

PHYSICAL PHARMACY

MORPHINE ACADEMY

MORPHINE
ACADEMY

Thermodynamics

heat

power/Energy

Dr Nizar Al-Zoubi

Learning objectives

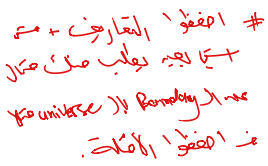
- Understand the theory of thermodynamics and its use for describing energy-related changes in reactions.
- Understand the first law of thermodynamics and its use.
- Understand the second law of thermodynamics and its use.
- Understand the third law of thermodynamics and its use.
- Define and calculate 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).

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.

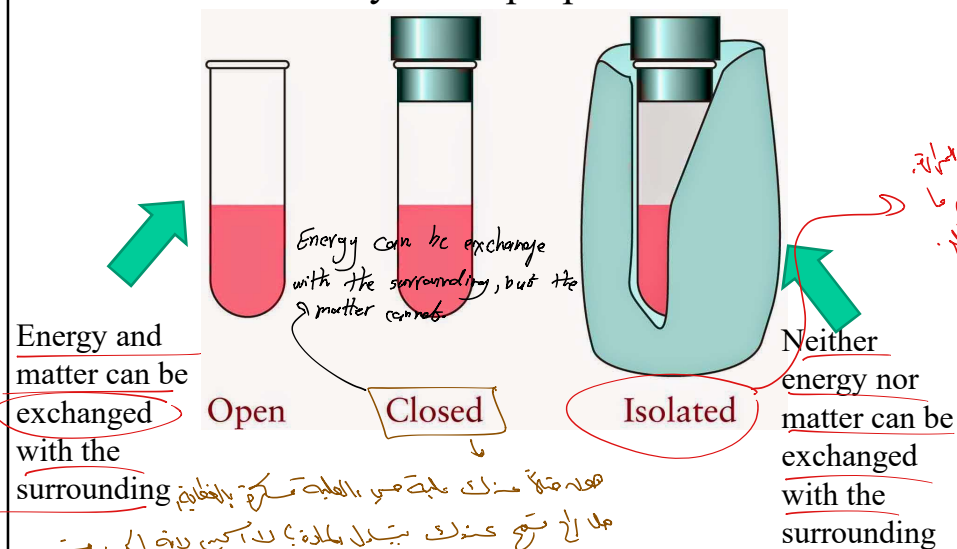


- **System** is the sample for which the energy is studied (e.g. chemical reaction in a test tube).
- **Surrounding** is every thing outside the system (e.g. the surrounding of a chemical reaction is the water bath in which it is immersed).
- **Boundary** is the barrier that separate the system from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

١) هل هو الـ system يسمح بتبادل المادة؟
 ٢) هل هو الـ system يسمح بتبادل الطاقة؟

مثلا "كلية التي (مفتوحة من فوق)، معناها
يقدر التي تبنى، وتعلم أي، أو مكتبه تبنى من
من أي، فتكون عجيبة < open system
↓
يسمح بتبادل اللغة والمفاهيم،
ممن هو؟ تبادل المفاهيم؟ محلي
رأيت التي دوكتات بأداة والمخبرات
على الحصة وساعات، إلى تبنى بأداة؟ أكبر
إلى تبنى، أليس؟ لغة من هي عادت
بشأن المفاهيم.

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



قلت الحيا معها داخل عليه حلل المرأة.
هلونك نظام معزول، هذا النظام ما
بح للحيا المرأة انها تنزل او تطلع.

هذه فتاة من تلك التي هي المحبة مكررة بالخفايا
 علا لا تقع عندك بئسلا ملادة؟ لا أكسب لانه الحيا من
 الى قدس تعلق لولا ولا ايا مي فتوت لجا، صب هذا فتح
 بئسلا الطامة؟ او، لانه صوته كانت المحبة مفضولة
 كونها باردة، رغبنا بها الى ان نحب (المحبة تنقل) من الكلام الى حارة محبة
 الى الكلام الى حارة اخرى

