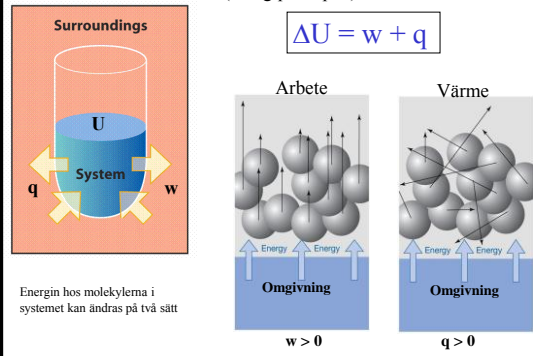


Föreläsning 2.2

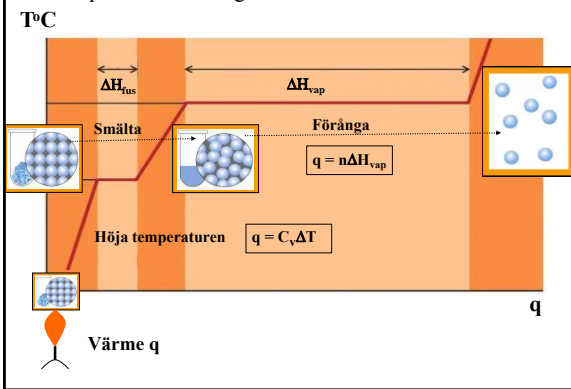
Andra huvudsatsen

Björn Åkerman  
Kemi och biokemi  
Chalmers

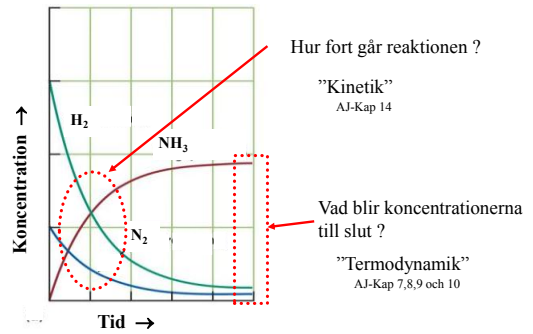
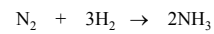
Repetition Fö2.1: Första huvudsatsen  
(energiprincipen)



Repetition: Två slags effekter av värmeförförel

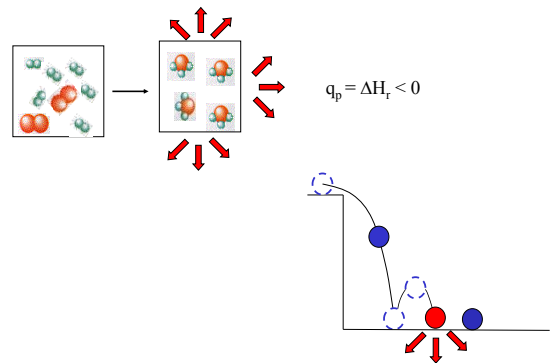



Lp2: En typisk kemisk reaktion




Energiprofilen

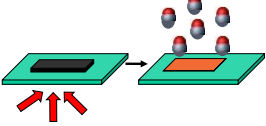
Exoterma reaktioner avger energi till omgivningen




 Hmm. Det finns ju endoterma reaktioner?!

$\text{CuO(s)} + \text{C(s)} \rightarrow \text{Cu(s)} + \text{CO(g)}$   
 $\Delta H_r^\circ = +46.8 \text{ kJ/mol}$



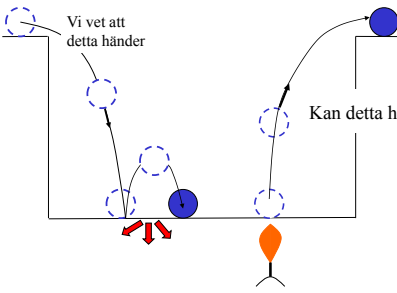


**Endoterm reaktion:**  
 Bindningarna i produkterna svagare än i reaktanterna

Första huvudsatsen räcker inte till

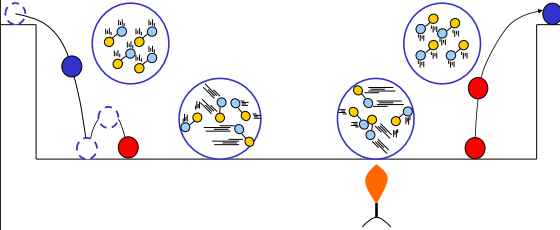
Vi vet att detta händer

Kan detta hända?




