

1-8 Mixture of gases (Dalton's law of partial pressure)

((ينص على أنّ الضغط الكلي للغازات (p_T) يساوي مجموع الضغوط الجزئية (p_i) لجميع الغازات المكونة للخليط))

When dealing with gaseous mixtures, we often need to know the contribution that each component makes to the total pressure (p_T) of the sample. The partial pressure, p_i , of a gas i in a mixture (any gas, not just a perfect gas), is defined as:

$$p_i = \chi_i p_T \quad (1-11)$$

where χ_i is the mole fraction of the component i , the amount of i is expressed as a fraction of the total amount of molecules, n , in the sample:

$$\chi_i = \frac{n_i}{n_T} \quad (1-12)$$

Where n_T represents $n_A + n_B + n_C + \dots$ etc

$$p_T = p_A + p_B + p_C + \dots$$
 etc

$$p_T = \sum p_i \quad (1-13)$$

Example: The mass percentage composition of dry air at sea level is approximately N₂: 75.5; O₂: 23.2; Ar: 1.3. What is the partial pressure of each component when the total pressure is 1.20 atm?

Method: We expect species with a high mole fraction to have a proportionally high partial pressure. Partial pressures are defined by equation (1-11). To use the equation, we need the mole fractions of the components. To calculate mole fractions, which are defined by equation (1-11), we use the fact that the amount of molecules i of molar mass M_i in a sample of mass m_i is $n_i = m_i / M_i$. The mole fractions are independent of the total

mass of the sample, so we can choose the latter to be exactly 100 g (which makes the conversion from mass percentages very easy). Thus, the mass of N₂ present is 75.5 per cent of 100 g, which is 75.5 g.

Answer The amounts of each type of molecule present in 100 g of air, in which the masses of N₂, O₂, and Ar are 75.5 g, 23.2 g, and 1.3 g, respectively, are

$$n(\text{N}_2) = \frac{75.5 \text{ g}}{28.02 \text{ g mol}^{-1}} = \frac{75.5}{28.02} \text{ mol} = 2.69 \text{ mol}$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{23.2 \text{ g}}{32.00 \text{ g mol}^{-1}} = \frac{23.2}{32.00} \text{ mol} = 0.725 \text{ mol}$$

$$n(\text{Ar}) = \frac{1.3 \text{ g}}{39.95 \text{ g mol}^{-1}} = \frac{1.3}{39.95} \text{ mol} = 0.033 \text{ mol}$$

The total is 3.45 mol. The mole fractions are obtained by dividing each of the above amounts by 3.45 mol and the partial pressures are then obtained by multiplying the mole fraction by the total pressure (1.20 atm):

	N ₂	O ₂	Ar
Mole fraction:	0.780	0.210	0.0096
Partial pressure/atm:	0.936	0.252	0.012

We have not had to assume that the gases are perfect: partial pressures are defined as

$$p_i = \chi_i p_T, \text{ for any kind of gas}$$

Home work: When carbon dioxide is taken into account, the mass percentages are 75.52 (N₂), 23.15 (O₂), 1.28 (Ar), and 0.046 (CO₂). What are the partial pressures when the total pressure is 0.900 atm?

Answer: 0.703, 0.189, 0.0084, 0.00027 atm.

Example: Assume that you have a system consists of two gases (1&2) at constant T and

V. What are the partial pressures of p_1 and p_2 of these two gases respectively?

Solution:

From the equation of ideal gas $pV = nRT$.

Accordingly, for the first gas ($p_1V = n_1RT$) and for the second gas ($p_2V = n_2RT$)

Where n_1 & n_2 represent the no. of moles of the gases (1&2) respectively.

According two Dalton's law ($p_T = p_1 + p_2$)

$$p_T = n_1 (RT/V) + n_2 (RT/V), \text{ then } = (n_1 + n_2)(RT/V)$$

Dividing the partial pressure by total pressure then

$$p_1 = [n_1 / (n_1 + n_2)] \times p_T$$

$$p_1 = \chi_1 p_T$$

$$p_2 = \chi_2 p_T$$

Where χ_1 & χ_2 represent the mole fraction of the two gases and the $\sum \chi_i = 1$

1-9 Graham's law of effusion

Which states that the rate of effusion is inversely proportional to the square root of the molar mass and density.

