_{\text{rev}}/T$

溫度 T 時， S 之極微小的變化為 $dS = dq_{\text{rev}}/T$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

熵

定壓 $dq_{\text{rev}} = nC_p dT$; 假設 C_p 與 T 無關
.....▶

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_p dT}{T} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

定容 $dq_{\text{rev}} = nC_v dT$; 假設 C_v 與 T 無關
.....▶

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

相變化時之熵改變

正常熔點(T_m)：1 atm時，固、液相共存且平衡之溫度

正常沸點 (T_b)：1 atm時，液、氣相共存且平衡之溫度

可逆過程只能發生在平衡狀態
相之轉換可視為可逆、等溫過程

融化	$\Delta S_m = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H_m}{T_m}$	ΔH_m : 融化熱
汽化	$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b}$	ΔH_{vap} : 汽化熱

❖ 定壓(1 atm)、只有 PV 功： $q_p = \Delta H$

計算

計算1 atm時，1莫耳水由50°C加熱至150°C之 ΔS ？

$$C_{p(l)} = 75.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}; C_{p(g)} = 36.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1};$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

⇒ 水(50°C)→水(100°C)→水蒸氣(100°C)→水蒸氣(150°C)

$$\begin{aligned}\Rightarrow \Delta S &= 75.3 \times \ln \frac{373.15}{323.15} + \frac{40700}{373.15} + 36.4 \times \ln \frac{423.15}{373.15} \\ &= 124.5 \text{ J K}^{-1}\end{aligned}$$

熱力學第二定律

- ▶ 宇宙的熵不停地增加
- ▶ 真實過程(自發、不可逆)：宇宙之熵增加

$$\Delta S_u = \Delta S + \Delta S' \geq 0$$

ΔS 、 $\Delta S'$ 、 ΔS_u ：系統、外界及宇宙熵之改變

- └▶ $\Delta S_u = 0$ 可逆、平衡
 - > 0 ：自發、不可逆
 - < 0 ：逆向可自發

- └▶ ΔS 可為負值，只要 $\Delta S_u > 0$ 就會自發

溫度對自發性的影響

- ❖ 必需知道 ΔS 和 $\Delta S'$ 才能決定 ΔS_u 的符號
- ❖ 考慮1莫耳水之汽化： $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$
- ❖ 水體積 = 18 ml；水蒸汽體積(100°C) = 31 升
- ❖ 水蒸發時位置機率增加， $\Delta S > 0$ ，有利於汽化
- ❖ 放熱使外界之雜亂運動變快， $\Delta S' > 0$
吸熱時，外界之雜亂運動變慢， $\Delta S' < 0$
水蒸發為吸熱反應： $\Delta S' < 0$ ，不利於汽化
- ❖ 由 ΔS_u 的符號才能決定水會不會汽化

溫度對自發性的影響

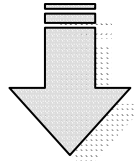
$T > 100^{\circ}\text{C}$ ，水會自然蒸發

$T < 100^{\circ}\text{C}$ ，水蒸汽會自然凝結為水

$T > 0^{\circ}\text{C}$ ，冰會自然融化

$T < 0^{\circ}\text{C}$ ，水會自然結冰

冰融化及水蒸發：
都是吸熱，亂度增加



ΔS 和 $\Delta S'$ 的符號相反；
何者佔優勢，決定於溫度

溫度對自發性的影響

$\Delta S'$ 決定於熱量之流動 ($\Delta S' \propto q'$)

- ❖ 放熱過程 (能量降低) , $\Delta S'$ 增加
- ❖ 能量降低是自發性的重要驅動力之一
- ❖ 當系統位能降低時, 能量流至外界;
部份能量轉為外界之熱量, 使 $\Delta S'$ 增加

溫度對自發性的影響

$\Delta S'$ 改變的程度與溫度有關 ($\Delta S' \propto 1/T$)

- ❖ 同樣獲得數千元，窮人的喜悅一定遠超過億萬富翁
- ❖ 給予100 J 的熱量，低溫時熵的改變會超過高溫時
- ❖ 高溫時，原子運動已經很快；100 J 的熱量使其運動加快的比例不會太大
- ❖ 低溫時，原子運動緩慢；100 J 的熱量可以使其運動加快的比例大增
- ❖ $\therefore$ 相同的熱量對 $\Delta S'$ 的改變在低溫時較大

溫度對自發性的影響

$$\Delta S' = q'/T = -q/T$$

與熱量流動的方向及大小有關，與溫度成反比

$$\Delta S' = -\Delta H/T$$

定壓、只有PV功： $q_p = \Delta H$

- ➡ $T > 100^\circ\text{C}$ ， $\Delta S + \Delta S' > 0$ ；水會自然蒸發
- ➡ $T < 100^\circ\text{C}$ ， $\Delta S + \Delta S' < 0$ ；水蒸汽會自然凝結為水
- ➡ $T = 100^\circ\text{C}$ ， $\Delta S + \Delta S' = 0$ ；水與水蒸汽共存達成平衡狀態

ΔS 和 $\Delta S'$ 對自發性的影響

ΔS 和 $\Delta S'$ 對自發性的影響

ΔS	$\Delta S'$	ΔS_u	自然發生否?
+	+	+	是
-	-	-	否(反向會自然發生)
+	-	?	$\Delta S > \Delta S'$ 時會自然發生
-	+	?	$\Delta S' > \Delta S$ 時會自然發生

Gibbs 自由能

- ◆ Gibbs 自由能(free energy):G
- ◆ 在特定狀況下，只由系統的性質預測過程的方向

定義： $G = H - TS$ G 為狀態函數

定溫： $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

定壓： $\Delta S' = - \Delta H/T$

定溫、定壓： $-\Delta G/T = -\Delta H/T + \Delta S = \Delta S' + \Delta S$
 $= \Delta S_u \geq 0$

$T > 0$ ； $\therefore \Delta G \leq 0$

$\Delta G = 0$ ：可逆、平衡

$\Delta G < 0$ ：自發、不可逆

$\Delta G > 0$ ：逆向可自發

Gibbs 自由能

位能降低($\Delta H < 0$)，亂度增加($\Delta S > 0$)
都有利於自發性

亂度效應有時會超過位能效應

亂度增加的效應超過吸熱的效應：

-▶ NaCl 或 NH_4NO_3 易溶於水
-▶ 冰在熱天會自然融化
-▶ 池塘的水會自然蒸發

ΔH 和 ΔS 對自發性的影響

ΔH 和 ΔS 對自發性的影響

ΔH	ΔS	ΔG	自然發生否?
-	+	-	是
+	-	+	否(反向會自然發生)
+	+	?	高溫會自然發生
-	-	?	低溫會自然發生

ΔH 和 ΔS 對自發性的影響

冰融化：亂度增加 ●....▶ $\Delta S > 0$

冰融化：吸熱 ●....▶ $\Delta S' < 0$

ΔS 和 $\Delta S'$ 的影響相反

.....

