

# 標準壓力從 1 atm 變成 1 bar 對熱力學數據的影響

邱智宏

## 壹、前言

國際純化學與應用化學聯合會(IUPAC)於 1982 年將標準狀態的壓力(pressure of standard state)由過往大家熟悉的 1 大氣壓力(1 atm = 101,325 Pa)改為 1 bar (10<sup>5</sup> Pa)。其所持的理由為 Pa 為國際標準單位(SI unit)，目前已廣為各國科學界所使用；在處理平衡常數時，常使用到對數的關係式： $\ln(p/p^0)$ ，若  $p^0 = 1 \text{ bar}$  時，使用上甚為方便。然而，在許多化學教科書上，仍沿用舊制，其拒抗的原因除了因循習慣以外，對於初學壓力的學子，一大氣壓相較於 1 bar 是一個較為具體、不抽象的概念。可喜的是目前國內的高中化學教科書，自 95 課綱後，已經開始逐漸調整中。本文擬探討壓力由 1 atm 改為 1 bar 時，對於熱力學的數據(thermodynamic data)究竟有多大的影響，尤其是查表經常會使用到的  $\Delta_f H^0$ 、 $\Delta_f G^0$ 、 $S^0$  及平衡常數(K)等數值，並提供它們在二種不同壓力系統間的轉換方法。

## 貳、標準壓力改變對焓、熵及自由能的影響

欲觀察等溫下、壓力改變對焓(enthalpy,  $H$ )、自由能(Gibbs free energy,  $G$ )及熵(entropy,  $S$ )的影響，必須從熱力學的基本公式開始推導。首先討論焓，若經由下列公式：

$dH = TdS + Vdp$  當溫度為定值時，可知壓力改變對焓的影響：

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \quad (1)$$

另外，由麥克斯爾關係式(Maxwell relation)： $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  及體積膨脹係數(volume

expansion coefficient,  $\alpha$ )： $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ ，代入(1)式可得(2)式如下：

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V(1 - \alpha T) \quad (2)$$

將  $\alpha$  直接代入右式： $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ ，可得熵隨壓力變化的關係式：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -V\alpha \quad (3)$$

由  $dG = -SdT + Vdp$  可知當 T 為定值時，壓力改變對自由能的影響：

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (4)$$

由(2)、(3)、(4)式，可以求出物質由 1 atm 降至 1 bar 時，焓、自由能及熵的改變量，下列分成氣體和固、液體（凝態）兩部分討論：

### 一、理想氣體部分

一般處理熱力學數據時，均將氣體的參考狀態(reference state)當做是理想氣體。由於理想氣體的焓僅和溫度有關，因此在恒溫下，改變壓力其數值不變，所以 1 bar 時的焓( $H^{0,bar}$ )和 1atm 時的焓( $H^{0,atm}$ )兩者相等。當然經由(2)式也可導出相同的結果，由理想

氣體方程式  $pV = nRT$  可知： $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V}\left(-\frac{\partial\left(\frac{nRT}{p}\right)}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{pV}$ ，代入(2)式後再積分，由

於為理想氣體其  $\frac{nRT}{pV} = 1$ ，因此積分式內為 0，結果如下：(另為簡潔起見，文中 1 atm 換算為 bar 時，均以 1.01 bar 替代 1.01325bar 表示)

$$\int_{1.01bar}^{1bar} dH = H^{0,bar} - H^{0,atm} = \int_{1.01bar}^{1bar} V\left(1 - \frac{nRT}{pV}\right)dp = 0$$

$$H^{0,bar} = H^{0,atm} \quad (5)$$

至於熵的變化，直覺地判斷兩者就不會相等，因為數量相同的氣體分子，在等溫下壓力較小的 1 bar 所佔有的體積，自然比 1 atm 的多，因此亂度較大。1 bar 下的熵( $S^{0,bar}$ )和 1 atm 下的熵( $S^{0,atm}$ )之間的差異可由(3)式求得，每莫耳增加 0.109 J/K。

$$\int_{1.01}^1 dS = \int_{1.01}^1 (-V\alpha)dp = \int_{1.01}^1 -\frac{nR}{p}dp = -nR\ln\left(\frac{1}{1.01}\right)$$

$$S^{0,bar} - S^{0,atm} = nR\ln(1.01) = 0.109n \quad (6)$$

自由能的變化可經由(4)式中求得：

$$\int_{1.01}^1 dG = \int_{1.01}^1 Vdp = -nRT\ln(1.01) = -0.109nT$$

$$G^{0,bar} - G^{0,atm} = -nRT\ln(1.01) = -0.109nT \quad (7)$$

由(7)式可算出在 298.15 K 時，1 莫耳氣體當壓力由 1 atm 改變為 1 bar 後，其自由能的改變( $G^{0,bar} - G^{0,atm}$ )為  $-3.26 \times 10^{-2}$  kJ/mol。