تعرف عملية سريان الغاز من خلال حاجز مسامي أو انبوبة ضيقة ذات قطر صغير بالإندفاق (effusion)، وإنَّ سريان جزيئات الغاز هذه من خلال الثقوب الصغير يكون منتظماً جداً ويعد الإندفاق من الخواص المميزة للغاز. أجرى العالم كراهام 1829 قياسات عملية لنسب إندفاق عدد كبير من الغازات واستنتج من أنَّ معدل إندفاق الغازات يتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي لكثافتها عند ثبوت T وثبوت p.

$$\frac{r_1}{r_2} = \left(\frac{d_2}{d_1}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1-13)$$

يمثل r_1 و r_2 يمثلان معدلي إندفاق الغازين 1 و 2 وتمثل d_1 و d_2 كثافة (p) الغازين الأول والثاني على التوالي وتحت نفس الظروف فإنَّ:

ويمكن الحصول على علاقة مماثلة أكثر ملائمة للقانون وذلك بالرجوع الى المعادلة العامة للغازات.

$$M = \frac{dRT}{p}, \text{ OR, } d = \frac{M p}{RT}$$

نعوض عن قيمة d من المعادلة اعلاه فنحصل على المعادلة التالية:

$$\frac{r_1}{r_2} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1-14)$$

M_2 و M_1 الكتلة المولية للغاز الأول والثاني على التوالي

الغاز الأخف يكون أسرع إنتشاراً من الغاز الثقيل وكما موضح في المعادلة التالية:

$$\frac{t_2}{t_1} = \left(\frac{d_2}{d_1}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1-14)$$

t_2 و t_1 تمثل الزمن اللازم لاندفاع الغازين 1 و 2 وإنّ هذا الزمن يتناسب عكسياً مع معدل أو سرعة الإندفاق.

Thus, in the case of the gases, oxygen and hydrogen at equal pressures, oxygen molecules are 32/2: 16 times slower (**denser**) than those of hydrogen. Therefore, hydrogen (lighter gas) effuses 4 times as fast as oxygen (**heavier gas**):

$$\text{rate}(\text{H}_2)/\text{rate}(\text{O}_2) = \sqrt{p}(\text{O}_2)/\sqrt{p}(\text{H}_2) = \sqrt{M}(\text{O}_2)/\sqrt{M}(\text{H}_2) = \sqrt{32}/\sqrt{2} = \frac{1}{4}$$

Example: Exactly 1 dm³ of nitrogen, under a pressure of 1 bar, takes 5.80 minutes to effuse through an orifice. How long will it take for helium to effuse under the same conditions?

Solution: $p = 1 \text{ bar}$, $V_{\text{N}_2} = 1 \text{ dm}^3$, $t = 5.80 \text{ min}$.

$$r_{\text{N}_2}/r_{\text{He}} = t_{\text{He}}/t_{\text{N}_2} = (M_{\text{He}}/M_{\text{N}_2})^{1/2}$$

$$t_{\text{He}} = t_{\text{N}_2} \times (M_{\text{He}}/M_{\text{N}_2})^{1/2}$$

$$t_{\text{He}} = 5.80 \text{ min} (4 \text{ g mol}^{-1}/28 \text{ g mol}^{-1})^{1/2}$$

$$t_{\text{He}} = 2.19 \text{ min}$$

Example: Calculate the average molar mass of air at sea level and 0 °C if the density of the of air is 1.29 kg. m⁻³.

Solution: It can represent the pressure of sea level equal to 1 atm.

$$M = \frac{dRT}{p}$$

$$M = \frac{1.29 \times 10^3 \text{ g m}^{-3} \times (0.082 \text{ atm L/mol K}) \times 273 \text{ K}}{1 \text{ atm}}$$

1 atm

M = 28.9 g mol⁻¹

1-10 Real gases (non-ideal gases)

تنطبق قوانين الغازات الأربعة (بويل، غي لوساك، شارلز وأفوكادرو) على الغازات المثالية أي إنّ الغاز المثالي يخضع للمعادلة $pV = nRT$ بينما في الغازات الحقيقية لا تخضع لهذه المعادلات أو معادلة الغاز المثالي إلا تحت شروط معينة ولقد وجد عملياً أنّ الغاز الحقيقي ينحرف في سلوكه عن الغاز المثالي ويكون الانحراف كبيراً كلما زاد الضغط المسلط على الغاز وانخفضت درجة حرارته بحيث لا تتجاوز الدرجة الحرجة وفي ظروف معينة تتحول الغازات الى سوائل لذا يجب صياغة معادلة بحيث تعطي سلوك المائع ليضم الحالتين السائلة والغازية وقد صيغت عدة معادلات لتمثيل سلوك الغاز الحقيقي ومنها معادلة فاندرفال.