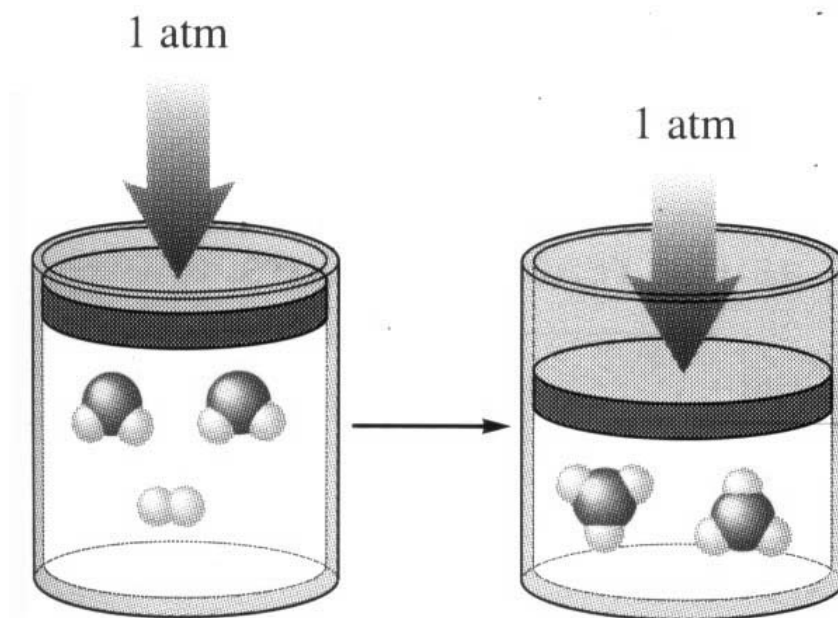
- ➡ 低溫時， $\Delta S'$ 佔優勢，水在低溫會結冰；
 - ➡ 高溫時， ΔS 佔優勢，冰在高溫會融化；
 - ➡ 0°C ： ΔS 和 $\Delta S'$ 的影響抵消，兩相共存且平衡
-

化學反應之熵變化

定溫、定壓： $\Delta S'$ 決定於熱量之流動；

ΔS 決定於反應物和產物之位置機率

例如： $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{SO}_{3(g)}$ at 1 atm, 25°C



3分子反應物變為
2分子產物，位置
機率降低(體積減
少)，熵降低

氣體反應(定溫、定壓)之熵改變

- ❖ 反應後分子數增加時，可能存在之位置組態增加，熵增加
- ❖ 反應後分子數減少時，可能存在之位置組態減少，熵減少
- ❖ 一般化學反應(同時含固、液、氣相)之熵變化決定於氣體分子數之增減
- ❖ $\text{CaCO}_{3(s)} \rightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \quad \Delta S > 0$
- ❖ 由固體產生氣體產物，位置機率增加，熵增加

絕對熵及熱力學第三定律

☞ 在熱力學領域，狀態函數的改變量常是較為重要。

例如

- ◆ 定壓時，焓之改變 (ΔH) 可以得知反應是吸熱或放熱
- ◆ 定溫、定壓時，自由能之改變 (ΔG) 可以得知反應是否自然發生
- ◆ 這些函數的真正值通常都不知道，但並不影響所得的結論

☞ 熵卻可以得到真正的值，稱為絕對熵

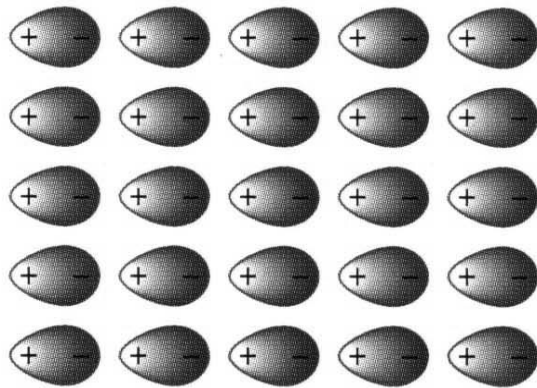
☞ 考慮在 0 K 的固體，其分子運動完全停止；若該固體為完美晶體，其排列完全規則，則只有一種方式可以達成此排列，此時其熵為可能之最低值 0

例如，N 個銅板都出現正面的方式只有一種

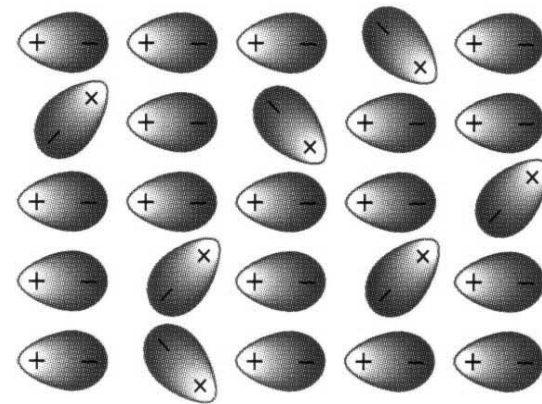
熱力學第三定律

0 K之完美晶體， $S = 0$

- ▶ HCl 固體在 0 K 時，排列完全規則， $S = 0$
- ▶ 溫度升高，分子振動加快，晶體之亂度增加，熵增加



完美晶體 (0 K)



