Thermodynamics

Dr Nizar Al-Zoubi

Learning objectives

- Understand the theory of thermodynamics and its use for describing energy-related changes in reactions.
- Understand the first law of thermodynamics and its use.
- Understand the second law of thermodynamics and its use.
- Understand the third law of thermodynamics and its use.
- Define and calculate free energy functions and apply them to pharmaceutically relevant issues.
- Understand the basic principles of the impact of thermodynamics on pharmaceutically relevant applications

Introduction

- Thermodynamics is derived from two words: '*Thermo*' which means '*Heat*' and '*Dynamics*' which means '*Power*' .
- Thermodynamics is a branch of physics that deals with the quantitative relationships of interconversion of the various forms of energy, including mechanical, chemical, electric, and radiant energy.
- The main forms of energy of interest in thermodynamics are heat (Q) and work (W).

اشتق اسم الديناميكا الحرارية من كلمتين: Thermo وتعني الحرارة، وDynamics وتعني القدره.

هو فرع من Thermodynamics فروع الفيزياء يتعامل مع العلاقات الكمية للتحويل المتبادل بين أشكال الطاقة المختلفة، بما في ذلك الطاقة الميكانيكية والكيميائية والكهربائية والإشعاعية.

الأشكال الرئيسية للطاقة ذات الأهمية في الديناميكا الحرارية هي الحرارة (Q) والشغل (W).

Introduction

- Thermodynamics is based on three laws or facts of experience that have never been proven in a direct way, in part due to the ideal conditions for which they were derived.

تعتمد الديناميكا الحرارية على ثلاثة قوانين أو حقائق تجريبية لم يتم إثباتها بشكل مباشر، ويعود ذلك جزئيًا إلى الظروف المثالية التي استنتجت فيها.

يعني هي ما اثبتناها بشكل مباشر لانه القوانين مطابقة عند ظروف مثالية واذا غيرناها ممكن يتغير

Thermodynamic system

- System is the sample for which the energy is studied (e.g. chemical reaction in a test tube).
- Surrounding is every thing outside the system (e.g. the surrounding of a chemical reaction is the water bath in which it is immersed).
- Boundary is the barrier that separate the system from its surrounding (e.g. the wall of the flask).
- Universe is the system and its surroundings.

• النظام هو العينة التي تُدرس طاقتها (مثل التفاعل الكيميائي في أنبوب اختبار).

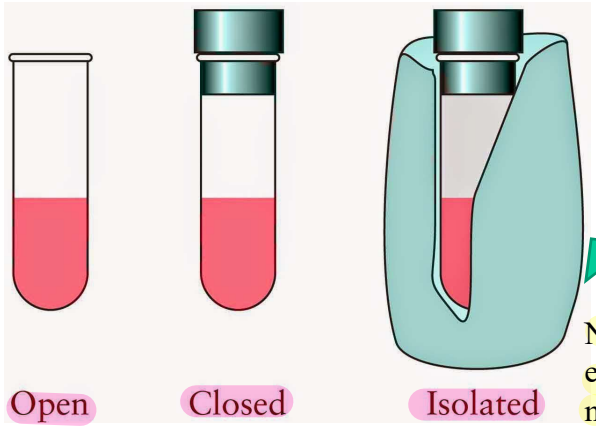
المحيط هو كل ما هو خارج النظام (مثل حمام الماء الذي يُغمر فيه التفاعل الكيميائي).

الحد هو الحاجز الذي يفصل النظام عن محيطه (على سبيل المثال، جدار الدورق).

الكون هو النظام ومحيطه.

Thermodynamic system

- Three types of systems are frequently used to describe thermodynamic properties:



يمكن تبادل الطاقة والمادة مع المحيط

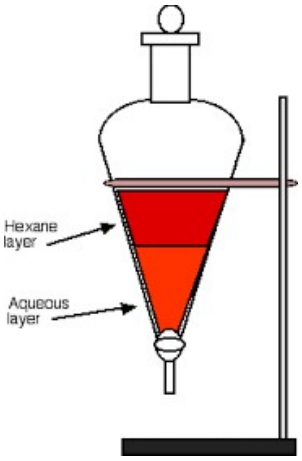
لا يمكن تبادل الطاقة أو المادة مع المحيط

النظام الديناميكي الحراري.
تُستخدم ثلاثة أنواع من الأنظمة بشكل متكرر لوصف الخصائص الديناميكية الحرارية:

Thermodynamic system

Example

- If two immiscible solvents, water and hexane, are confined in a closed container and iodine is distributed between the two phases, each phase is an open system, yet the total system made up of the two phases is closed because it does not exchange matter with its surroundings.



