

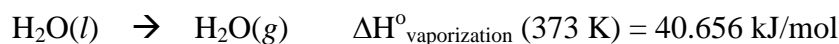
有關 ΔG° 與 standard state

蔡蘊明(於台大化學系)

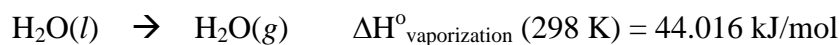
Q: 所謂的標準狀態(standard state)不是指在 298 K 的溫度嗎? 為何在其它的溫度仍有 ΔG° ?

Ans:

的確，這是一個具有混淆性的概念。化學家設定一個標準狀態，主要是為了數據的呈現，因為不同的溫度，不同的氣體壓力，或是不同的溶液濃度都會影響那些狀態函數的數值，是而為了討論、比較以及計算的方便，以我們最常身處的環境狀態為基準點，也就是 25 °C 的溫度。所以若以實際的狀況而言，我們都知道水的液相與氣相共存點是在 373 K :



但若不說明，平常可以查到的，或是討論以及計算用的都是指 298 K 的數據：



這兩個數值的差異顯然是由於不同溫度的液態水，其 H 值是不同的；而不同溫度的氣態水，其 H 值亦是不同的，所以上述二式的 ΔH 會有差異。但平常計算時，在處理各種化學反應的 ΔH 時，因為所有的物質都是假設在 298 K 的溫度，此溫度的數值較為有用。但若關心在某特定溫度時化學反應精確的 ΔH ，就應取該溫度的數值，而因為所有物種均在此特定溫度，只要氣體的壓力，溶液濃度仍為標準狀態的設定，仍以 ΔH° 表示之，但溫度必須同時標示。

上述例子企圖指出，所謂的標準狀態對於溫度的設定是有彈性的，並非完全限制在 298 K 的。但是不論在什麼溫度之下，氣體壓力以及溶液濃度的設定必需與定義相符才可，否則就天下大亂了。

其實 ΔH 與 ΔS 隨溫度的變化程度不大，因此與 298 K 差異不大的溫度，使用 298 K 時的數值影響不大，亦即將二者視為常數。從上面二式來看，此一變化中，100 度的差異，若將 373 K 時的數值用 298 K 的，大概造成 10% 的不準度。但是自由能就不一樣了，因為：

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

ΔG° 將會強烈的受到溫度的影響，但是因為我們所謂的標準狀態對於溫度的設定是有彈性的，所以只要氣體的壓力，溶液濃度仍為標準狀態的設定，仍然用 ΔG° 表示。不過因為我們將 ΔH° 與 ΔS° 視為常數，計算時仍延用 298 K 時的數值。當然若要追求準確度，那就須要使用該溫度的 ΔH° 與 ΔS° 之數值。

從另外一個角度來看，回到導 G 與 P 的關係時的那個積分：

$$\int_{G^\circ}^G dG = RT \int_{P=1}^P d(\ln P)$$

我們應可理解，設定標準狀態氣體的壓力以及溶液濃度為 1 atm 與 1 M，是為了方便性。溫度(T)在積分的外面，與標準狀態的設定並不相關。