$T > 0 \text{ K}$

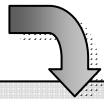
熱力學第三定律

知道溫度對熵之影響，可以計算物質在任何溫度之熵

●.....●

溫度改變之熵變化： ΔS

$$C = C_p \text{ or } C_v$$

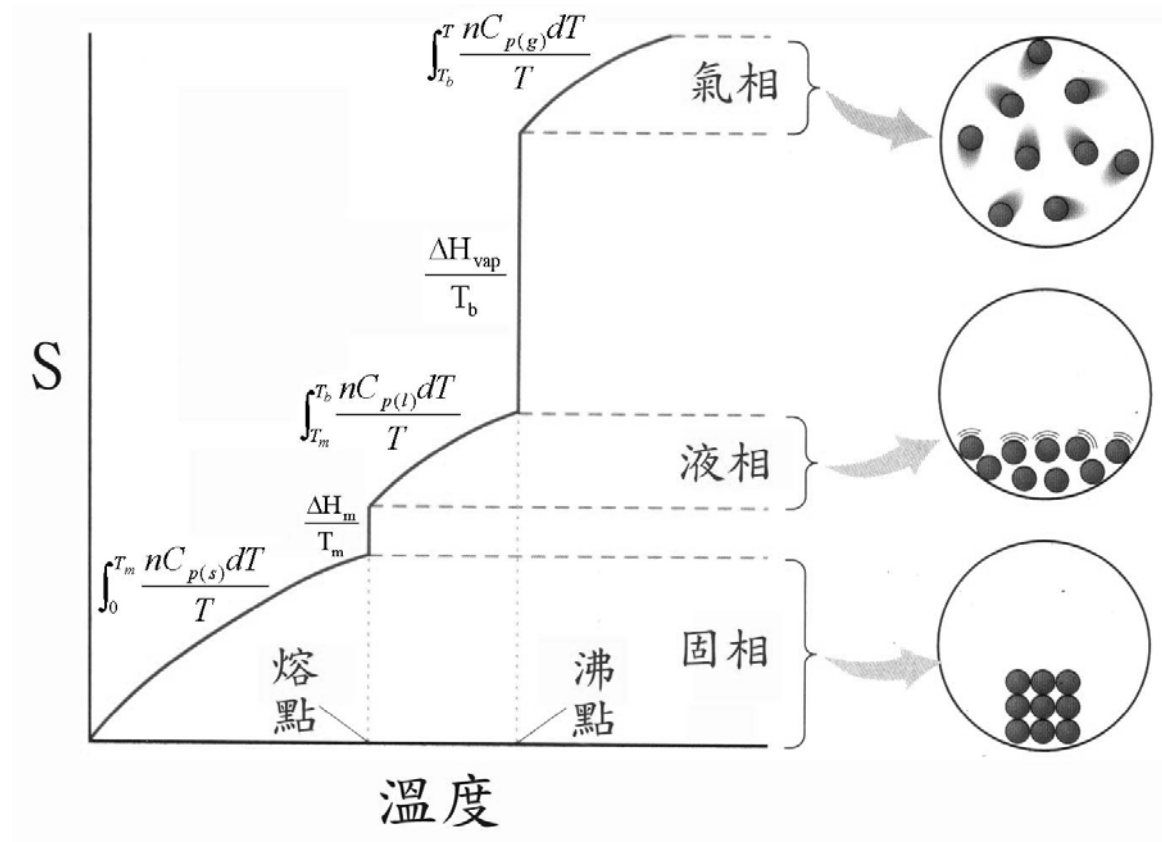


如果 C 與溫度有關，需知道其關係才能積分

$$\text{相變化之熵改變：} \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

絕對熵

$$S = S_0 + \sum_i \int \frac{nC_i dT}{T} + \sum_i \frac{\Delta H_i}{T_i} \dots \rightarrow S_0 = 0$$



絕對熵

➡ 許多物質之標準絕對熵 S° (298 K, 1 atm) 都可查表得到

➡ 由於熵為狀態函數，化學反應之熵變化 ΔS° 可由下式計算得

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ(\text{產物}) - \sum S^\circ(\text{反應物})$$

➡ 熵與量成正比，計算時需考慮各物質的莫耳數

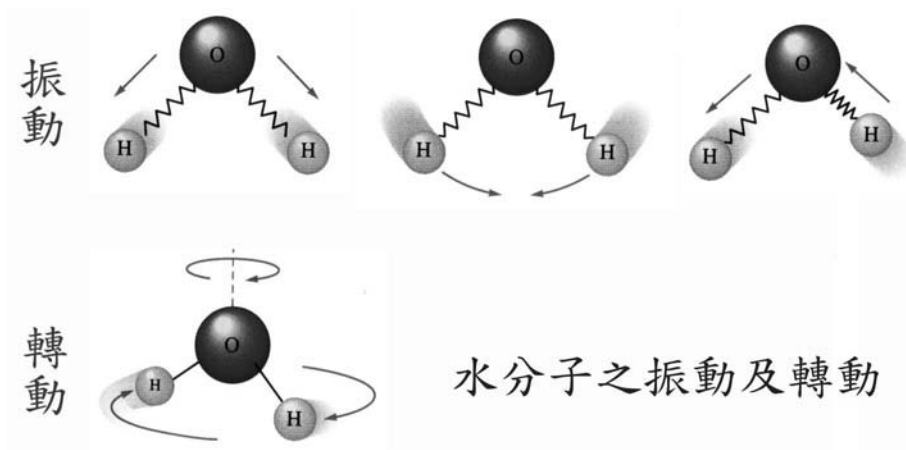
絕對熵：

$$\text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + 3\text{H}_{2(g)} \rightarrow 2\text{Al}_{(s)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(g)}$$

S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹) =	51	131	28	189
--	----	-----	----	-----

⇒ $\Delta S^\circ = 2 \times 28 + 3 \times 189 - (51 + 3 \times 131) = 179 \text{ J K}^{-1}$

- ⇒ 此反應之 ΔS° 為很大的正值(雖然反應物和產物之氣體分子數相同)
- ⇒ $S^\circ : \text{H}_2\text{O}_{(g)} > \text{H}_{2(g)}$ 因水分子具有較多的振動、轉動模式

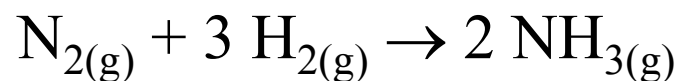


分子愈複雜，
振動模式愈多，
熵愈高

自由能與化學反應

➡ ΔG° 無法直接量測：

例如



ΔG° 代表 1 莫耳 $\text{N}_{2(\text{g})}$ 和 3 莫耳 $\text{H}_{2(\text{g})}$ 完全反應
生成 2 莫耳 $\text{NH}_{3(\text{g})}$ 之自由能改變