1-12 Van der Waals equation

تعتبر معادلة فاندرفال من أكثر المعادلات وأبسطها في معالجة عدم خضوع الغازات الحقيقية لمعادلة الغاز المثالي وبين أنّ السبب في ذلك هو إهمال كل من حجم الجزيئات الغازية نفسها وكذلك إهمال لقوى التجاذب بينها. فعند تطبيق معادلة الغاز المثالي تم اعتبار أنّ حجم الجزيئات الغازية مساوياً تقريباً الى صفر بالإضافة الى اعتبار أنّ الجزيئات الغازية مستقلة تماماً ولا تمتلك أي نوع من التفاعل فيما بينها وهذا مخالف لطبيعة الجزيئات الغازية. فقد وجد عملياً أنه يمكن تحويلها الى سوائل تحت ضغط ودرجة حرارة معينين، وهذا يدل على وجود خاصية التماسك بين الجزيئات الغازية، ويدل أيضاً على أنّ الجزيئات نفسها تمتلك حجم محدد وأنّ هذه الحقائق لا تتفق مع السلوك المثالي للغاز وعليه فإنّ الغازات الحقيقية لا تتبع المعادلة $pV = nRT$ إلا تحت شروط خاصة وهذا يعزى الى عاملين:

- 1- توجد قوى تجاذب بين الجزيئات لا يمكن إهمالها وخاصة عندما تكون الجزيئات متقاربة من بعضها تحت الضغوط العالية.
- 2- تمتلك الجزيئات الغازية حجم فعلي بحيث لا يمكن إهماله دائماً خاصة عندما يكون الغاز تحت ضغط عالٍ بحيث يصبح الحجم الكلي للغاز محسوساً بالنسبة الى حجم الوعاء الذي يحتويه الغاز.
- 3- عليه أصبح من الضروري تعديل معادلة الغاز المثالي بشكل يسمح باحتساب حجم الدقائق الغازية بالإضافة الى قوى التجاذب الداخلي بينها وتصبح بالشكل التالي:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1-15)$$

عليه لغرض تطبيق معادلة الغاز المثالي للغاز الحقيقي يجب أن يجرى تصحيحين:

A. بما إن جزيئات الغاز تشغل بعض الحجم فإن الحيز الذي يمكن أن تتحرك فيه الجزيئات يكون

أقل من الحجم الكلي للغاز بمقدار يساوي الحجم المحدد من قبل الجزيئات لكي نحصل على الحجم المثالي.

لنفرض أن b تمثل الحجم المشغول من قبل مول واحد من جزيئات الغاز. عندئذ يكون الحجم المشغول من قبل عدد من المولات n من جزيئات الغاز هو nb ، وهذا ما يعرف بالحجم المستثنى excluded volume عندئذ يعطى الحجم المثالي V_1 .

$$V_1 = (V - nb) = nRT \quad (1-15A)$$

حيث V تمثل الحجم المقاس (الحقيقي).

B. تصحيح لقوى التجاذب بين جزيئات الغاز نفسها.

تحاط جزيئات الغاز الداخلية بجزيئات أخرى بالتساوي في جميع الاتجاهات وعندئذ يكون صافي قوة الجاذبية عليها صفر.

بذلك فإنه من الضروري إضافة حد التصحيح إلى الضغط الحقيقي للحصول على الضغط المثالي. تتناسب قوة الجذب التي تبذل جهداً على الجزيئة عندما تقوم بضرب جدار الوعاء الذي يحويها تناسباً طردياً مع عدد الجزيئات لكل وحدة حجم من الغاز. فإذا كان V يمثل الحجم المشغول من قبل n مول من جزيئات الغاز عندئذ يتناسب كل من هذين العاملين ومن ثم حد التصحيح p^- تناسباً طردياً مع مربع الكثافة n^2/V^2 بمعنى آخر $p^- \propto n^2/V^2$.