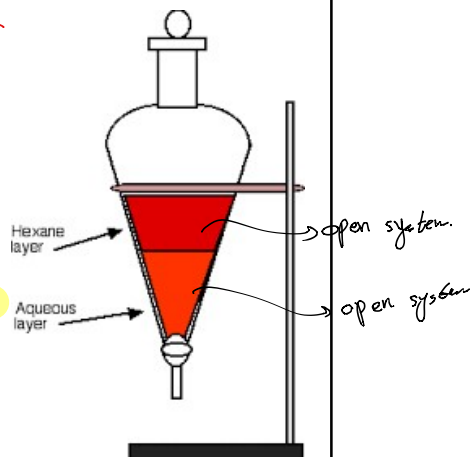
كيف بنوصف هذا ال iodine system؟ المي والهكسان منفصلين عن بعض، فكل واحد منهم بشكل system لحال، طيب ال iodine بقدر ينتقل بين هذول ال two systems ولا؟ بقدر، (فهو يسمح بتبادل المادة)، لذا بنقدر نحكي انه هذول ال two systems هم open to each other.

طيب هل هذا ال system يسمح لل iodine انه يطالع لبرا؟ لا ما يسمح، لانه ال container مسكر، معناها هذول ال two systems هم close على ال surrounding.

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.



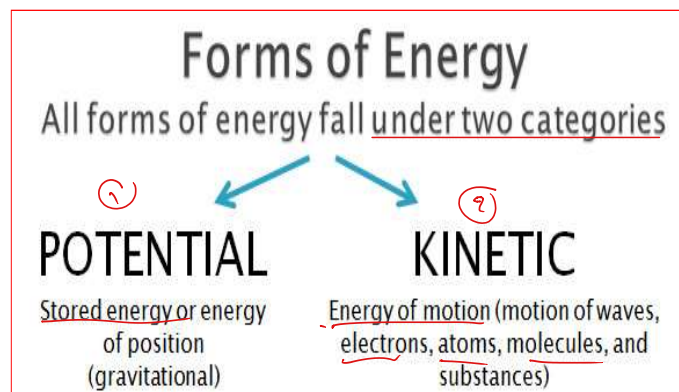
الايو ما بقدر يجاها حاض،
بداً ينتقل بين طبقة المذيبات
التيها حتى توزع بينهم (Distribution)

بس حادي بع بتبادل المادة
close مع insulated.

خفية كذا بتأثر على كل خصلها بالية
السامية مثل الحرارة/ضغط/...
مجموع

Energy

- 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.



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.

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).

الطاقة لا تفنى ولا تُستحدث
من العدم.
تألفه معقد الطاقة.

إذا لم يكن التغير في الطاقة الداخلية من
الطاقة الداخلية فيها.

طريقتي لتغيير الطاقة الداخلية
للـ closed system (نظام مغلق) :
عابرة الحد (تبادل المادة معه) :

① Heat (Q)

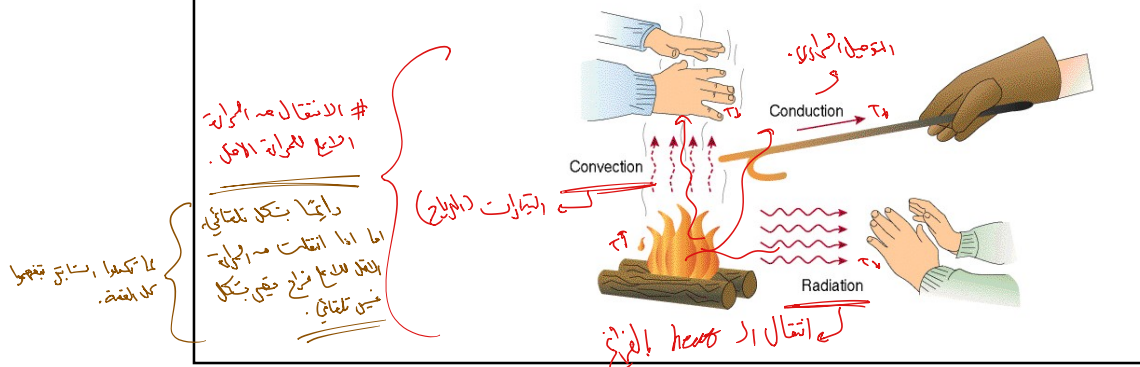
② Work (W)

شكل الطاقة الذي ينتقل فيه الحرارة.