➡ 但是系統總是趨向平衡而不是完全反應

➡ 而且沒有儀器可以直接量測 ΔG

➡ ΔG° 通常由其他可量測的性質計算而得

自由能與化學反應

ΔG° 可用於比較各反應的相對反應趨勢

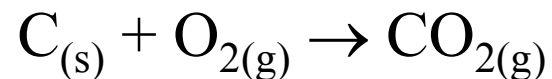
ΔG° 愈負，反應的傾向愈大，

G 與壓力及濃度有關；需在相同的條件下作比較

ΔG° 的計算



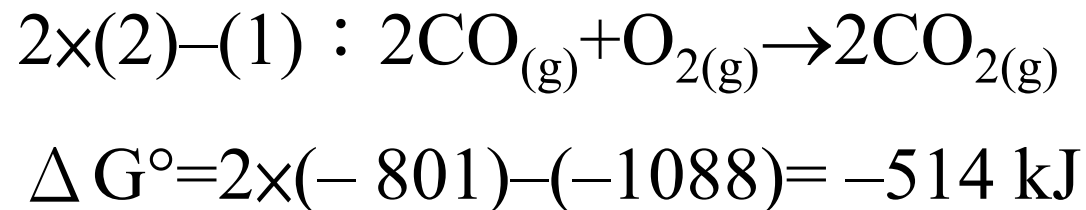
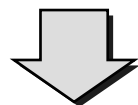
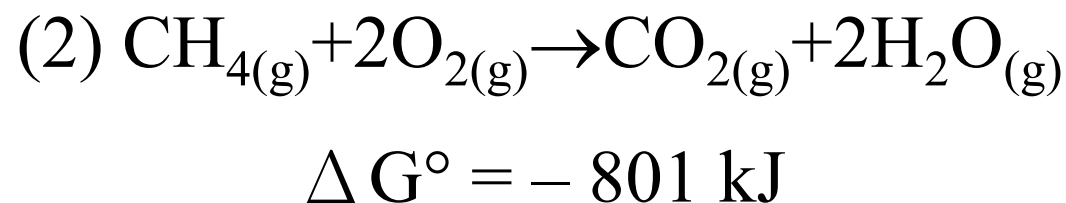
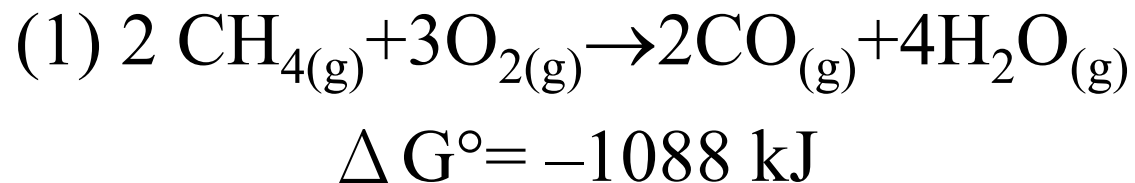
定溫： $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$



$$\Delta H^\circ = -393.5 \text{ kJ} \quad \Delta S^\circ = 3.05 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -393.5 \text{ kJ} - (298 \times 3.05) \text{ J} = -394.4 \text{ kJ}$$

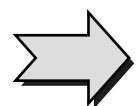
用 Hess 定律計算



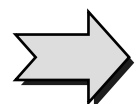
自由能與化學反應

鑽石及石墨燃燒之 ΔG° 為 -397 kJ 及 -394 kJ

鑽石 $\rightarrow$ 石墨 $\Delta G^\circ = -3 \text{ kJ}$ (1 atm, 25°C)



自發反應但極慢；動力學控制反應

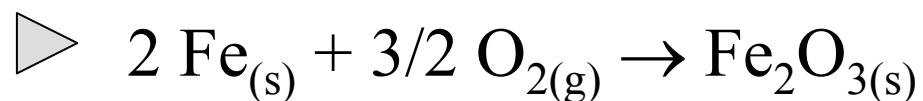


在高溫(1000°C)、高壓(10^5 atm)下可將石墨轉為鑽石

- ❖ 鑽石密度比石墨大(堆積較緊密)；高溫有利於鑽石形成
- ❖ 高溫可使反應速率變快
- ❖ 工業用鑽石有一半用此法合成

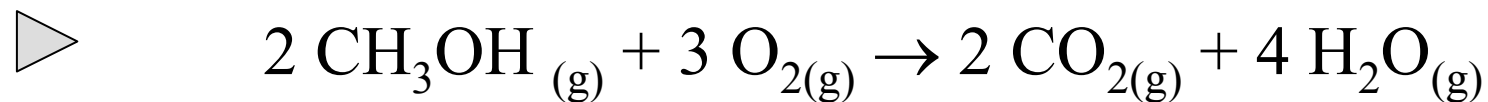
用 ΔG_f° 計算

ΔG_f° : 元素 $\rightarrow$ 化合物 $\cdots \rightarrow$ 標準狀態



$\Delta G^\circ = -7.45 \times 10^5 \text{ kJ}$ $\bullet \cdots \rightarrow$ 鐵生鏽可自然發生

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G_f^\circ (\text{產物}) - \sum \Delta G_f^\circ (\text{反應物}) \quad \Delta G_f^\circ (\text{元素}) = 0$$



$$\Delta G_f^\circ = \begin{matrix} -163 & 0 & -394 & -229 \end{matrix}$$

$$\Delta G^\circ = 2 \times (-394) + 4 \times (-229) - 2 \times (-163) = -1378 \text{ kJ}$$