تجربة اشتغلناها بلاب الاورغانينك

بحيث كل solvent لحاله هو open system لانه معرض لل solvent الثاني وغيره

اما ال system كامل هو close system

• إذا تم حصر مذيبين غير قابلين للامتزاج، الماء والهكسان، في وعاء مغلق، وتم توزيع اليود بين الطورين، فإن كل طور يمثل نظامًا مفتوحًا، ومع ذلك فإن النظام الكلي المكون من الطورين يكون مغلقًا لأنه لا يتبادل المادة مع محيطه.

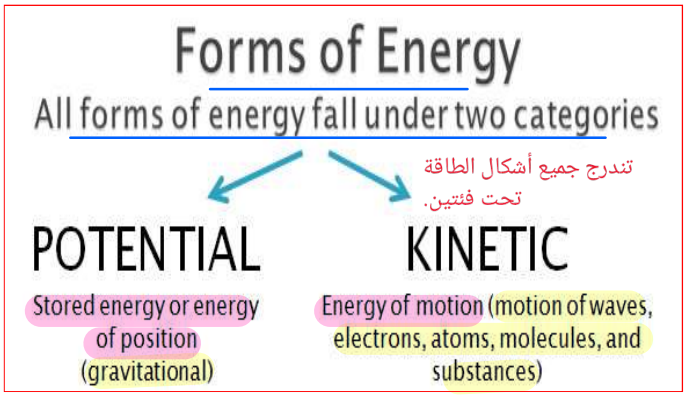
Energy

بمعنى كل نظام له طاقة

- Energy is a fundamental property of a system.
- In chemical reactions, energy determines what reactions may occur, how fast the reaction may proceed and in which direction the reaction will occur.

• الطاقة خاصية أساسية للنظام.
•

في التفاعلات الكيميائية، تحدد الطاقة التفاعلات التي قد تحدث، وسرعة حدوثها، واتجاهها.



الطاقة الكامنة: الطاقة المخزنة أو طاقة الموضع (الجاذبية)

طاقة الحركة (حركة الموجات، والإلكترونات، والذرات، والجزيئات، والمواد)

Energy

- All forms of energy are related, but in converting between the various types it is not possible to create or destroy energy. This forms the basis of the *law of conservation of energy*.
- The *internal energy U of a system is the sum* of all the kinetic and potential energy contributions to the energy of all the atoms, ions and molecules in that system.

• جميع أشكال الطاقة مترابطة، ولكن عند التحويل بين الأنواع المختلفة، لا يمكن خلق الطاقة أو إفناؤها. هذا يشكل أساس قانون حفظ الطاقة.

الطاقة الداخلية (U) لنظام ما هي مجموع مساهمات الطاقة الحركية والكامنة في طاقة جميع الذرات والأيونات والجزيئات في ذلك النظام.

Energy

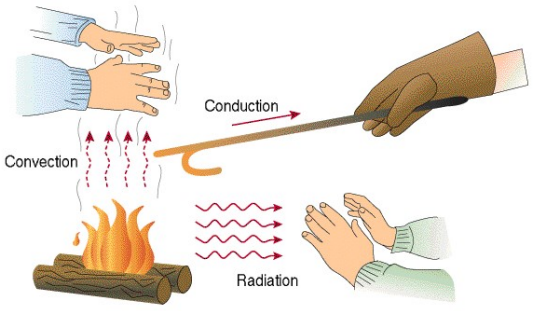
- In thermodynamics we are concerned with change in internal energy (ΔU) rather than the internal energy itself (U).
- We may change the internal energy of a closed system (one that cannot exchange matter with its surroundings) in only two ways: by transferring energy as work (W) or as heat (Q).

• في الديناميكا الحرارية، نهتم بتغير الطاقة الداخلية (ΔU) وليس بالطاقة الداخلية نفسها (U).