## 二、固、液體部分

由於壓力從 1 atm 改變至 1 bar 是一個很小的範圍，因此這段區間內，可將  $\alpha$ 、 $V$  視為定值，因此上列(2)、(3)、(4)式可分別改寫如下：

$$H^{0,bar} - H^{0,atm} \approx V(1 - \alpha T)\Delta p \quad (8)$$

$$S^{0,bar} - S^{0,atm} \approx -V\alpha\Delta p \quad (9)$$

$$G^{0,bar} - G^{0,atm} \approx V\Delta p \quad (10)$$

若將一些純物質的實際數值代入上列各式計算，可得結果如表一，例如  $H_2O_{(l)}$  的部分

$$\begin{aligned} H^{0,bar} - H^{0,atm} &\approx 18 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} (1 - 2.10 \times 10^{-4} \times 298.15) (10000 - 101325) \\ &= -2.24 \times 10^{-2} \text{ J mol}^{-1} = -2.24 \times 10^{-5} \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

表一、溫度在 298.15 K，壓力由 1 atm 改變成 1 bar 時，一些純物質熱力學數值的改變情形

項目	$V_m$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$\alpha$ ( $\text{K}^{-1}$ )	$H^{0,bar} - H^{0,atm}$ (kJ/mol)	$G^{0,bar} - G^{0,atm}$ (kJ/mol)	$S^{0,bar} - S^{0,atm}$ (J/mol·K)
理想氣體	RT/p	$3.35 \times 10^{-3}$	0	$-3.26 \times 10^{-2}$	0.11
凝態					
$H_2O_{(l)}$	18	$2.10 \times 10^{-4}$	$-2.24 \times 10^{-5}$	$-2.39 \times 10^{-5}$	$5.00 \times 10^{-6}$
$C_6H_6_{(l)}$	121	$1.24 \times 10^{-4}$	$-1.54 \times 10^{-4}$	$-1.60 \times 10^{-4}$	$1.99 \times 10^{-5}$
$NaCl_{(s)}$	27	$1.20 \times 10^{-4}$	$-3.45 \times 10^{-5}$	$-3.58 \times 10^{-5}$	$4.29 \times 10^{-6}$

由表一可看出，在定溫為 298.15 K 時，氣態的  $H^{0,bar} = H^{0,atm}$ ，壓力改變對焓沒有影響，但對於自由能及熵由 1 atm 改變為 1 bar 時，前者每一莫耳減少 0.109T ( $3.26 \times 10^{-2} \text{ kJ/mol}$ )，後者增加 0.109 J/mol·K，因此若壓力改變時使用到這些數據，則必須經過適當的調整。至於凝態的部分，可看出通常以千焦為單位的焓和自由能，在 1bar 和 1 atm 二者間的差別，由表中可看出最大的差異也不會大於 0.00016kJ/mol，相較於實際測量時的不準度，兩者幾乎可以看成相等。另外，熵的情況也是相同的情況，兩者的差距均在  $10^{-5}$  到  $10^{-6}$  之間相對於氣體的 0.109J，可以忽略不計。

## 參、壓力改變對莫耳生成焓及莫耳生成自由能的影響

由表一可知，對於固體及液體，其傳統表達的焓(conventional enthalpy)，或稱相對焓、相對自由能及相對熵，當壓力由 1 atm 改變成 1 bar 時是不需要調整的，除非是進行極精密的檢測。至於氣體除了焓以外，自由能及熵均需經過適當的調整。然而我們平常

在查表時，焓及自由能均以莫耳生成焓（molar enthalpy of formation）及莫耳生成自由能表示，那麼它們在壓力由 1 atm 變成 1 bar 時應如何調整？

首先莫耳生成焓的部分不需要調整，原因已如上述，至於熵查表時均以相對熵表示，其調整方式亦如上述，將增大  $nR\ln(1.01)$ 。最終需要關注的僅為莫耳生成自由能的部分，其調整必需依據其生成反應式中各相關物質的狀態加以考量，例如下列水蒸氣及水的莫耳生成自由能的調整就不一樣：