$\bullet \cdots \rightarrow$ 就熱力學而言，此反應非常可行

壓力對自由能的影響

► $G = H - TS$ 需考慮壓力對 H 和 S 的影響

► 理想氣體： H 與 P 無關

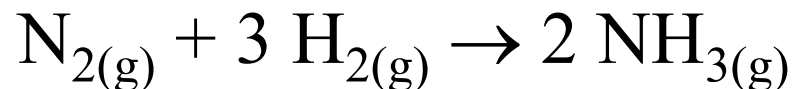
► 定溫： $S(\text{低壓}) > S(\text{高壓})$ ；壓力降低，熵增加

$$\Delta S = nR \ln (P_1/P_2) \quad P_1 > P_2 \quad \Delta S > 0$$

$$G \propto -TS \propto RT \ln P$$

$$G = G^\circ + RT \ln P$$

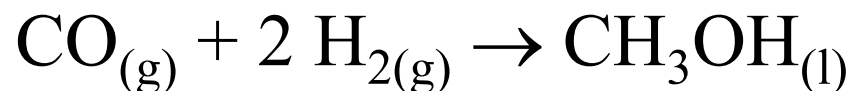
壓力對自由能的影響



$$\Delta G = \Sigma G (\text{產物}) - \Sigma G (\text{反應物})$$

$$= [2 G^\circ(\text{NH}_3) - G^\circ(\text{N}_2) - 3 G^\circ(\text{H}_2)] + RT \ln \frac{P(\text{NH}_3)^2}{P(\text{N}_2)P(\text{H}_2)^3}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad \boxed{Q = \frac{P(\text{NH}_3)^2}{P(\text{N}_2)P(\text{H}_2)^3}}$$



$$\bullet \cdots \rightarrow \Delta G^\circ = -29 \text{ kJ}$$

$$P(\text{CO}) = 5 \text{ atm}; P(\text{H}_2) = 3 \text{ atm}$$

$$\bullet \cdots \rightarrow \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{1}{P(\text{CO})P(\text{H}_2)^2} = -38 \text{ kJ}$$

➡ ΔG 比 ΔG° 更負，符合勒沙特列原理

ΔG 的意義

1 莫耳 $\text{CO}_{(\text{g})}$ (5 atm) 和 1 莫耳 $\text{H}_{2(\text{g})}$ (3 atm) 混合
不會生成 1 莫耳 $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{l})}$ ；雖然 $\Delta G = -38 \text{ kJ}$

系統會尋求最低自由能；

最低自由能時，系統趨向平衡而不是完全反應

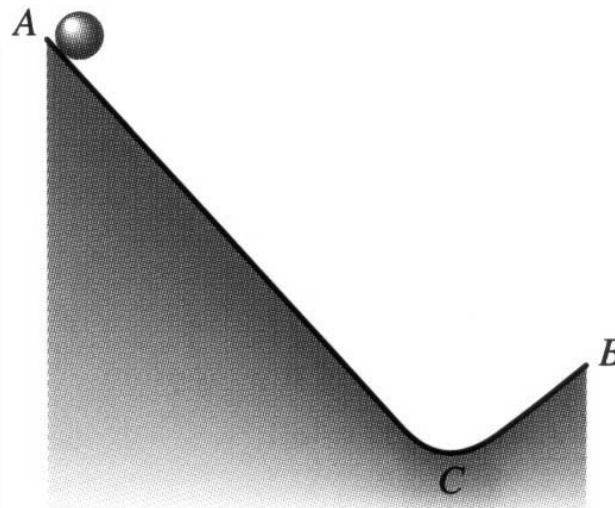
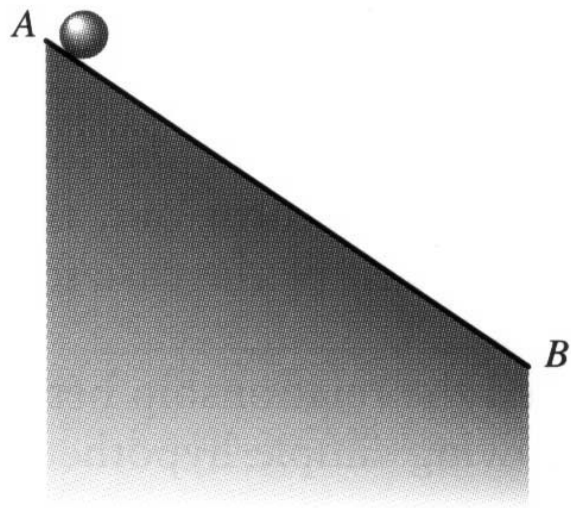
ΔG 的意義

► 左圖A球會滾至B點；25°C時，冰塊會完全融化為水

► 右圖A球不會滾至B點，而會停在C點；

化學反應時，系統不會完全變為產物($\Delta G < 0$)或
停留在反應物($\Delta G > 0$)