$p^- = an^2/V^2$ where (a) represents a proportional constant and it is specific for each gas.

so, when it is applied for the equation of ideal gas then

$$p_1 = \left(p + \frac{an^2}{V^2}\right) \quad (1-15B)$$

لذلك يمكن كتابة معادلة فاندرفال للغاز حقيقي كالآتي:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1-15)$$

$$\text{OR } p = \frac{nRT}{(V-nb)} - \frac{an^2}{V^2} \quad (1-16)$$

لذلك يمكن كتابة معادلة فاندرفال بالنسبة لمول واحد من الغاز حقيقي كالآتي:

$$(p + \frac{a}{V^2})(V-b) = RT, \text{ OR } p = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2} \quad (1-17)$$

تعرف الثوابت **a** و **b** ثوابت فاندرفال ومقاديرها تعتمد على نوع الغاز ووحداتها هي وحدات الضغط والحجم على التوالي.

Example: Calculate the pressure exerted by 0.300 mol of acetic acid in 2 L container at 40 °C using:

A) The ideal gas law.

B) Van der Waals equation ($a = 17.71 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$ and $b = 0.0237 \text{ L mol}^{-1}$).

Solution: $n = 0.300 \text{ mol}$, $V = 2 \text{ L}$ and $T = (40 \text{ °C} + 273) = 313 \text{ K}$.

$$\text{A) } pV = nRT, \text{ OR } p = \frac{nRT}{V}$$

$$p = \frac{0.300 \text{ mol} \cdot 0.082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 313 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 3.85 \text{ atm}$$

$$\text{B) } p = \frac{nRT}{(V-nb)} - \frac{an^2}{V^2}$$

$$p = \frac{0.300 \text{ mol} \cdot 0.082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 313 \text{ K}}{2 \text{ L} - (0.300 \text{ mol} \times 0.0237 \text{ L mol}^{-1})} - \frac{(17.71 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2})(0.300 \text{ mol})^2}{4 \text{ L}^2}$$

$$p = 3.863 - 0.983 = 3.464 \text{ atm}$$

الضغط المستخرج من معادلة فاندرفال (3.46 atm) هو أقل من الضغط المستخرج من معادلة الغاز المثالي

(3.85 atm) وهو متوافق مع التصحيحات التي درست من قبل فاندرفال.

1-13 Compression factor or Compressibility factor (Z)

It is a correction factor which describes the deviation of a real gas from ideal gas behaviour. It is simply defined as the ratio of the molar volume of a real gas to the molar volume of an ideal gas at the same temperature and pressure.

$$Z = \frac{V_m}{V_m^o} \quad (1-18)$$

Where Z represents the compression factor, and $V_m = V/n$ and V_m^o represent the molar volume for real and ideal gas respectively.

بسبب أنّ الحجم المولاري V_m^o للغاز المثالي مساوي إلى

$$V_m^o = \frac{RT}{p} \quad (1-19)$$

$$Z = \frac{RT}{pV_m^o} \quad (1-20)$$

وبشكل مماثل فإنّ الحجم المولاري للغاز الحقيقي يمكن حسابه بنفس الطريقة.

$$Z = \frac{pV_m}{RT}, \text{ For Real Gas} \quad (1-21)$$

Also, (1-21) equation can be written as follows:

$$pV_m = RTZ \quad (1-22)$$

للغاز المثالي فإنّ قيمة $Z = 1$ تحت جميع الظروف، والإنحراف عن قيمة 1 تعني الإبتعاد عن التصرف المثالي للغاز. عند رسم قيم Z مقابل قيم p نحصل على الشكل رقم (4).

عند الضغوط الواطئة جداً، تظهر جميع الغازات السلوك المثالي وتكون قيمة معامل الإنضغاط لها تقريباً مساوياً إلى واحد ($Z \approx 1$). وعند الضغوط العالية فإن جميع الغازات تكون لها $Z > 1$ والحجوم المولية للغازات الحقيقية تكون أكبر من من الحجم المولية للغازات المثالية وبالتالي فإن قوى التنافر بين جزيئات الغاز تكون هي السائدة. أما عند الضغوط المتوسطة فإن معظم الغازات تكون قيمة $Z < 1$ مشيراً إلى أنّ قوى التجاذب تكون هي السائدة بين جزيئات الغاز، وقوى التجاذب هذه تعمل على تقليل الحجوم المولية للغازات الحقيقية نسبة إلى الحجوم المولية للغازات المثالية أنظر إلى الشكل رقم (4 و5).