مقدار الطاقة الحركية التي عند الجزيئات

Energy

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



Energy

Work is the product of a force and a distance:

$$W = \text{force} \times \text{distance}$$

$$W = (\text{area} \times \text{pressure}) \times \text{distance}$$

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

$$\therefore W = P \Delta V$$

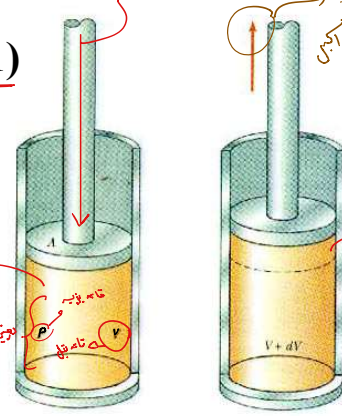
$$W = -P \Delta V$$

$$(\Delta V = V_2 - V_1)$$

$$A \cdot d_2 - A \cdot d_1$$

وانت قاعه ترفعوا لغيت بكونه قاعه
بسط شغل على النظام

الغاز يندفع
بجني حركه الحجم



النظام يندفع
على surroundings

$\Delta V \rightarrow +$
 $\Delta P \rightarrow -$
 $\Delta T \rightarrow -$

Work done on the system:

المحيط هو الذي بذل الشغل على النظام بزي انك
تضغط المكبس لتحت، فالحجم قل، بالتغير
بالحجم سالب، فالشغل موجب

Done on the system $\rightarrow$ compression $\rightarrow \Delta V (-) \rightarrow W (+)$

Work done by the system :

النظام هو الذي بذل الشغل، يزي الغاز يتمدد او انه
المكبس اندفع للأعلى، فالحجم بزي، بالتغير بالحجم
موجب، فالشغل سالب

Done by the system $\rightarrow$ Expansion $\rightarrow \Delta V (+) \rightarrow W (-)$

إشارة W	ماذا يحدث للحجم؟	من بذل الشغل؟	الصيغة
-	يتمدد (Expansion)	النظام	Done by the system
+	ينضغط (Compression)	المحيط (Surroundings)	Done on the system

عملية تتضمن انتقال heat و work و تكون وحدة من المتغيرات التي يمكننا عنها العمل
 او لا ارضخا ثابتة وما يتغير، يعني
 ضغطة وحدة ثابتة والبيانات
 يتغيروا.

page

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.

يعني ثابت.
 يعني ممكن ان system يكون
 تبادل ال heat بكمية درجة حرارة
 (temperature) بتقل ثابتة.
 كيف يعني في انتقال ال heat و ال work
 وال pressure بتغير ثابتة؟ بسبب انني
 بتميز ثابتة فاعية بتختلف في اسئلة والاسم.
 كيف يعني في انتقال ال heat و ال work
 وال volume بتغير ثابتة؟ بسبب انني
 بتميز ثابتة فاعية بتختلف في اسئلة والافعال.
 كذا هو ان كان ال system ثابت
 دينا:
 $\Delta U = 0$
 $W = P \Delta V = 0$
 فاني متأكد اني دينا
 في نقطة معينة.

حالة بتكون مضاد للمادة
 فيها ثابتة وما يتغير (الحرارة / ضغط / volume)

تجرب مع ال isolated system
 لكن عند محاولة العاقبة منتقل
 في شكل work

isothermal	→ T=constant, but Q & W are not zero
isobaric	→ P=constant
isochoric	→ ΔV=0 so no work is done
adiabatic	→ Q=0 but T & W are not zero
isobaric	→ P=constant
isochoric	→ ΔV=0
adiabatic	→ Q=0
isobaric	→ P=constant
isochoric	→ ΔV=0
adiabatic	→ Q=0

انتقالها من ال isothermal الى ال isothermal ما يكون في T بتغير بس ال heat بتغير، اما في ال heat ما يتغير في Q=0
 Q=0 يعني T ↑ = ΔU ↑ = work on the system
 يعني ال Temperature عالي بتغير، يكون؟ بسبب ال work
 Q=0 يعني T ↓ = ΔU ↓ = work by the system

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).
- Equation of state is any equation relating the state functions. e.g. the ideal gas law and the van der Waals equation.