• يمكننا تغيير الطاقة الداخلية لنظام مغلق (لا يمكنه تبادل المادة مع محيطه) بطريقتين فقط: عن طريق نقل الطاقة على شكل شغل (W) أو على شكل حرارة (Q).

Energy

- **Heat (Q)** is a form of energy that is transferred as the result of a temperature difference between a system and it surroundings.
- Heat is expressed in joules (J) or calories (cal).



الحرارة (Q) هي شكل من أشكال الطاقة التي تنتقل نتيجة لاختلاف درجة الحرارة بين نظام ومحيطه.

• تُقاس الحرارة بالجول (J) أو السعرة الحرارية (cal).

Energy

Work is the product of a force and a distance:

W = force × distance

W = (area×pressure)×distance

$W = A \times P \times \Delta d \quad \because \quad \Delta V = A \times \Delta d$

$\therefore W = P\Delta V \qquad (\Delta V = V2 - V1)$

$W = -P\,\Delta\,V$

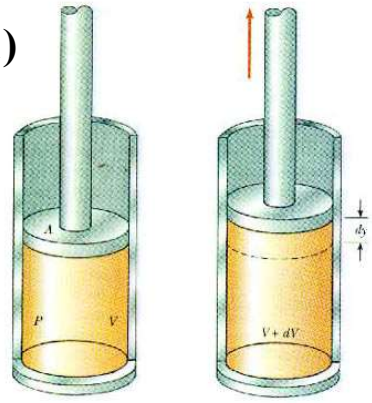
الشغل هو حاصل ضرب القوة في المسافة: W = القوة × المسافة

في حالة المكبس نستبدل Δd ب ΔV

الاشارة السالبة عشان تحددلنا حالة التمدد او الانضغاط

عند التمدد V2>V1
وبالتالي W=negative

عند الانضغاط V2<V1
وبالتالي W= positive



Thermodynamic processes

- Process is the change of a system from one equilibrium state to another.
- Isothermal process is a process in which the temperature of the system is kept constant.
- e.g. Placing the system in a constant-temperature bath so that heat is exchanged without affecting the temperature.
- Isobaric process is a process in which pressure of the system remains constant.
- Isochoric process is a process in which volume of the system remains constant
- Adiabatic process is a process in which no heat is exchanged with the surroundings

• العملية هي تغير نظام من حالة اتزان إلى أخرى.

العملية متساوية الحرارة هي عملية تبقى فيها درجة حرارة النظام ثابتة.

مثال: وضع النظام في حمام حراري ثابت الحرارة بحيث يتم تبادل الحرارة دون التأثير على درجة الحرارة.

العملية متساوية الضغط هي عملية يبقى فيها ضغط النظام ثابتًا.

• العملية متساوية الحجم هي عملية يبقى فيها حجم النظام ثابتًا.

العملية الأديباتية هي عملية لا يتم فيها تبادل الحرارة مع المحيط

Thermodynamic state

- Thermodynamic state means the condition of the system that is identified by values of a set of parameters known as state functions or state variables (e.g. temperature, pressure and volume...etc).
- State function is a property with a unique value that depends only on the current state of the system and is independent of the manner in which the state was reached (i.e. the path). يعني لا تعتمد على المسار وكيف وصلنا للحالة
- Equation of state is any equation relating the state functions. e.g. the ideal gas law and the van der Waals equation.

الحالة الديناميكية الحرارية هي حالة النظام التي تُحدد بقيم مجموعة من المعاملات تُعرف بدوال الحالة أو متغيرات الحالة (مثل درجة الحرارة والضغط والحجم... إلخ).

دالة الحالة هي خاصية ذات قيمة فريدة تعتمد فقط على الحالة الراهنة للنظام، وهي مستقلة عن كيفية الوصول إلى هذه الحالة (أي المسار).

معادلة الحالة هي أي معادلة تربط دوال الحالة، على سبيل المثال قانون الغاز المثالي ومعادلة فان دير فالس.

Thermodynamic state

- The change of internal energy, ΔU, depends only on the initial and final thermodynamic states (does not depend on the path) ⇒ ΔU is a state function..
- E.g. a 85 g sample of water at 37°C and 1 atm has the same internal energy whether it is synthesized from H_2 and O_2 or distilled from a solution or melted from ice.
- Both Q and W depend on the manner in which the state of the system is reached (depend on the path). Hence, Q and W are **not** state functions.