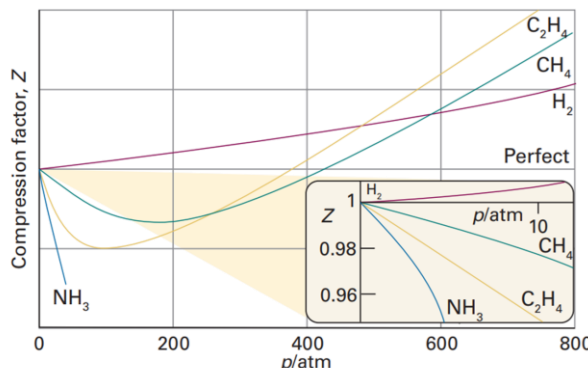


Figure 4: The variation of the compression factor, Z , with pressure for several gases at 0 °C. A perfect gas has $Z = 1$ at all pressures. Notice that, although the curves approach 1 as $p \rightarrow 0$, they do so with different slopes.

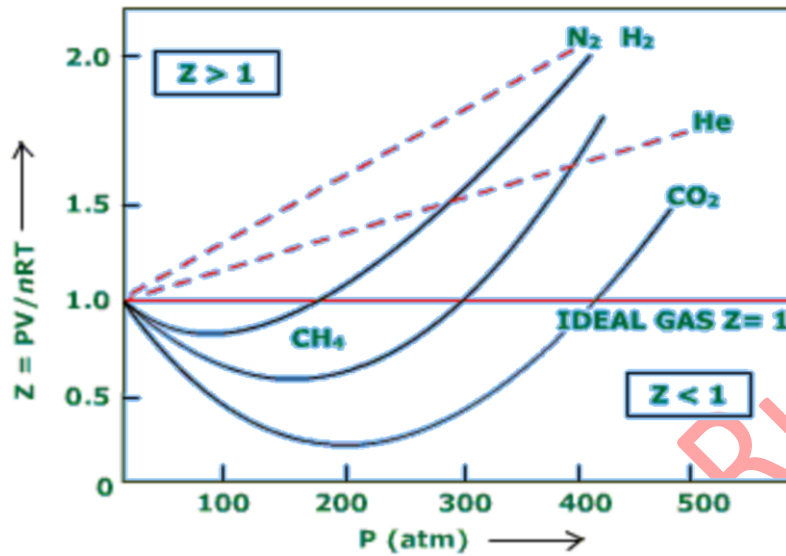


Figure 5: hydrogen, methane, and carbon dioxide attain a deeper absolute minimum? (greater deviation from $Z=1$).

Homework 1: Why does the graph of compressibility factor (z) vs pressure increases after reaching the minimum?

الخلاصة: من الشكل 4 و 5 يمكن ملاحظة أن زيادة الضغط لبعض الغازات يجعل قيمة Z أقل من واحد بمعنى أن $(nRT > pV)$ مثال ذلك غاز الـ C_2H_4 و CH_4 و CO_2 وهذا يعني أن هذه الغازات قابلة للانضغاط أكثر من الغاز المثالي. وعند زيادة الضغط بشكل أكثر نلاحظ أن جميع الغازات تكون قيم Z لها أكبر من واحد أي $(nRT < pV)$. وبالنهاية يمكن القول أن الغازات الحقيقية يمكنها أن تسلك السلوك المثالي عندما تكون ضغوطها واطئة ودرجة حرارتها عالية.

Homework 2: The attraction forces between the gas molecules enable liquefaction of the gas but these attractions are still lower than the attractions between the molecules of the liquid **Why?**

Example: 10 moles of a gas is contained in a 50 L container at a pressure of a 10 bar and a temperature of 500 K.

- Calculate the compression factor, Z ?
- Determine if the gas is ideally-behaved or real?
- Determine if repulsions or attractions is predominated in the gas?