系統會停在具有最低自由能之 C 點



自由能與化學平衡

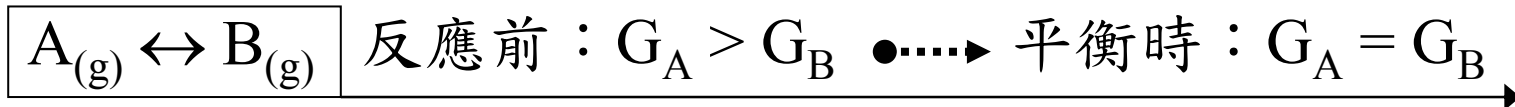
將化學反應之成份混合，反應會往平衡位置進行，快慢則決定於動力學

▷ 動力學平衡：正、逆反應速率相同

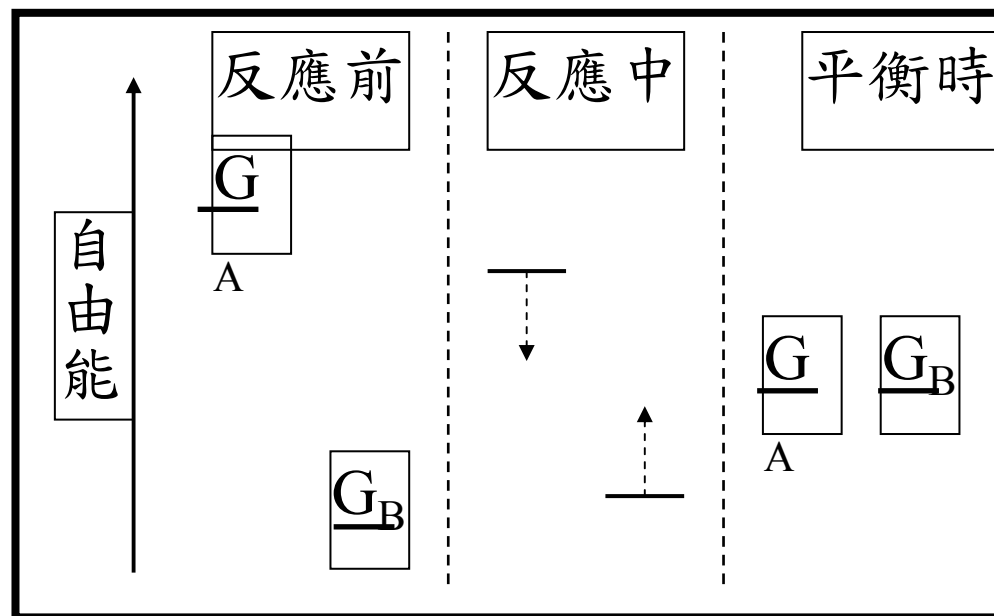
▷ 熱力學平衡：達到最低自由能

⇒ 兩種定義得到相同的平衡狀態；否則兩種模型不成立

自由能與化學平衡



- ▷ 反應進行中， G_A 持續降低， G_B 持續增加；
直到 $G_A = G_B$ 達成平衡，此時，系統之自由能最低
- ▷ 平衡時已經沒有任何正向或逆向之驅動力
- ▷ 系統停留在此平衡位置(P_A 、 P_B 不再改變)



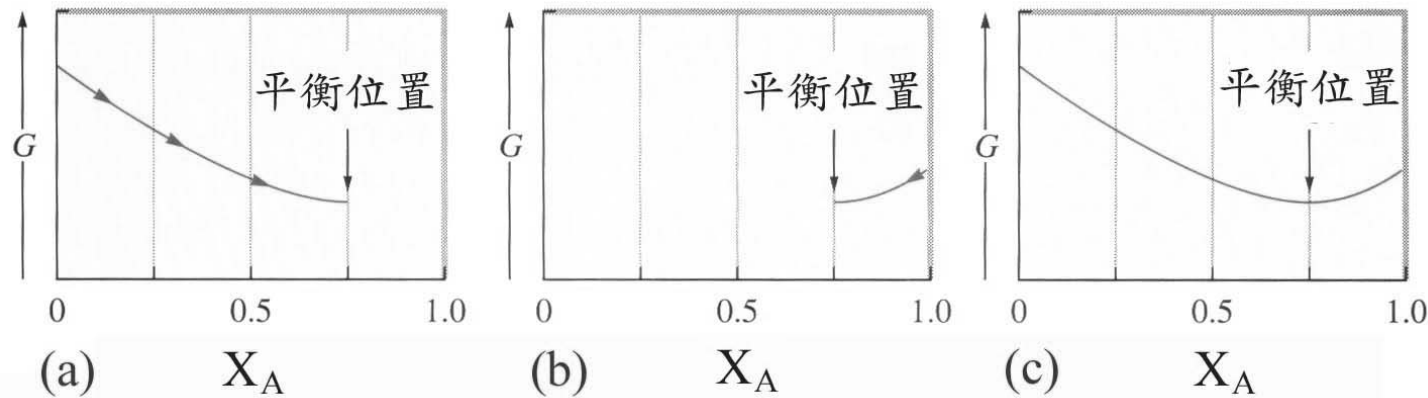
電池放電：

反應物逐漸變為產物；產物自由能逐漸增加，反應物自由能逐漸減少

達平衡時：

$\Delta G = 0$ 或 $G(\text{產物}) = G(\text{反應物})$ ；無法再作功

自由能與化學平衡



反應過程中，自由能對A之莫耳分率(X_A)作圖



1 莫耳純A (圖a) 或

1 莫耳純B (圖b) 或

任何比例之A、B混合物1莫耳 (圖c)

最後都會達到相同的平衡位置

自由能與化學平衡

❖ 所有反應都會往自由能最低(即平衡)的位置移動

❖ 最低自由能(平衡)： $G(\text{反應物}) = G(\text{產物})$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

平衡時， $\Delta G = 0$ ， $Q = K$ ； K 為平衡常數

•...► $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

假設所有反應物和產物都在標準狀態

$$\Delta G^\circ = 0, G^\circ(\text{反應物}) = G^\circ(\text{產物}), K = 1,$$

•...► 系統達平衡

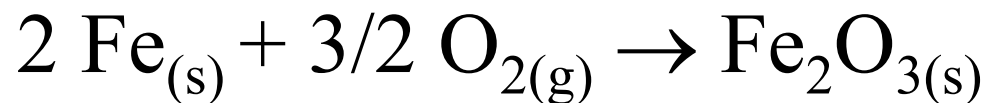
$$\Delta G^\circ < 0, G^\circ(\text{反應物}) > G^\circ(\text{產物}), K > 1,$$

•...► 平衡有利於產物

$$\Delta G^\circ > 0, G^\circ(\text{反應物}) < G^\circ(\text{產物}), K < 1,$$

•...► 平衡有利反應物

利用 ΔG° 可決定平衡常數



$$\Delta G^\circ = -7.45 \times 10^5 \text{ kJ}$$

$$\ln K = -\Delta G^\circ/RT \quad \bullet \cdots \blacktriangleright K = 10^{261}$$

●
⋮
▼

K 值極大，非常有利於鐵的生鏽

溫度對自由能的影響

勒沙特列原理預測(定性)：

吸熱反應，溫度升高，平衡向右移動(K增加)

放熱反應，溫度升高，平衡向左移動(K減少)

溫度影響平衡常數的定量表示

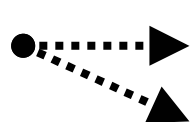
$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

溫度對自由能的影響

$$\ln K = - \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

△ 假設 ΔH° 和 ΔS° 不隨溫度改變

$\ln K$ 對 $1/T$ 作圖為一直線

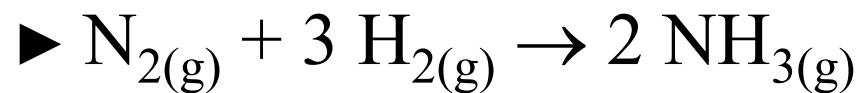
●  斜率 = $-\Delta H^\circ/R$
截距 = $\Delta S^\circ/R$