• يعتمد تغير الطاقة الداخلية، ΔU، فقط على الحالتين الديناميكيتين الحراريتين الابتدائية والنهائية (لا يعتمد على المسار) « ΔU دالة حالة.

• على سبيل المثال، عينة من الماء كتلتها 85 غرامًا عند درجة حرارة 37 درجة مئوية وضغط 1 ضغط جوي لها نفس الطاقة الداخلية سواء تم تصنيعها من الهيدروجين والأكسجين، أو تقطيرها من محلول، أو إذابتها من الجليد.

• يعتمد كل من Q و W على الطريقة التي يتم بها الوصول إلى حالة النظام (أي يعتمدان على المسار). لذا، فإن Q و W ليسا دالتين للحالة.

Thermodynamic state

- **Extensive variables** are variables that depend on the size of the system; e.g. mass and volume
- **Intensive variables** are variables that do not depend on size; e.g. pressure and temperature.

• المتغيرات الشاملة هي المتغيرات التي تعتمد على حجم النظام، مثل الكتلة والحجم.

• المتغيرات المكثفة هي المتغيرات التي لا تعتمد على الحجم، مثل الضغط ودرجة الحرارة.

The first law of thermodynamics

- The first law of thermodynamics states that energy can be transformed from one form to another, but cannot be created or destroyed.
- The total energy of an isolated system cannot change.
- This statement means that various forms of energy are equivalent, and when one kind is formed (e.g. work), an equal amount of another kind must disappear (e.g. heat).
- If an amount of heat (Q) is supplied to a system, a part of it may increase the internal energy (ΔU), while the remaining may be used as a work done by the system

$$\Delta U = W + Q$$

ينص القانون الأول للديناميكا الحرارية على أن الطاقة لا يمكن تحويلها من شكل إلى آخر، ولكن لا يمكن خلقها أو إفناؤها.

• لا يمكن أن تتغير الطاقة الكلية لنظام معزول.

• يعني هذا أن أشكال الطاقة المختلفة متكافئة، وعندما يتكون نوع منها (مثل الشغل)، يجب أن يختفي مقدار مساوٍ من نوع آخر (مثل الحرارة). • إذا تم تزويد نظام بكمية من الحرارة (Q)، فقد يزيد جزء منها الطاقة الداخلية (ΔU)، بينما يمكن استخدام الباقي كشغل يبذله النظام ΔU = w + q

The first law of thermodynamics

- If the system releases its energy *to the* surroundings *ΔU is negative, i.e. the total* internal energy has been reduced. فقد طاقة او حرارة
  - ➢ Heat is absorbed → endothermic process → ↑ of internal energy → *q is positive.*
  - ➢ Heat is released → exothermic process → ↓ of internal energy → *q is negative*
- Similarly, when energy is supplied *to the* system as work, *w is positive; and when the* system loses energy by doing work, *w is* negative.

القانون الأول للديناميكا الحرارية:
• إذا أطلق النظام طاقته إلى المحيط، فإن ΔU تكون سالبة، أي أن إجمالي الطاقة الداخلية قد انخفض.

امتصاص الحرارة ← عملية ماصة للحرارة ← درجة حرارة الطاقة الداخلية - ← q موجبة.

انبعاث الحرارة ← عملية طاردة< للحرارة ← درجة حرارة الطاقة الداخلية - ← q سالبة.

وبالمثل، عندما يتم تزويد النظام بالطاقة على شكل شغل، يكون w موجبًا، وعندما يفقد النظام الطاقة عن طريق القيام بشغل، يكون w سالبًا.

The first law of thermodynamics

ΔH
Enthalpy close system

W=-pΔv
Δv = 0 , w=0

ΔU = Q only

- Let us consider that a system absorbs heat but is not allowed to expand. Under this condition no work is done on the system or by the system because ΔV is equal to zero. Thus, the heat absorbed is now the increase in internal energy of the system.
- However, most chemical studies are conducted at constant pressure. (The reaction is open to the atmosphere, and P=1atm). open system
- In this case some energy will have been lost by the work done (against the atmosphere) during the expansion of the system.
- The enthalpy change is the amount of heat gained or lost in a process at constant pressure. ($\Delta H=Q_p$)

لنفترض أن نظامًا يمتص حرارة ولكنه لا يتمدد. في هذه الحالة، لا يُبذل شغل على النظام أو من قِبله لأن ΔV يساوي صفرًا. وبالتالي، فإن الحرارة الممتصة هي الزيادة في الطاقة الداخلية للنظام.