純物質的標準莫耳生成自由能( $\Delta_f G^{0,bar}$ )即為 1bar 下某特定溫度時，該純物質 1 莫耳的自由能減去其各成份元素最穩定狀況的自由能。例如(11)式之標準莫耳自能可表示如下：

$$\Delta_f G_{H_2O_{(g)}}^{0,bar} = 1 \times G_{H_2O_{(g)}}^{0,bar} - 1 \times G_{H_2(g)}^{0,bar} - \frac{1}{2} \times G_{O_{2(g)}}^{0,bar}$$

而 1bar 和 1atm 的標準莫耳生成自由能的差別如下：

$$\Delta_f G_{H_2O_{(g)}}^{0,bar} - \Delta_f G_{H_2O_{(g)}}^{0,atm} = 1 \times (G_{H_2O_{(g)}}^{0,bar} - G_{H_2O_{(g)}}^{0,atm}) - 1 \times (G_{H_2(g)}^{0,bar} - G_{H_2(g)}^{0,atm}) - \frac{1}{2} \times (G_{O_{2(g)}}^{0,bar} - G_{O_{2(g)}}^{0,atm})$$

$$\Delta_f G_{H_2O_{(g)}}^{0,bar} - \Delta_f G_{H_2O_{(g)}}^{0,atm} = 1 \times (-RT\ln(1.01)) - 1 \times (-RT\ln(1.01)) - \frac{1}{2} \times (-RT\ln(1.01))$$

$$\Delta_f G_{H_2O_{(g)}}^{0,bar} - \Delta_f G_{H_2O_{(g)}}^{0,atm} = -\frac{1}{2} \times (-RT\ln(1.01))$$

$$\Delta_f G^{0,bar} - \Delta_f G^{0,atm} = \Delta n \times (-RT\ln(1.01)) \quad (13)$$

上式的  $\Delta n$  等於氣態生成物的總莫耳數減去氣態反應物的總莫耳數，所以(12)式中生成水的情況，其  $\Delta n = -1.5$ ，有別生成水蒸氣的(11)式，其  $\Delta n = -0.5$ 。表二是在 298.15 K、1atm 的條件下，將一些純物質的熱力學數據直接由普化的教科書擷取，並利用公式(5)、(6)、(13)將標準壓力由 1 atm 改變為 1 bar 時，其數值的變化情形條例出來。

由表二可知，若非作精密計算，基準壓力小幅的改變，對莫耳生成自由能的差異，其實影響甚小。表二中物質的熱力學數據是以 1 atm 做為標準壓力，再經公式轉換成以 1 bar 為基準，若再將此計算得出的數值，直接和物化教科書上相對應的查表數值相互比較，其相對熵的部分計算值和查表值相差不到萬分之 2，至於莫耳生成自由能的部分，也小於千分之 2，基本上若考慮不準度的因素，兩者實際上是相等的，因此上述公式的推導是合乎邏輯的。

表二、一些純物質在 298.15 K，1 atm 及 1 bar 下的熱力學數值

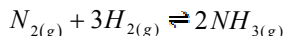
物質	$\Delta_f H^{0,\text{atm}}$ (kJ/ mol)	$\Delta_f H^{0,\text{bar}}$ (kJ/ mol)	$S^{0,\text{atm}}$ J/ (K mol)	$S^{0,\text{bar}}$ J/ (K mol)	$\Delta(\Delta_f G^{0,\text{atm}} - \Delta_f G^{0,\text{bar}})$ (kJ/ mol)	$\Delta n$
H <sub>2(g)</sub>	0	0	130.57	130.68	0	0
O <sub>2(g)</sub>	0	0	205.03	205.14	0	0
N <sub>2(g)</sub>	0	0	191.50	191.61	0	0
I <sub>2(g)</sub>	62.44	62.44	260.60	260.71	0.03	1
HI <sub>(g)</sub>	26.50	26.50	206.48	206.59	0.00	0
H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	-241.82	-241.82	188.71	188.82	-0.02	-0.5
H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	-285.83	-285.83	69.91	69.91	-0.05	-1.5
NH <sub>3(g)</sub>	-46.11	-46.11	192.30	192.41	-0.03	-1

#### 肆、標準壓力改變對平衡常數的影響

化學反應的平衡常數(K)可以由標準反應自由能( $\Delta_r G^0$ )經由下式計算出來：

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln(K) \quad (14)$$

以 1 bar 為基準的標準反應自由能( $\Delta_r G^{0,\text{bar}}$ )可由反應式中各物質的相對自由能求出，以氨的合成為例：



$$\Delta_r G^{0,\text{bar}} = 2 \times G_{NH_3(g)}^{0,\text{bar}} - 1 \times G_{N_2(g)}^{0,\text{bar}} - 3 \times G_{H_2(g)}^{0,\text{bar}}$$