يعتمد فقط على الحالة الحالية
 للأنظمة، والاهم ذلك بالعلاقة التي
 وصلت فيها الحالة لغير حالة.
 يعني لو عيني غازي:
 الغازية الاولى:
 $20^{\circ}C \rightarrow 40^{\circ}C \rightarrow 60^{\circ}C$
 الغازية الثانية:
 $20^{\circ}C \rightarrow 60^{\circ}C \rightarrow 30^{\circ}C$
 الغازية الثالثة:
 $60^{\circ}C \rightarrow 20^{\circ}C$

- ما يعتمد على ال path
- state functions & state variables:
 - Temperature
 - pressure
 - volume
 - Internal Energy (U)
 - ΔH (enthalpy) كذا متغير بتغير
- مع يعتمد على ال path:
 - heat (q)
 - work (w)
- لنغير بتغيرنا مع الطريقة التي
 وصلنا فيها الحالة الحالية.

$P \cdot V = n R \cdot T$
 $P + \frac{a n^2}{V^2} \cdot V - n b = n R T$

لنا بتغير: state function
 state function كذا بتغير فيها معا انتقال الغاز

Thermodynamic state

- The change of internal energy, ΔU , depends only on the initial and final thermodynamic states (does not depend on the path) $\Rightarrow \Delta U$ 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.

دوره ال 3 كولات راج كجبه الهم فنس
ال internal energy ت انه الكميه الاولى
انت صيغتها من H_2 و O_2 ماكمية
التي انت صيغتها distilled من
ال same والكمية الثالثة انت طمحين
من ترتيب ال 3 كولات ال 3 كولات
ال part بينهم مختلف ، لكن بالنهاية
ال 3 كولات هم من كاه الهم فنس ال
internal energy ، خالصا مع سويدة
دوره ال 3 كولات ال 3 كولات ال 3 كولات
state function .

Thermodynamic state

- Extensive variables** are variables that depend on the size of the system; e.g. mass and volume + moles + Entropy (S)
- Intensive variables** are variables that do not depend on size; e.g. pressure and temperature. + d + viscosity.

$$d = \frac{m}{V}$$

دوره ال 3 كولات ال 3 كولات ال 3 كولات

الكميات التي تتغير مع حجم
بها الصغرة.

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.

$$\Delta U = W + Q$$

$\Delta U < 0$ إذا انخفضت الطاقة الداخلية للنظام (أي أن النظام يفقد طاقة)
 (+) work done on the system
 (-) work done by the system

الحالة	الإشارة	المعنى
النظام يكتسب حرارة من surroundings	$Q > 0$	تغير موجب
النظام يفقد حرارة لـ surroundings	$Q < 0$	تغير سالب
Work done on the system	$W > 0$	تغير موجب
Work done by the system	$W < 0$	تغير سالب

في حالة التوازن: $\Delta U = 0$

$$\Delta U = Q + W = 0 \Rightarrow Q = -W$$

$$\Delta U = Q + W = 0 \Rightarrow Q = -W$$

$$\Delta U = Q + W = 0 \Rightarrow Q = -W$$

$$\Delta U = Q + W = 0 \Rightarrow Q = -W$$

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.
- Heat is absorbed $\rightarrow$ endothermic process $\rightarrow \uparrow$ of internal energy $\rightarrow q$ is positive.
- Heat is released $\rightarrow$ exothermic process $\rightarrow \downarrow$ of internal energy $\rightarrow q$ 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.

work done on the system $\rightarrow W = +$

work done by the system $\rightarrow W = -$

هو - بيانا تفهم ليس احيانا يستخدم ΔH وليس احيانا ΔU ؟ ما يستخدم دائما ΔH لاننا نعمل القياس بالظروف القياسية فقط.
 لماذا نأخذ التغيرات ، التبادل بين ΔH و ΔU مفتوح ، يعني ال P ثابت ، فإذا قصدنا الغاز على الح P يعني الهواء المحيط ، يعني P = الغاية
 هو ال ΔH ، ومنه كله يعني ΔU ، وهو احب ال ΔH ، لأنه اغلب التغيرات بقيت عن P ثابت ومنه ال P ثابت تكون $\Delta H = \Delta U$ ، يعني
 التغير ال ΔH يكون يساوي التغير ال ΔU او العكس عنه P ثابت .

المهم ثابت - ΔH ماني كايه - يستخدم ΔH
 ال ΔU ثابت - ΔU ماني كايه - يستخدم ΔU

The first law of thermodynamics

Enthalpy

Q_p heat
 P constant pressure.