مع ذلك، تُجرى معظم الدراسات الكيميائية عند ضغط ثابت. (التفاعل مفتوح للغلاف الجوي، وP=1atm).

في هذه الحالة، ستُفقد بعض الطاقة نتيجة الشغل المبذول (ضد الغلاف الجوي) أثناء تمدد النظام.

التغير في المحتوى الحراري هو كمية الحرارة المكتسبة أو المفقودة في عملية عند ضغط ثابت. (AHFQ,

The first law of thermodynamics

Enthalpy

- ΔH does not depend on the path between the states of the system (ΔH is a state function)
- Since enthalpy is an energy, it is measured in the usual energy units e.g. joule.
- ΔH is more useful than ΔU because chemical and biochemical processes commonly happen in system open to atmosphere and free to expand or contract.
- Only changes in enthalpy (ΔH) can be measured in practice (as with all energy quantities), (It is difficult to measure the absolute value of H).

لا يعتمد ΔH على المسار بين حالات النظام (ΔH دالة حالة)

بما أن المحتوى الحراري طاقة، فإنه يُقاس بوحدات الطاقة المعتادة، مثل الجول.

يُعد ΔH أكثر فائدة من ΔU لأن العمليات الكيميائية والبيوكيميائية تحدث عادةً في أنظمة مفتوحة للغلاف الجوي وحرة في التمدد أو الانكماش.

لا يمكن قياس سوى التغيرات في المحتوى الحراري (ΔH) عمليًا (كما هو الحال مع جميع كميات الطاقة)، (يصعب قياس القيمة المطلقة لـ ΔH).

The first law of thermodynamics

Enthalpy

- From the first law:

$$\Delta U = W_p + Q_p \quad \Rightarrow \quad Q_p = \Delta U - W_p$$

$$\text{Since } W_p = -P\,\Delta V \quad \text{then } Q_p = \Delta U + P\,\Delta V$$

$$\text{Since } \Delta H = Q \text{ at constant pressure then}$$

$$\boxed{\Delta H = \Delta U + P\,\Delta V}$$

The first law of thermodynamics

Enthalpy

- For chemical processes involving only solids and liquids, *ΔV is usually quite small*, ***so:***

$$\Delta H \approx \Delta U,$$

- For gases ΔV may be substantial, so:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

- From the ideal gas law:

$$PV = nRT \quad \Rightarrow \quad P\Delta V = (\Delta n)RT$$

Then: $\boxed{\Delta H = \Delta U + (\Delta n)RT}$

عوض قانون ال pressure

بالنسبة للعمليات الكيميائية التي تشمل المواد الصلبة والسائلة فقط، يكون ΔV عادةً صغيرًا جدًا، لذا: =

The first law of thermodynamics

Enthalpy

- Specific symbols and names are used to identify H with particular physical changes:
- The enthalpy of fusion (ΔH_{fusion}) is the heat absorbed by 1 mole of solid on melting

  ➢ $\Delta H_{fusion} = H_{liquid} - H_{solid}$

- The enthalpy of vaporization (ΔH_{vap}) is the heat absorbed by 1 mole of liquid on vaporization.

  ➢ $\Delta H_{vap} = H_{gas} - H_{liquid}$

تُستخدم رموز وأسماء محددة لربط المحتوى الحراري بتغيرات فيزيائية معينة:

محتوى حرارة الانصهار (ΔHfusion) هو الحرارة التي يمتصها مول واحد من المادة الصلبة عند الانصهار

محتوى حرارة التبخر (ΔHvap) هو الحرارة التي يمتصها مول واحد من السائل عند التبخر.

The first law of thermodynamics

Enthalpy

- The enthalpy of sublimation (ΔH_{sub}) is the heat absorbed by 1 mole of solid on sublimation.

  ➢ $\Delta H_{sub} = H_{gas} - H_{solid}$

- The enthalpy of solution (ΔH_{Sol}) is the heat absorbed or released when a 1mole of solute dissolves in a solvent.

- These are molar properties .E.g. ΔH_{vap} (water, 25°C) = 44KJ/mol.