No way Jose!

Varför bollen inte hoppar upp

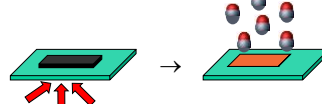


Det är inte omöjligt att bollen hoppar upp (1HS)  
 bara mycket osannolikt (2HS)



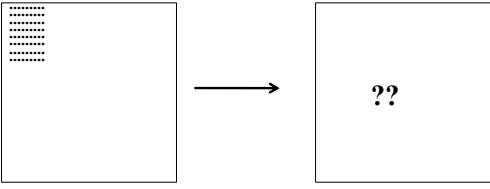
Endoterma reaktioner producerar ofta gaser

$\text{CuO(s)} + \text{C(s)} \rightarrow \text{Cu(s)} + \text{CO(g)}$

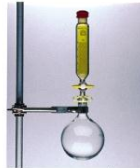



$\Delta H_r^\circ = +46.8 \text{ kJ/mol}$

Vad är så speciellt med gaser?



(s) (g)





Gas-molekyler har en stark tendens att spridas ut jämnt i rummet

### Rumslig fördelning och sannolikhet

W: Antal sätt som gasmolekylerna kan vara fördelade på

Spontaneous Not spontaneous

$W_i =$   $W_f =$

Gasen är i ett mer sannolikt tillstånd efter expansionen

### Boltzmanns entropi

$S = k \log W$

$S = k \cdot \ln W$

$k = R/N_A = 1.380 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$   
är Boltzmanns konstant

### Hur mycket entropin ökar då en gas expanderar

$\Delta S =$   $\Delta S = Nk \ln 4$

Allmänt  $\Delta S = Nk \ln (V_f/V_i)$

### Papperskorgen och KE

*Hur många försök behöver luftmolekylerna i KE innan de råkar samta sig i papperskorgen?*

$V_i = V(\text{KE})$

$V_f = V(\text{papperskorg}) = 5 \text{ liter}$

1 mol gas rymmer 24 liter

### William Shakespears samlade verk

### Entropin ökar också om värme tillförs

Mer olika hastigheter

## Två ekvivalenta sätt att definiera entropi

Ludwig Boltzmann



$$S = k \ln W$$

Tysk humorist

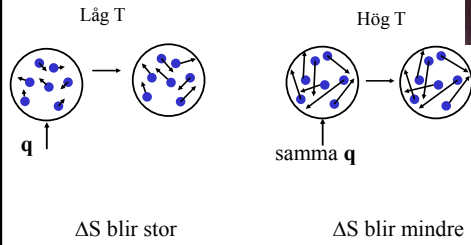
Sadi Carnot



$$\Delta S = q_{\text{rev}} / T$$

Fransk militär

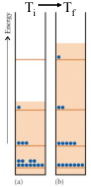
Carnot: Entropin ökar mer om värmen tillförs vid låg temperatur



$$\Delta S = q_{\text{rev}} / T$$

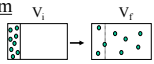
## Entropin för en ideal gas

Temperatur



$$\Delta S = C_v \ln (T_f / T_i) \quad \text{isokor}$$

Volym



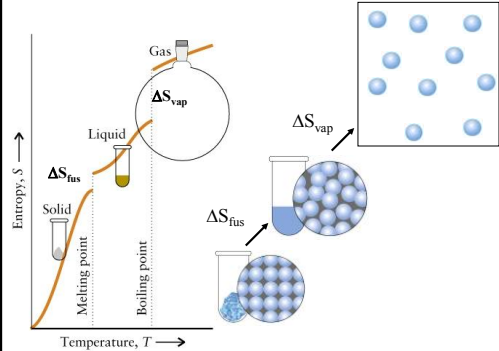
$$\Delta S = nR \ln (V_f / V_i) \quad \text{isoterm}$$

T och V på samma gång

$$\Delta S = C_v \ln (T_f / T_i) + nR \ln (V_f / V_i)$$

## Entropi och temperatur

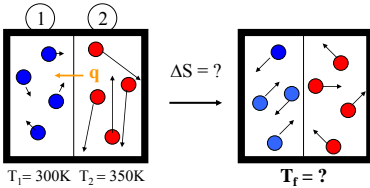
S ökar extra mycket vid smältning och förångning