- 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.
 $\Delta U = Q_p$
- However, most chemical studies are conducted at constant pressure. (The reaction is open to the atmosphere, and $P=1\text{atm}$).
- 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. ($\Delta H = Q_p$)

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).

$\Delta U = Q_p - w$

طيب نحننا ليش ممكن نقيس التغير بال ΔH مو ال ΔU نفسها؟

هسا ال ΔH نفسها صعب علي انه أقيسها لانه عشان تقيس المحتوى الحراري للسستيم على ضغط ثابت راح تحتاج تحسب ال internal energy لكل ذرة بالسستيم ، فالأفضل والأسهل نحسب التغير

المحتوى الحراري للسستيم
 ال ΔH نفسه

ΔH ليشي تعني سستيم محب كايه
 او طاقة معينة ، والظروف القياسية
 ال ΔH هو ال ΔU ، يعني ماني كايه
 ال internal energy ، لانه ماني كايه
 chemical reaction
 مفتوح للتحول الكيميائي ، يعني
 ماني كايه ، يعني ال ΔH هو ال ΔU
 ال ΔH هو ال ΔU ، يعني ماني كايه
 ال ΔH هو ال ΔU ، يعني ماني كايه

internal Energy
 $\Delta U = w + Q$
 ال ΔU هو ال ΔH ، يعني ماني كايه
 ال ΔU هو ال ΔH ، يعني ماني كايه
 ال ΔU هو ال ΔH ، يعني ماني كايه

تفاعل داخل وعاء صلب ومغلق (Rigid container).

(A) ايها الذي اياك يكون ثابت ؟

A) pressure
 ΔH is work

B) volume

ΔU
 ΔW

لا يتغير = صلب = Rigid ، ومغلق = الحجم ثابت ، ولذا $\Delta V = 0$ فالعمل $W = -p\Delta V = 0$

$\therefore Q_v = \Delta U$

من ΔH

Constant Pressure
 $\Delta H = Q_p$

(B) هل الحرارة تساوي ΔU و ΔH ؟

تخيل عندك عينة صلبة صلبة صلبة ، صلبت فيها غاز وتحتويها ويحيطها
 سعتها ، هو يهين ؟ الغاز لا يغير ، والحرارة الداخلية تزداد ، لكن الغاز لا يغير
 يمكن ويمنع الحجاز ؟ لأن الله الحجاز صلب فالجسم ثابت ، وكيفية الجسم ثابت
 تتكرر قانون الاختلاف : $W = -p\Delta V$ ، وبما ان $\Delta V = 0$ حال $W = 0$ ، يعني فترة صلبة ،
 صلب الحرارة التي دخلت ويساوي ؟

تخيل انه دخلت حرارة مقدارها 100 J ، هل جزء منها يروح للاختلاف ؟ اكبر لأن اي شيء ؟
 لانه فترة فترة ، مثل الـ 100 J ، ولست الحرارة الكلية الداخلية ، هناك بعض $Q_v = \Delta U$ ،
 اعداد متى نستخدم ΔH ؟ لا يكون الضغط ثابت ، ممكن كاسة مفتوحة اذا
 سعتها فالغاز يغير بعض ويطلق لغيره يعني جزء من الحرارة يروح لغيره داخل وبينه الهواء ،
 لعل ما بعض $\Delta U = Q$ ، لانه جزء من Q يروح للاختلاف.

باختصار :

- * وعاء صلب :
- الحجم ثابت
- مانع عمل
- $Q = \Delta U$

- * كاس مفتوح :
- الضغط ثابت
- متى تغيرت
- $Q = \Delta H$

#

done by
 * Expansion $\rightarrow \Delta V > 0 \rightarrow w < 0$
 * Compression $\rightarrow \Delta V < 0 \rightarrow w > 0$
 done on

system
 work done by system
 (done by system)

The first law of thermodynamics

Enthalpy

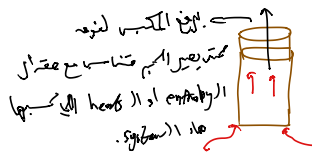
- From the first law:

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

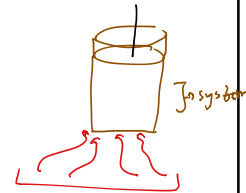
Since $W_p = -P \Delta V$ then $Q_p = \Delta U + P \Delta V$

Since $\Delta H = Q$ at constant pressure then

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



عملية التمدد
 الضغط المتساوي
 الحرارة المضافة



عملية التمدد
 الضغط المتساوي
 الحرارة المضافة

عملية التمدد
 الضغط المتساوي
 الحرارة المضافة

The first law of thermodynamics

Enthalpy

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

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

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

- For gases ΔV may be substantial, so:

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

- From the ideal gas law:

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

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

$$\Delta n = n_{\text{gas, product}} - n_{\text{gas, reactant}}$$



متغيرات

$$\Delta n = 2 - 4 = -2$$

$$\Delta H = \Delta U - 2RT$$

#

(sublimation) solid $\rightarrow$ gas
 (melting / fusion) solid $\rightarrow$ liquid
 (vaporization) liquid $\rightarrow$ gas
 solid $\rightarrow$ liquid $\rightarrow$ gas

} $\Delta H > 0$

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

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

ice $\rightarrow$ water

$\Delta H_{\text{fusion}} > 0 \Leftrightarrow Q > 0$

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

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

liquid $\rightarrow$ gas
 كسب يحتاج كمية حرارة حتى يتحول غاز:

$Q > 0 \Rightarrow \Delta H_{\text{vap}} > 0$

مقدار الحرارة التي يستلزمها
 لتحويل 1 mole من الحالة
 الصلبة إلى السائلة.

للغازية.

لأنه enthalpy له قيمة
 عنه طاقة كيميائية تتغير.

solid $\rightarrow$ liquid
 لازم يمتص حرارة
 حتى يذوب.

vaporization
 لازم بالغاز يمتص الحرارة حتى يتحول إلى غاز.

The first law of thermodynamics

Enthalpy

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

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

Solid $\rightarrow$ Gas
 $\Delta H_{\text{sub}} > 0$

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

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

من الحالة الصلبة إلى الغازية
 الحرارة اللازمة.

هذه خواص مولية.

لأنه خاصية مولية كيميائية، فكل مول من المادة له نفس القيمة.

Why are ΔH_{sub} , ΔH_{vap} , ΔH_{sol} molar properties? Because they represent the enthalpy change per mole of substance.

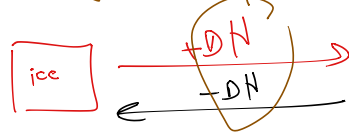
NaCl dissolved in H₂O
 من الحالة الصلبة إلى السائلة.

$\Delta H_{\text{sol}} > 0$
 $\Delta H_{\text{sol}} < 0$
 إذا الذوبان يمتص حرارة
 إذا الذوبان يطلق حرارة.

Exothermic
 له قيمة سالبة.

Fusion: melting / Vaporization: evaporation / Sublimation:升华
 Deposition: condensation / Freezing: تجميد / Solidification: تصلب

لنفس الميزة من التوازن ..



gas & liq & solid في حين solid هو more condensed
 (في حالة الغاز، السائل، الصلب، حيث الصلب هو الأكثر تكثفًا،
 intermolecular forces) $q_{70} > 0$ H_{70} : الطاقة الحرارية الكامنة

less condensed
 Gas

The first law of thermodynamics

Enthalpy

- ΔH (forward change) = $-\Delta H$ (reverse change) $\Delta H = -\Delta H_{\text{fusion}}$
freezing
- 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**).

The first law of thermodynamics

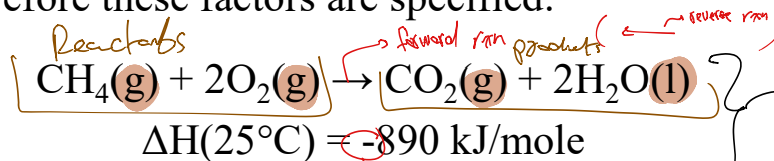
- Thermochemistry is a part of thermodynamics deals with the heat changes (ΔH) accompanying isothermal chemical reactions at constant pressure or volume.

constant $T \Rightarrow \Delta T = 0$

constant $p \Rightarrow Q_p = \Delta H$

constant $V \Rightarrow Q_v = \Delta U$

- The enthalpy of the reaction depends on the states of reactants and products and the temperature, therefore these factors are specified:



يعني ما احسب ΔH لنتائج
 ندم انهم حالة الكوا ودرجة الحرارة

enthalpy of heat
 من الماي راج نكس الى حرارة
 products ولا Reactants
 $\Delta H = H_2 - H_1 = \text{negative}$

Exothermic rxn.