Solution: $n = 10 \text{ mol}$, $V = 50 \text{ L}$, $p = 10 \text{ bar (atm)}$ and $T = 500 \text{ K}$.

$$a) \quad pV_m = RTZ \quad (1-22)$$

OR

$$Z = \frac{pV_m}{RT}, V_m \text{ comes from } \frac{V}{n} = \frac{50 \text{ L}}{10 \text{ mol}}$$

$$Z = \frac{10 \text{ atm} \frac{50 \text{ L}}{10 \text{ mol}}}{(0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}})(500 \text{ K})},$$

$$Z = 1.22$$

b) If the value of Z is equal to one, this means ideal gas, and if Z is not equal to one, this means real gas. So, for the above value of ($Z = 1.22$) indicates that the gas is real.

c) $Z > 1$ Repulsion forces are dominated.

$Z < 1$ Attraction forces are dominated.

1-14 The law of corresponding states

من المعروف أنَّ الثوابت الحرجة (الضغط الحرج p_c والحجم الحرج V_c ودرجة الحرارة الحرجة T_c) هي خواص مميزة للغارات لذا يمكن اعتمادها مقياساً للضغط والحجم ودرجة الحرارة، إلا إنه من الضروري ادخال ثلاثة متغيرات جديدة وهي الضغط المختزل p_r والحجم المختزل V_r ودرجة الحرارة المختزلة T_r ويحدد كل من هذه المتغيرات المختزلة بواسطة المتغير الحقيقي مقسوماً على الثابت الحرج المناظر له أي إن:

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad (1-23)$$

$$V_r = \frac{V}{V_c} \quad (1-24)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (1-25)$$

أول من حاول استخدام هذه الطريقة هو العالم فاندرفال الذي بين أن الغازات الحقيقية التي لها نفس V_r المختزل وتحت نفس T_r المختزلة تسلط نفس p_r المختزل تقريباً ويعرف هذا بقانون الحالات المتناضرة. وقد ثبت أنه ينطبق على جميع الغازات المكونة من جزيئات كروية لا قطبية حيث إنه لم ينجح في حالة الجزيئات اللاكروية أو القطبية ويمكن أن تبين فائدة استخدام هذه المتغيرات المختزلة من رسم العلاقة البيانية بين عامل الانضغاطية المختزل لمجموعة من الغازات مقابل p_r عند T_r مختلفة كما في الشكل 6.

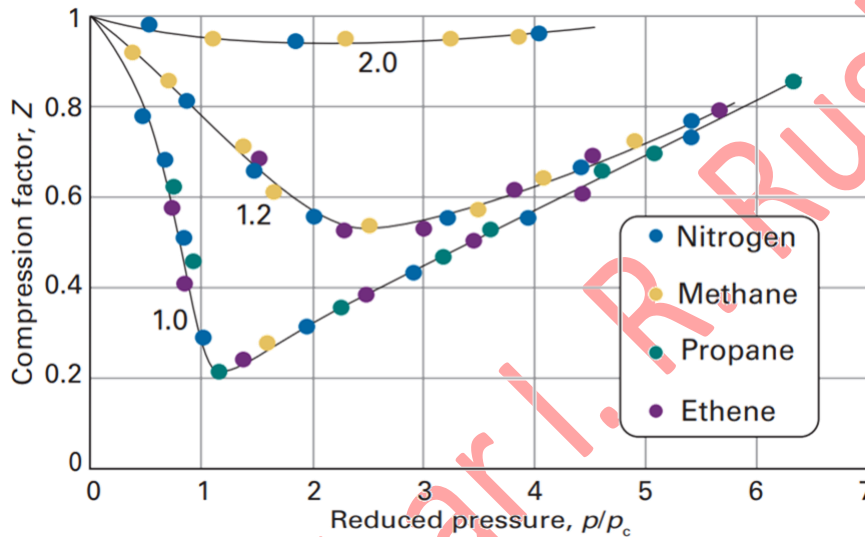


Figure 6: The compression factors of four of the gases. Plotted using reduced variables. The curves are labelled with the reduced temperature $T_r = T/T_c$. The use of reduced variables organizes the data on to single curves.

