

有關 ΔG 與 maximum useful work 之關係

蔡蘊明(於台大化學系)

Q: 為何 $\Delta G = \text{maximum useful work}$?

Ans:

一個系統可做的功可分為有用的功(W_{useful})與無法避免的 PV work ($-PdV$) :

$$W = W_{\text{useful}} + (-PdV) = W_{\text{useful}} - PdV \quad (1)$$

G 的定義: $G = H - TS$

因此 $dG = dH - TdS - SdT$ (2)

由 H 的定義: $H = E + PV$

微分得 $dH = dE + PdV + VdP$ (3)

將式 3 帶入式 2 得

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (4)$$

從 ΔE 的定義, 改用微分表達:

$$dE = q + W \quad (5)$$

將式 1 帶入式 5 得

$$dE = q + W_{\text{useful}} - PdV \quad (6)$$

將式 6 帶入式 4 得

$$dG = q + W_{\text{useful}} - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (7)$$

考慮在定壓定溫下: $dP = 0, dT = 0$

因此式 7 可簡化為:

$$dG = q + W_{\text{useful}} - TdS \quad (8)$$

從 S 的定義:

$$dS = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad (9)$$

將式 9 帶入式 8 最終可得

$$dG = q - q_{\text{rev}} + W_{\text{useful}} \quad (10)$$

如果這是一個可逆步驟(reversible process), q 就是 q_{rev} , 可得 $dG = W_{\text{useful}}$

也就是說 ΔG 代表 useful work。

用一個不是可逆的 cyclic 步驟來觀察(回到原來狀態之意, 例如上課時提到的電池例子, 放電接著充電, 讓電池回到原來狀態), $q < q_{\text{rev}}$, $q - q_{\text{rev}}$ 為負值, 一定有熱放出(損失), ΔG 被浪費了。

真實的情況是所有的步驟都是不可逆的, 也就是課堂上說明過的, ΔG 在使用時不可避免的會有熱的損失, 因此得到的結論是:

$$\Delta G = \text{maximum useful work of the system}$$

我承認, 要理解上述的說明需要些時間, 所幸以本課程的程度而言, 只要掌握最後的結論就夠用了!