إنثالبي التسامي (ΔHsub) هو الحرارة التي يمتصها مول واحد من المادة الصلبة عند التسامي.

إنثالبي الذوبان (ΔH) هو الحرارة الممتصة أو المنطلقة عند ذوبان مول واحد من المذاب في المذيب.

هذه خصائص مولية.
مثال: ΔHvap (ماء، 25 درجة مئوية) = 44 كيلوجول/مول.

The first law of thermodynamics

Enthalpy

يعني مثلا
ΔH(melting of ice) = - ΔH(freezing)

- ΔH (forward change) = -ΔH (reverse change)
- ΔH is positive for physical change from a more condensed to a less condensed phase (melting, vaporization and sublimation).(energy is required to break the intermolecular forces in a more condensed phase).
- ΔH is negative for physical change from a less condensed to a more condensed phase (freezing, condensation, and deposition). (energy is released when intermolecular forces is formed in a less condensed phase).

ΔH (التغير الأمامي) = -ΔH (التغير العكسي)

ΔH موجب للتغير الفيزيائي من حالة أكثر كثافة إلى حالة أقل كثافة (الانصهار، التبخر، التسامي). (يلزم طاقة لكسر الروابط بين

ΔH سالب للتغير الفيزيائي من حالة أقل كثافة إلى حالة أكثر كثافة (التجمد، التكثيف، الترسيب). (تُطلق الطاقة عند تكوّن الروابط بين الجزيئات في حالة أقل كثافة).الجزيئات في حالة أكثر كثافة).

The first law of thermodynamics

- Thermochemistry is a part of thermodynamics deals with the heat changes (ΔH) accompanying isothermal chemical reactions at constant pressure or volume.
- The enthalpy of the reaction depends on the states of reactants and products and the temperature, therefore these factors are specified:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$$
$$\Delta H(25°C) = -890 \text{ kJ/mole}$$

الكيمياء الحرارية هي فرع من الديناميكا الحرارية، وتتناول التغيرات الحرارية (ΔH) المصاحبة للتفاعلات الكيميائية متساوية الحرارة عند ضغط أو حجم ثابت.

تعتمد إنثالبي التفاعل على حالات المتفاعلات والنواتج ودرجة الحرارة، ولذلك يتم تحديد هذه العوامل:

The first law of thermodynamics

- For a chemical reaction ΔH is called enthalpy of reaction or heat of reaction.
- The enthalpy of reaction may be positive (heat is absorbed) or negative (heat is evolved).

$$\Delta H = H_{products} - H_{reactants}$$

- By writing a reaction in reverse direction, its ΔH changes sign:

$$6C(s)+3H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l) \quad \Delta H = +11.7 \text{ kcal/mol}$$
$$C_6H_6(l) \rightarrow 6C(s)+3H_2(g) \quad \Delta H = -11.7 \text{ kcal/mol}$$

• بالنسبة للتفاعل الكيميائي، يُطلق على ΔH اسم إنثالبي التفاعل أو حرارة التفاعل.

قد يكون إنثالبي التفاعل موجبًا (يتم امتصاص الحرارة) أو سالبًا (يتم إطلاق الحرارة).

• عند كتابة التفاعل في الاتجاه العكسي، تتغير إشارة ΔH:

The first law of thermodynamics

- Enthalpy is a state function (independent of the path).
- The heat evolved or absorbed in a chemical process is the same whether the change occurs in one stage or through intermediate stages.
- A reaction enthalpy is the sum of the enthalpies of any sequence of reactions that forms the overall reaction.

زي ما قلنا ما بعتمد على الطريقة الي وصلتنا لل system

المحتوى الحراري دالة حالة (مستقلة عن المسار).

الحرارة المنبعثة أو الممتصة في عملية كيميائية تكون متساوية سواء حدث التغير في مرحلة واحدة أو عبر مراحل وسيطة.

محتوى حراري للتفاعل هو مجموع المحتويات الحرارية لأي سلسلة من التفاعلات التي تُشكل التفاعل الكلي.

The second law of thermodynamics

Thermodynamic spontaneity

- Some processes happen spontaneously, other processes don't. (e.g. Objects fall down spontaneously, but throwing them up requires an external work)
- A spontaneous process is one that occurs "naturally" (without intervention) .
- A non-spontaneous process is one that does not occur "naturally" (needs intervention to occur). E.g. throwing objects up.