ويتضح من الشكل أن قيم Z_r متساوية تقريباً لجميع الغازات في حدود واسعة من الظروف الممتازة.

$$Z_r = \frac{p_r V_r}{R T_c} \quad (1-26)$$

بتعويض p_r و V_r في معادلة فاندرفال (1-17) نحصل على المعادلة (1-27):

$$p = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2} \quad (1-17)$$

$$p = p_r p_c = \frac{R T_r T_c}{V_r V_c - b} - \frac{a}{V^2} \quad (1-27)$$

بأخذ المشتقة الأولى والثانية لمعادلة فاندرفال

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{-RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} \quad \text{المشتقة الأولى} \quad (2-28)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial^2 v}\right)_T = \frac{RTc}{(v_c-b)^2} - \frac{2a}{V_c^3} \quad \text{المشتقة الثانية} \quad (1-29)$$

$$T_c = \frac{8a}{27bR} \quad \text{درجة الحرارة الحرجة} \quad (1-30)$$

$$V_c = 3b \quad \text{الحجم الحرج} \quad (1-31)$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2} \quad \text{الضغط الحرج} \quad (1-32)$$

درجة الحرارة الحرجة: هي درجة الحرارة التي فوقها لا يمكن تكثيف البخار الى سائل باستخدام الضغط لوحده.

Critical Temperature: The temperature above which a vapor cannot be liquified by the pressure alone.

الحالة الحرجة: هي الحالة التي فيها كل من الطورين الغاز والسائل متواجدين مع بعضهما عند ضغط ودرجة حرارة معينين.

Because of $a = 3p_c V_c^2 = 3p_c (3b)^2 = 27 p_c b^2 \quad (1-33)$

$$b = \frac{V_c}{3} \quad (1-34)$$

$$R = \frac{8a}{27T_c b} \quad (1-35)$$

وبتعويض معادلة (1-33) في معادلة (1-35) نحصل على:

$$b = \frac{RT_c}{8p_c} \quad (1-36)$$

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64p_c} \quad (1-37)$$

وبالتعويض عن V_c و T_c و p_c من معادلة قيم a و b وبالرجوع الى المعادلات الثلاثة التالية (1-30) و (1-31) و (1-32) نحصل على:

$$\frac{ap_r}{27b^2} = \frac{8aTr}{27b(3bV_r-b)} - \frac{a}{9b^2V_r^2} \quad (1-38)$$

وتختزل هذه المعادلة الى الشكل التالي بعد حذف a و b من بسط ومقام المعادلة المذكورة:

$$p_r = \frac{8Tr}{(3V_r-1)} - \frac{3}{V_r^2} \quad (1-39)$$

المعادلة أعلاه مشابهة الى معادلة فاندرفال عدا أن الثابتين a و b قد حذفوا من المعادلة، وتدل هذه المعادلة على وجود حالة توافق بين فاندرفال والقانون التجريبي للحالات المتناظرة. بتعويض p_c و V_c و T_c في معادلة (1-23) و (1-24) و (1-25) نحصل على:

$$p = \frac{a}{27b^2} p_r \quad \text{الضغط الحقيقي} \quad (1-40)$$

$$V = 3bV_r \quad \text{الحجم الحقيقي} \quad (1-41)$$

$$T = \frac{8a}{27Rb} V_r \quad \text{درجة الحرارة الحقيقية} \quad (1-42)$$

For critical point: -

$$a = 3p_c V_c^2 \quad (1-43)$$

$$b = \frac{1}{3} V_c \quad (1-44)$$

$$R = \frac{8p_c V_c}{3T_c} \quad (1-45)$$

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} \quad (1-46)$$

Example: The pressure of Ar and CO₂ are ($p_{Ar} = 23$ atm and $p_{CO_2} = 35$ bar respectively)

and temperature is ($T_{Ar} = 150.7$ K and $T_{CO_2} = 405$ K), and the critical constants

of argon and CO₂ are ($p_c = 48$ bar and 72.9 bar respectively) and ($T_c = 200$ K and 304.2 K respectively). Calculate the reduced pressure and temperature of argon and carbon dioxide?

Solution:

The reduced pressure of Ar and CO₂ can be calculated from the following equation:

$$p_r = \frac{p}{p_c}$$
$$p_r = \frac{23 \text{ atm}}{48 \text{ atm}} = 0.48, \text{ also the same value for CO}_2 = 0.48$$

The reduced temperature of Ar and CO₂ can be calculated from the following equation:

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$
$$T_r = \frac{200.0 \text{ K}}{150.7 \text{ K}} = 1.33, \text{ also the same for CO}_2 = 1.33$$

End of 2nd Lecture and Chapter One