▶ 放熱反應， $\Delta H^\circ < 0$ ，斜率為正，溫度升高
($1/T$ 減少)， $\ln K$ (或 K) 減少

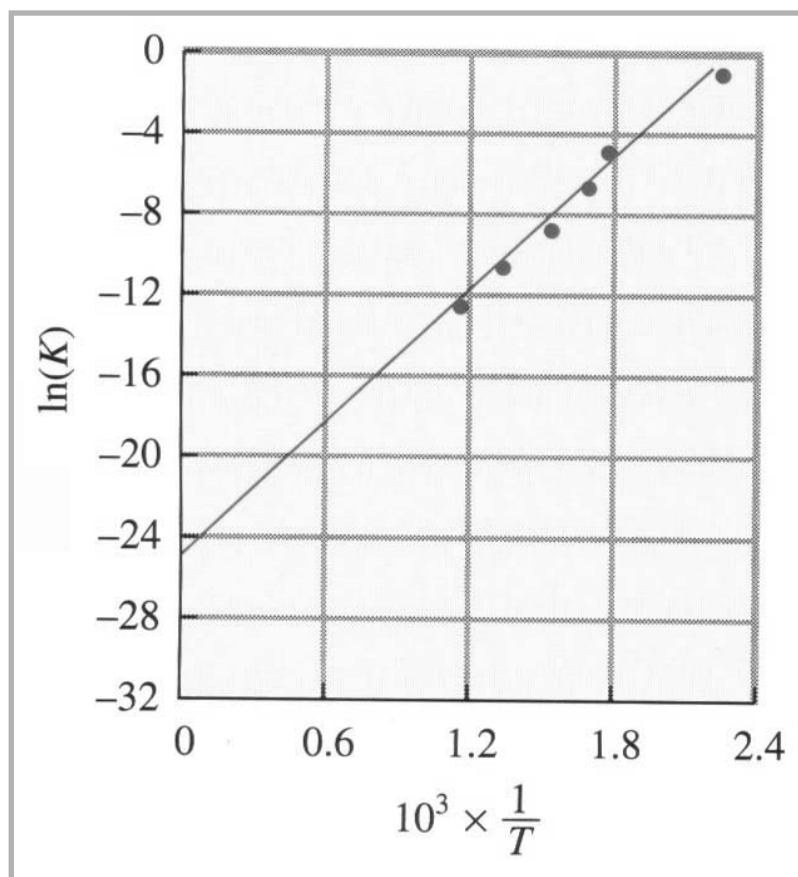
▶ 吸熱反應， $\Delta H^\circ > 0$ ，斜率為負，溫度升高
($1/T$ 減少)， $\ln K$ (或 K) 增加

➡ 符合勒沙特列原理

溫度對自由能的影響



$\blacktriangleright \ln K$ 對 $1/T$ 作圖斜率為正 $\Delta H^\circ = -92 \text{ kJ mol}^{-1}$



預測另一溫度之平衡常數

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{van't Hoff 方程式}$$

氨之合成：

$$K = 3.7 \times 10^{-6} \text{ at } 900 \text{ K} ; \Delta H^\circ = -92 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$K = ? \text{ at } 550 \text{ K}$$

$$\ln \frac{K_2}{3.7 \times 10^{-6}} = \frac{-92000}{8.314} \left(\frac{1}{900} - \frac{1}{550} \right)$$

$$K_2 = 8.2 \times 10^{-3}$$

●...► 放熱反應，溫度降低，K的確增加

自由能和功

研究物理和化學變化之熱力學的目標之一是：

●...► 利用這些過程來作效率最高、最經濟的功

定溫、定壓時，若 $\Delta G < 0$ 表示反應可自然發生

- 這種訊息很有用，可避免浪費力氣在沒有發生傾向的過程($\Delta G > 0$)
- 若過程可自發，但速率太慢，可尋找催化劑加快速率
- 若過程不能自發，就不需浪費力氣去尋找催化劑

自由能和功

由 ΔG 可得知一個過程可以作多少功

定溫、定壓時，

$\Delta G < 0$ ， ΔG = 可獲得之最大有用的功

ΔG 代表自發過程可自由利用的能量(自由能)

$\Delta G > 0$ ， ΔG = 驅動非自發過程所需最小的功

- ▶ 可逆過程(假想的狀況)才可獲得最大的功
- ▶ 自然的過程都是不可逆(雖然有些可以很接近可逆)
- ▶ 知道可獲得之最大功，可以估計一個機器之作功效率

ΔG 與功

$$\Delta E = q + w = q + w' + w_{pv} \quad \text{第一定律}$$



w_{pv} : PV功 w' : 其他的功

定壓 : $w_{pv} = -P \Delta V$; $q = q_p$

$$\Delta E = q_p + w' - P \Delta V \quad \bullet \cdots \blacktriangleright (1)$$

可逆過程 : $q_{rev} = T \Delta S$; $w' = w_m'$

$$\Delta E = T \Delta S + w_m' - P \Delta V \quad \bullet \cdots \blacktriangleright (2)$$

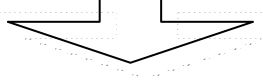
$$q_p + w' = T \Delta S + w_m' \quad \bullet \cdots \blacktriangleright \quad T \Delta S \geq q_p \quad (\text{第二定律})$$

$$\therefore w' \geq w_m' \quad \begin{array}{l} \text{---} \blacktriangleright = : \text{可逆} \\ \text{---} \blacktriangleright > : \text{不可逆} \end{array}$$

ΔG 與功

$$H = E + PV \quad \text{定壓：} \Delta H = \Delta E + P \Delta V$$

$$G = H - TS \quad \text{定溫：} \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$


$$w_m' = \Delta E + P \Delta V - T \Delta S = \Delta G \text{ (定溫、定壓、可逆)}$$

☞ $\Delta G < 0$ ，系統可對外界作功， w' 、 $w_m' < 0$

$|w'| \leq |w_m'|$ ； w_m' 為系統可作之最大功

☞ $\Delta G > 0$ ，外界需對系統作功； w' 、 $w_m' > 0$

$w' \geq w_m'$ ； w_m' 為系統所需之最小功

能量的浪費(變為熱量)

$$\text{定壓： } \Delta E = q_p + w' - P \Delta V \quad \Delta H = \Delta E + P \Delta V = q_p + w'$$