H_2 من N_2
 Reactants
 products

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).

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

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



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.

$\Delta H_{\text{total}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \dots + \Delta H_n$
 $\Delta H_{\text{total}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \dots + \Delta H_n$
 $\Delta H_{\text{total}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \dots + \Delta H_n$

hess law

AI Mode All Images Videos Short videos Forums News Books Maps Web Finance

AI Overview

Hess's Law states that the total enthalpy change (ΔH) for a chemical reaction is the same regardless of whether the reaction occurs in one step or a series of steps. Because enthalpy is a state function, its value depends solely on the initial and final states of the reactants and products, not on the specific pathway taken. This foundational principle of thermochemistry allows scientists to calculate unknown heat changes for complex or dangerous reactions by combining simpler, known reactions. [Wikipedia](#) +2

نفسا كجنا من قبل كمن ممكن تتقبل الـ Heat، تتقبل نتيجة انحراف Temperature difference ((من منطقة الى اخرى
 ، خالقنا اننا نرى اننا في الحقيقة في مكانة نفس من حالنا بشكل طبيعي، لا تالتي))
 فاني املأه ما انا تتقبل من مكانة بارد لكانه ساحة من حالنا بشكل تلقائي، وانما بواسطة شغل من خارجي
 ، يعني انت نفسك تلي تتقبل خارجي.

هذه يعني اننا في الحقيقة ممكن تتقبل من مكانة بارد الى مكانة ساخنة

بهر التفاعلات التلقائية (ساحة الى بارد)

The second law of thermodynamics

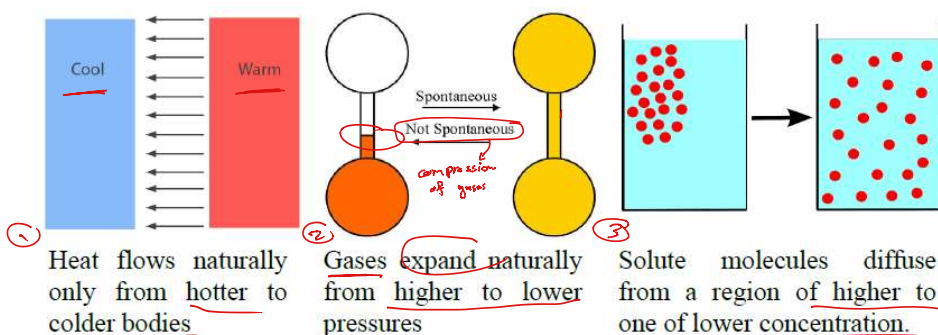
Thermodynamic spontaneity

- 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.

لح (صلى الله عليه وسلم) للشيخ.

The second law of thermodynamics

Thermodynamic spontaneity



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

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.

الـ entropy ما انا دكل
اذا انه التفاعلي تلقائياً أو لا؟

عقده بالانها من لست الى
اشيت انه الـ enthalpy حالها
علاقتة باليت تلقائياً التفاعل.

ice يذوب عند 25°C تلقائياً، مالمية
spontaneous، لكن الـ enthalpy يتنازع معها
سأله: $\Delta H > 0$ مالمية، Endothermic، و
مع ذلك spontaneous.
لماذا صاب الي بعد، الـ spontaneity؟
هو يتكلم هنا مع second law
entropy (S) إنتروبي.

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.

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

- Then the second law says

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

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

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

لنوني تكس النظام (system) عشوائية.

Extensive property.

مش عشوائية النظام هي اللي بتحدد إذا التفاعل تلقائي أو لا، وإنما عشوائي الـ universe، يعني النظام والـ surrounding سوا، يعني تمام إذا زادت عشوائية الـ system هالاشي يساعد العملية تكون تلقائية، لكن لازم نحسب تأثير الـ surroundings كمان

$S = \text{zero}$
 $T = -273^\circ\text{C}$
 entropy = 0 at absolute zero
 perfect crystal at 0K
 (Disorder) entropy is zero at absolute zero
 القانون ما بحكي انه اي system عند صفر كلفن
 عنده ال S بتكون تساوي صفر، وإنما ال perfect crystal at 0K
 S=0

The third law of thermodynamics

- At absolute zero 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 $T = 0\text{ K}$.
- The third law of thermodynamics refers to an ideal state (0 K) which is practically impossible.