利用(7)式代入上式右半部，可得

$$\Delta_r G^{0,\text{bar}} = (2 \times G_{NH_3(g)}^{0,\text{atm}} - 1 \times G_{N_2(g)}^{0,\text{atm}} - 3 \times G_{H_2(g)}^{0,\text{atm}}) - (2 - 1 - 3)RT \ln(1.01)$$

$$\Delta_r G^{0,\text{bar}} = \Delta_r G^{0,\text{atm}} - \Delta n \times RT \ln(1.01)$$

上列如以通式表示， $\Delta n = (\text{反應式中氣相生成物的係數和}) - (\text{氣相反應物的係數和})$ 。將(14)式代入上式可得

$$-RT \ln K^{\text{bar}} = -RT \ln K^{\text{atm}} - \Delta n \times RT \ln(1.01)$$

$$K^{\text{bar}} = K^{\text{atm}} \times (1.01)^{\Delta n} \quad (15)$$

由(15)式可知，標準壓力使用不同的基準時，平衡常數的數值會不一樣，依  $\Delta n$  的大小而互異，每增加 1，大約產生 1% 的差別。

標準反應自由能也可由反應式中各個相對應的物質之標準生成自由能求得，例如在 1 atm 時，下式的反應自由能可依表二的數據計算如下：



$$\Delta_r G^{0,atm} = \Delta_f G_{H_2O(g)}^{0,atm} - \Delta_f G_{H_2O(l)}^{0,atm} = (-228.59) - (-237.18) = 8.59 \text{ kJ/mol}$$

將此數值代入(14)式，可得  $K^{atm} = 3.13 \times 10^{-2}$ 。利用(15)式可求  $K^{bar}$ ：

$$K^{bar} = K^{atm} \times (1.01)^1 = 3.17 \times 10^{-2}$$

水在 298.15 K 蒸發為水蒸氣之平衡常數，盡管在數值上因為標準壓力的基準不同而相異，但其飽和蒸氣壓力的測定值則應該相同，並不會因為基準不同而有所改變，我們可以檢驗如下：

$$K^{atm} = \frac{P_{H_2O(g)}}{p^{0,atm}} = \frac{P_{H_2O(g)}}{1 \text{ atm}} = 3.13 \times 10^{-2}, \quad p_{H_2O(g)} = 0.0313 \text{ atm} = 23.8 \text{ torr}$$

$$K^{bar} = \frac{P_{H_2O(g)}}{p^{0,bar}} = \frac{P_{H_2O(g)}}{1 \text{ bar}} = 3.17 \times 10^{-2}, \quad p_{H_2O(g)} = 0.0317 \text{ bar} = 23.8 \text{ torr}$$

## 伍、結論

當標準狀態的壓力由 1 atm 改變為 1 bar 時，在「凝相」物質的相對焓、自由能及熵的改變量不是不變就是微乎其微，可以不用調整。在「氣相」時，焓僅為溫度的函數，也是不需要變動，但是自由能則需要減少  $nRT \ln(1.01)$ ，熵的部分則需增加  $nRT \ln(1.01)$ 。至於查表時焓及自由能經常不是列出各物質的相對焓及相對自由能，而是列出莫耳生成焓及莫耳生成自由能，當標準壓力改變時，前者無需修正，後者則需調整如下：

$$\Delta_f G^{0,bar} - \Delta_f G^{0,atm} = \Delta n \times (-RT \ln(1.01))$$

另外，平衡常數也會隨著標準壓力的基準改變而不同，它們之間的關係為：

$$K^{bar} = K^{atm} \times (1.01)^{\Delta n}。$$

目前高中的教科書有關焓的數據，大部分取自大學的普化教科書，通常使用之標準壓力均為 1 atm，而非 1 bar，唯如上所述有關焓的數值，1 atm 和 1 bar 的狀況下，兩者是相等的，因此標準壓力在不同基準下交互使用，並不會產生問題。但是到了大學，開始討論熵及自由能，若作精密計算，則必需作局部調整，而不能混用，本文提供兩者互相轉換的方法，希望對學子有所助益。

## 參考資料

- 葉名倉，劉如熹，邱智宏，周芳妃，陳建華，陳偉民，高級中學基礎化學(一)，南一書局，第 111~119 頁，2013 年。
- J. P. Birk (1994), *Chemistry*. Appendix C, A12~A19. Houghton Mifflin Company.
- P. W. Atkins (1994), *Physical Chemistry* (5th ed.). Data section, C8~C15. Oxford University Press, Oxford.
- Freeman, R. D. *J. Chem. Educ.* 1985, 62, 681-686.