## ΔS vid temperatur-utjämnning

Frigolitlåda

$n_1 = n_2 = 1 \text{ mol Ar}$   
 $V_1 = V_2 = \text{konstant}$

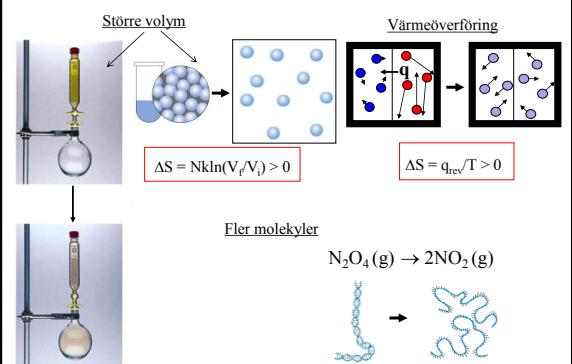


Värmekapaciteter  
 $C_{v1} = C_{v2} =$

Sluttemperaturen  
 $q = q_1 + q_2 = 0$

Entropiändringen  
 $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 =$

## Processer är spontana om entropin ökar



Många processer drivs av att omgivningens entropi ökar

$\Delta S_{\text{surr}} = q_{\text{surr}}/T > 0$

$3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$

Omgivningens entropiändring  $\Delta S_{\text{surr}}$

Carnot:  $\Delta S_{\text{surr}} = q_{\text{surr}}/T$

IHS:  $q_{\text{surr}} = -q_{\text{sys}}$

$\Delta S_{\text{surr}} = q_{\text{surr}}/T_{\text{surr}} = -q_{\text{sys}}/T_{\text{surr}} = -\Delta H_{\text{sys}}/T_{\text{surr}}$

ty

$q_{\text{sys}} = \Delta H_{\text{sys}}$  (vid konstant tryck)

$T_{\text{surr}} = T_{\text{sys}}$  (omgivningen är stor)

Andra huvudsatsen:  
Totala entropin ökar alltid vid spontan process.

System of interest

System,  $\Delta S$

Surroundings,  $\Delta S_{\text{surr}}$

Total,  $\Delta S_{\text{tot}}$

$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{surr}} + \Delta S_{\text{sys}} \geq 0$

för varje spontan process

Speciellt så innebär  $\Delta S_{\text{tot}} = 0$  att sannolikheten inte kan bli större dvs inget mer kan hända. Detta kallar vi "jämvikt".

Två sätt för en reaktion att vara spontan

$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{surr}} + \Delta S_{\text{sys}} > 0$

**Exoterm reaktion**  
 $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$

$\Delta S_{\text{tot}} > 0$ ,  $\Delta S_{\text{surr}} > 0$ ,  $\Delta S_{\text{sys}} < 0$

**Endoterm reaktion**  
 $\text{CuO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$

$\Delta S_{\text{tot}} > 0$ ,  $\Delta S_{\text{surr}} < 0$ ,  $\Delta S_{\text{sys}} > 0$

Andra huvudsatsen i annan tappning: Fri energi

$0 \leq \Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} = \Delta S_{\text{sys}} - \Delta H_{\text{sys}}/T_{\text{sys}}$

$\Delta H - T\Delta S \leq 0$  p,T konstanta

Inför Gibbs fria energi  
 $G = H - TS$

$\Delta G \leq 0$  p,T konstanta

för spontan process, med likhet vid jämvikt

Gibbs fria energi sjunker för spontan reaktion

$S_{\text{tot}}$

$G = -TS_{\text{tot}}$

Mer sannolik

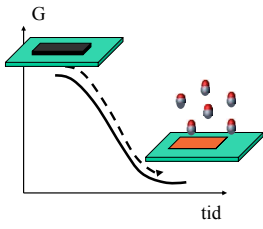
Lägre (fri) energi

$E = mgh$

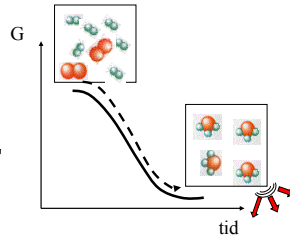
Lägre energi

$\Delta S_{\text{tot}} \geq 0$   
samma sak som  
 $\Delta G \leq 0$

$\Delta_r G < 0$  för alla spontana reaktioner



Endoterm reaktion  
Systemet blir mer sannolikt



Exoterm reaktion  
Omgivningen blir mer sannolik