$$\text{只有 PV 功時： } w' = 0, \Delta H = q_p$$

釋放之能量全部變為熱量

$\Delta H = q_p$ 常用於熱化學，但只適用於定壓及只有PV功時

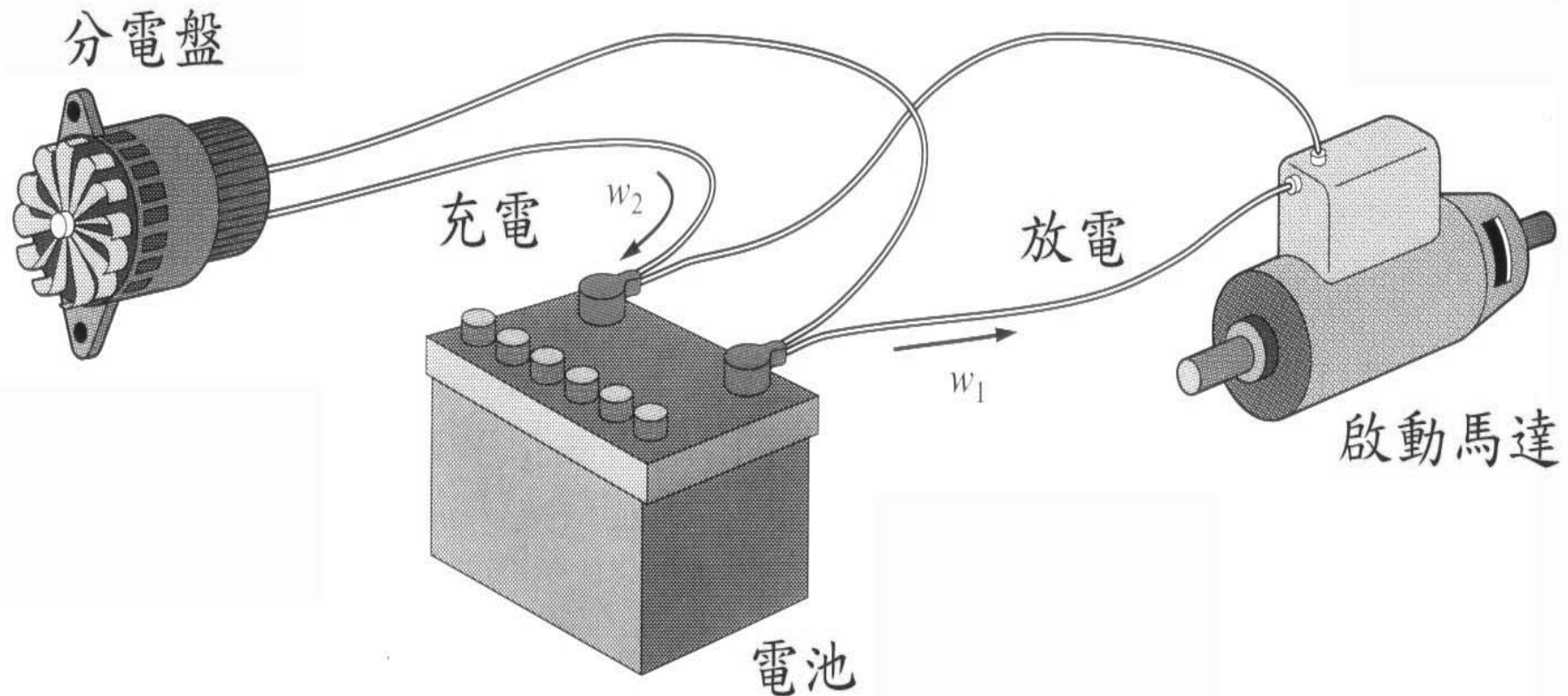
$$w' = w_m' \text{ (定溫、定壓、可逆)： } q_p = T \Delta S$$

- ❖ $T \Delta S$ 代表所需浪費最少的能量
- ❖ 所有過程必定都有能量損失(變為熱量)
- ❖ 熱量與路徑有關： $q_p = T \Delta S \sim \Delta H$

可逆與不可逆過程之功

考慮電流啟動汽車馬達的過程

- 電流來自電池之自發反應，可計算其 ΔG
- 由 ΔG 可知電池有多少能量可用於作功



可逆與不可逆過程之功

■ 是否可將此全部的能量用於作功？●...► 不能。

因電流通過導線會產生摩擦熱；電流愈大，熱量愈大

■ 當電流為 0 時，才能完全沒有摩擦熱

但沒有電流通過就無法啟動馬達以作功

► 因此，作功時必定會損失一些能量

通常，過程進行得愈快，浪費的能量愈多

► 用無限小的電流放電時，可以獲得最大的電功 (w_1)

以無限小的電流充電，可用放電時相同的功

($w_2 = -w_1$) 使電池回復原狀

可逆循環

可逆循環：宇宙完全回復原狀



- ▶ 若放電過程可逆，但充電時用有限的電流，則充電所需的功超過放電所作的功
- ▶ 即使電池回復原狀，外界環境也無法完全回復原狀
- ▶ 外界需提供淨功才能使電池回復原狀

這種循環為不可逆；所有自然的過程都不可逆

- ▶ 經不可逆循環後，外界作功的能力降低，熱能增加

└ 真實循環過程：部份的功轉為熱量，宇宙之熵增加

熱力學告訴我們

熱力學告訴我們過程所能作的最大功 (可逆)

但我們無法獲得此最大的功 (真實過程不可逆)

第一定律：任何能量都可以互相轉換，但必需遵守
能量不減定律

第二定律：無法將能量全部轉為功

無法將 ΔH 全部轉為功

損失的能量： $q_p = T \Delta S \sim \Delta H$

無法將 ΔG 全部轉為功 (除非可逆過程)

能源

- ▶ 能源危機並不是能量的供給量逐漸減少(能量不減)

- ...▶ 而是有用的能源逐漸減少

- ▶ 能源一經使用，其可用性即降低

- 汽油燃燒，位能降低變為熱量，提供汽車的動力

- 集中在汽油和氧氣化學鍵中的能量，變為較難再利用(於作功)之熱量，並造成宇宙之熵增加

- ▶ 較集中的能源經使用後會轉為較分散、較雜亂、可用性較低的能量形式

- ▶ 需數億年才能將太陽能集中在化石燃料中；但只需數百年就能將其消耗殆盡

能源

- ▶ 必需儘量提升能源使用之效率，避免浪費能源
- ▶ 能量在可逆過程中轉為功的效率最大
- ▶ 燃料在引擎內燃燒可提供汽車或機器之動力
燃料在盤中燃燒則只產生熱量沒有作功