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

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

$$\Delta H > T \Delta S$$

$$\Delta G = +$$

not spontaneous rxn.

$$\Delta H = T \Delta S$$

$$\Delta G = 0$$

Equilibrium rxn.

$$\Delta H < T \Delta S$$

$$\Delta G = -$$

spontaneous rxn.

chemical change
 من وين لوين حيصير يعني عندك الشكل A والشكل B

$A \rightarrow B$
 مين من هذول الشكلين راح يكون في عنده طاقة اقل وعشوائية اعلى؟
 يعني لو الشكل A في عنده طاقة اقل وعشوائية اعلى راح يكون الاتجاه راح يكون هيك
 اقل وعشوا اعلى فالاتجاه يكون هيك

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.

نتيجة

ΔH	ΔS	النتيجة
+	+	Spontaneous عند كل T
+	-	Non-spontaneous عند كل T
-	+	يعتمد على T
-	-	يعتمد على T

فإن $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

حالة: $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$: $\Delta G < 0$ (spontaneous) عند كل T

حالة: $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$: $\Delta G > 0$ (non-spontaneous) عند كل T

حالة: $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$: $\Delta G < 0$ (spontaneous) عند T منخفضة

حالة: $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$: $\Delta G < 0$ (spontaneous) عند T عالية

مثال: $\Delta H = -100$, $\Delta S = -150$, $T = 150$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -100 - (150)(-150) = -100 + 22500 = 22400$ (non-spontaneous)

مثال: $\Delta H = -100$, $\Delta S = 150$, $T = 150$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -100 - (150)(150) = -100 - 22500 = -22600$ (spontaneous)

ملحوظة: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ فقط إذا كانت ΔH و ΔS ثابتين مع T

في حالة $\Delta H < 0$ و $\Delta S < 0$: $\Delta G < 0$ عند T منخفضة

في حالة $\Delta H > 0$ و $\Delta S > 0$: $\Delta G < 0$ عند T عالية

ملحوظة: ΔG سلبية إذا كان ΔH سلبياً و ΔS موجباً (أو العكس) عند T مناسبة

$\Delta H < 0$, $\Delta S < 0 \rightarrow$ High T favors spontaneity.

$\Delta H < 0$, $\Delta S < 0 \rightarrow$ Low T favors spontaneity.

Free energy (ΔG)

- A more negative ΔH and a more positive ΔS favors spontaneous reaction, by making ΔG more negative.
- If $T\Delta S < \Delta H$, and ΔH is negative, then ΔG will be negative (i.e. the process is spontaneous).
- If $T\Delta S < \Delta H$, and ΔH is positive, then ΔG will be positive (i.e. the process is not spontaneous).
- If $T\Delta S > \Delta H$, then ΔG will be negative (i.e. the process is spontaneous regardless whether ΔH is negative or positive).

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)

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

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

The process is spontaneous because $T \Delta S$ 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)

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

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

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

أهم قانون/قاعدة	على ماذا يدل؟	الفكرة الأساسية	القانون
	الطاقة لا تُخلق ولا تُفنى، وإنما تنتقل كـ Heat أو Work	Conservation of Energy حفظ الطاقة	القانون الأول First Law
	يحدد اتجاه العملية وهل هي تلقائية أم لا، باستخدام تغير Entropy للـ universe	Spontaneity & Entropy	القانون الثاني Second Law
للـ perfect crystal	يعطي مرجعًا للـ Entropy	Entropy at absolute zero	القانون الثالث Third Law

انتاجية S Entropy للـ perfect crystal هي $S=0$ ؟

First law

work done on (+)

work done by (-)

Second law

$\Delta S > 0$
univ
spontaneous
 $\Delta G < 0$

$\Delta S = 0$
univ
Equilibrium
 $\Delta G = 0$

$\Delta S < 0$
univ
non-spontaneous
 $\Delta G > 0$