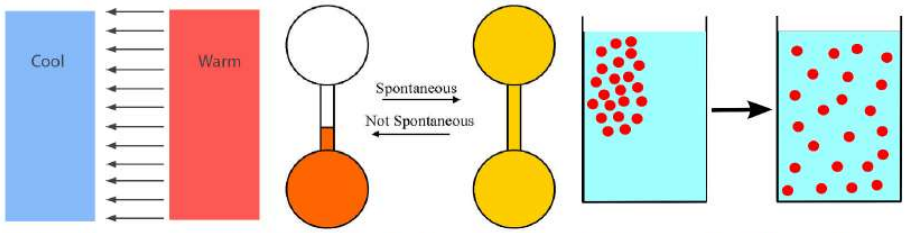
تحدث بعض العمليات تلقائيًا، بينما لا تحدث عمليات أخرى. (مثال: تسقط الأشياء تلقائيًا، لكن قذفها لأعلى يتطلب جهدًا خارجيًا).

• العملية التلقائية هي التي تحدث "بشكل طبيعي" (بدون تدخل).

العملية غير التلقائية هي التي لا تحدث "بشكل طبيعي" (تحتاج إلى تدخل لحدوثها). مثال: قذف الأشياء لأعلى.

The second law of thermodynamics

Thermodynamic spontaneity



Heat flows naturally only from hotter to colder bodies

Gases expand naturally from higher to lower pressures

Solute molecules diffuse from a region of higher to one of lower concentration.

These spontaneous processes will not proceed in reverse without the intervention of some external force to facilitate their occurrence.

تنتقل الحرارة بشكل طبيعي فقط من الأجسام الأكثر سخونة إلى الأجسام الأبرد

تتمدد الغازات بشكل طبيعي من الضغط الأعلى إلى الضغط الأقل

تنتشر الجزيئات من منطقة ذات تركيز أعلى إلى منطقة ذات تركيز أقل.

لن تحدث هذه العمليات التلقائية في الاتجاه المعاكس دون تدخل قوة خارجية لتسهيل حدوثها.

The second law of thermodynamics

Thermodynamic spontaneity

- It was once thought that a negative ΔH (evolution of heat) was itself proof of a spontaneous reaction.
- Many natural reactions do occur with an evolution of heat; however, the spontaneous melting of ice at 25°C is accompanied by absorption of heat (ΔH is positive)
- Therefore; the function state (enthalpy change, ΔH) in the first law, does not determine whether the process occurs spontaneously or not.

يعني اشارة HΔ ما بتقدر تحددلي اذا التفاعل تلقائي او لا

كان يُعتقد سابقًا أن التغير السالب في المحتوى الحراري (ΔH) دليل على التفاعل التلقائي.

تحدث العديد من التفاعلات الطبيعية مصحوبة بانبعاث حرارة، إلا أن ذوبان الجليد التلقائي عند 25 درجة مئوية يصاحبه امتصاص حرارة (ΔH موجب).

لذلك، فإن حالة الدالة (تغير المحتوى الحراري، ΔH) في القانون الأول، لا تحدد ما إذا كانت العملية تحدث تلقائيًا أم لا.

The second law of thermodynamics

Thermodynamic spontaneity

- The second law of thermodynamics states that the entropy (S) of a system and its surroundings increases in a spontaneous change.

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{system} + \Delta S_{surroundings}$$

- Then the second law says

$\Delta S_{univ} > 0$ (spontaneous processes)

$\Delta S_{univ} = 0$ (system at equilibrium)

$\Delta S_{univ} < 0$ (non-spontaneous processes)

ينص القانون الثاني للديناميكا الحرارية على أن إنتروبيا (S) النظام ومحيطه تزداد في التغير التلقائي.

The third law of thermodynamics

- At absolute zero (0 k) all the thermal motions of the atoms of the lattice of a crystal will have ceased and the solid will have no disorder and hence a zero entropy.
- This conclusion forms the basis of the third law of thermodynamics, which states that the entropy of a perfectly crystalline material is zero when T = 0 K.
- The third law of thermodynamics refers to an ideal state (0 K) which is practically impossible.

عند الصفر المطلق، تتوقف جميع الحركات الحرارية لذرات شبكة البلورة، ويصبح الجسم الصلب خاليًا من أي اضطراب، وبالتالي تكون إنتروبيته صفرًا.

تشكل هذه النتيجة أساس القانون الثالث للديناميكا الحرارية، الذي ينص على أن إنتروبيا المادة البلورية المثالية تساوي صفرًا عندما T = 0 كلفن.

يشير القانون الثالث للديناميكا الحرارية إلى حالة مثالية (0 كلفن) وهي حالة مستحيلة عمليًا.

Free energy (ΔG)

- The free energy is derived from the entropy and is, in many ways, a more useful function to use.
- There are two factors involved in determining the direction of chemical change:
  - The system seeks to minimize its energy (ΔH)
  - The system seeks to maximize its entropy (ΔS).
- Gibbs free energy ΔG, is a state function that links the first and second law of thermodynamics and determine the direction of a chemical change

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$

تُشتق الطاقة الحرة من الإنتروبيا، وهي، من نواح عديدة، دالة أكثر فائدة للاستخدام

هناك عاملان يُحددان اتجاه التغير الكيميائي:.
- يسعى النظام إلى تقليل طاقته (ΔH)
- يسعى النظام إلى زيادة إنتروبيته (ΔS).

طاقة جيبس الحرة ΔG هي دالة حالة تربط بين القانون الأول والثاني للديناميكا الحرارية وتحدد اتجاه التغير الكيميائي ag = ΔH - ΔS

Free energy (ΔG)

- If $\Delta G < 0$, the process occurs spontaneously.
- If $\Delta G = 0$, the system is at equilibrium.
- If $\Delta G > 0$, the process is not spontaneous as written but occurs spontaneously in the reverse direction.

• إذا كانت ΔG < 0، فإن العملية تحدث تلقائيًا.
• إذا كانت ΔG = 0، فإن النظام في حالة اتزان.
• إذا كانت ΔG > 0، فإن العملية ليست تلقائية كما هو مكتوب ولكنها تحدث تلقائيًا في الاتجاه المعاكس.

Free energy (ΔG)

- A more negative ΔH and a more positive ΔS favors spontaneous reaction, by making ΔG more negative.

➢ If TΔS < ΔH , and ΔH is negative, then ΔG will be negative (i.e. the process is spontaneous).

➢ If TΔS < ΔH , and ΔH is positive, then ΔG will be positive (i.e. the process is not spontaneous).

➢ If TΔS > ΔH , then ΔG will be negative (i.e. the process is spontaneous regardless whether ΔH is negative or positive).

• كلما كانت ΔH سالبة أكثر و ΔS موجبة أكثر، كان التفاعل تلقائيًا، مما يجعل ΔG أكثر سلبية.

إذا كانت TAS < ΔH، وكانت ΔH سالبة، فإن ΔG ستكون سالبة (أي أن العملية تلقائية).

إذا كانت TAS<AH، وكانت AH موجبة، فإن AG ستكون موجبة (أي أن العملية ليست تلقائية).

إ>إذا كانت TAS>AH، فإن AG ستكون سالبة (أي أن العملية تلقائية بغض النظر عما إذا كانت AH سالبة أو موجبة).

Free energy (ΔG)

Example 1

ΔH and ΔS for the transition from ice to liquid water at 25 °C and 1 atm are +1650 cal/mole and +6 cal/mole deg), respectively Compute *ΔG* for the phase change and indicate whether the process is spontaneous.

The process leads to:

An increased freedom of molecular movement (ΔS is positive)

A increased molecular energy (ΔH is positive)

$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$

$\Delta G = 1650 - (298 \times 6) = -138$ cal/mole

The process is spontaneous because T ΔS is sufficiently larger than the positive value of ΔH to make ΔG negative

Free energy (ΔG)

Example 2

ΔH and ΔS for the transition from liquid water to ice at −10°C and at 1 atm pressure are −1343 cal/mole and −4.91 cal/mole deg, respectively. Compute *ΔG* for the phase change and indicate whether the process is spontaneous.

The process leads to:

A decreased freedom of molecular movement (ΔS is negative)

A decreased molecular energy (ΔH is negative)

$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$

$\Delta G = (-1343) - [263 \times (-4.91)] = -51.67$ cal/mole

The process is spontaneous, as reflected by the negative value of ΔG.