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 ($p_T = p_1 + p_2$)

$p_T = n_1 (RT/V) + n_2 (RT/V)$, 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 $\Sigma \chi_i = 1$

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)**، و إنَّ سريان جزيئات الغاز هذه من خلال الثقوب الصغير يكون منتظماً جداً وبعد الإندفاق من الخواص المميزة للغازات.

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**.

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

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

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

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

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

$$\frac{r_1}{r_2} = (\frac{M_2}{M_1})^{\frac{1}{2}} \qquad \textbf{(1-14)}$$

M_1 و M_2 الكتلة المولية للغاز الأول والثاني على التوالي

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

$$\frac{t_2}{t_1} = (\frac{d_2}{d_1})^{\frac{1}{2}} = (\frac{M_2}{M_1})^{\frac{1}{2}} \qquad \textbf{(1-14)}$$

t_1 و t_2 تمثل الزمن اللازم لاندفاق الغازيين 1 و 2 وإنَّ 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)**:

$Rate_{(H2)}/Rate_{(O2)} = \sqrt{d_{(O2)}}/\sqrt{d_{(H2)}} = \sqrt{M_{(O2)}}/\sqrt{M_{(H2)}} = \sqrt{32\ \text{g}\ \cancel{\text{mol}^{-1}}} / \sqrt{2\ \text{g}\ \cancel{\text{mol}^{-1}}} = 4$

Example: Exactly 1 dm^3 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 bar, V_{N_2} = 1 dm^3, t = 5.80 min.

$r_{N2}/ r_{He} = t_{He} / t_{N2} = (M_{He}/M_{N2})^{1/2}$

$t_{He} = t_{N2} \times (M_{He}/M_{N2})^{1/2}$

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

tHe = 2.19 min

Example: Calculate the average molar mass of air at sea level and 0 ^oC if the density of the air is 1.29 kg m^{-3}.

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

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

M = 1.29×10^3 g $\cancel{m^{-3}}$ x (0.082 $\cancel{atm}$ $\cancel{L}$/mol $\cancel{K}$) 273 $\cancel{K}$ because of 1kg = 10^3g and 1L = 10^{-3} m^3 1 $\cancel{atm}$

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 ضروفٍ 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 أهمال كل من ***حجم الجزيئات الغازية نفسها*** وكذلك ***أهمال لقوى التجاذب بينها*** .
فعند تطبيق معادلة الغاز المثالي تم اعتبار أنّ حجم الجزيئات الغازية مساويا تقريباً الى صفر بالإضافة الى اعتبار أنّ الجزيئات الغازية مستقلة تماماً ولاتمتلك أي نوع من التفاعل (التجاذب) فيما بينها وهذا مخالف لطبيعة الجزيئات الغازية، حيث وجد عملياً أنَّ الغازات يمكن تحويلها الى سوائل تحت ضغط ودرجة حرارة معينين، وهذا يدل على وجود خاصية التجاذب بين الجزيئات الغازية، ويدل أيضاً على إنّ الجزيئات الغازية تمتلك حجم محدد وأنّ هذه الحقائق لا تتفق مع السلوك المثالي للغاز وعليه فإنّ الغازات الحقيقية لا تتبع معادلة الغاز المثالي pV = nRT إلا تحت شروط خاصة وهذا يعزى الى عاملين:

1- توجد قوى تجاذب بين الجزيئات لا يمكن أهمالها وخاصة عندما تكون الجزيئات متقاربة من بعضها تحت الضغوط العالية (High P).
2- تمتلك الجزيئات الغازية حجم فعلي بحيث لا يمكن اهماله دائما خاصة عندما يكون الغاز تحت ضغطٍ 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 بالاضافة الى قوى التجاذب الداخلي بينها وتصبح بالشكل التالي:

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

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

A. بما إنّ جزيئات الغاز تشغل بعض الحجم فإنّ الحيز الذي يمكن أن تتحرك فيه الجزيئات يكون أقل من الحجم الكلي للغاز بمقدار يساو ي الحجم المحدد من قبل جزيئات الغاز لكي نحصل على الحجم المثالي.

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

$$V_{available} = (V_{container} - nb) \qquad \textbf{(1-15A)}$$

حيث $V_{available}$ تمثل الحجم المتوفر (*الحجم الحقيقي الذي يتحرك فيه الغاز*).

B. تصحيح لقوى التجاذب بين جزيئات الغاز نفسها.

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

بذلك فإنه من الضروري إضافة حد التصحيح الى 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 عندئذٍ 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

حيث a ثابت يمثل قوة التجاذب بين الجزيئات.

$$p_I = (p_R + \frac{an^2}{V^2}) \qquad \textbf{(1-15B)}$$

لذلك يمكن كتابة معادلة فاندرفال للغاز حقيقي كالآتي:

$$(p + \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = nRT \qquad \textbf{(1-15)}$$

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

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

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

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

ملاحظة: كلما ازدادت قيمة a كلما كانت قوى التجاذب بين جزيئات الغاز أكبر، وبالتالي أيضاً قيمة b تكون أكبر لماذا؟

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 atm L^2 mol^{-2} and b = 0.0237 L mol^{-1}).

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

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

$$p = \frac{0.0300\ \cancel{mol}\ 0.082\ atm\ \cancel{L}\ mol^{-1}\cancel{K^{-1}}313\ \cancel{K}}{2\ \cancel{L}} = 3.85\ atm$$

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

$$p = \frac{0.0300\ \cancel{mol}\ 0.082\ atm\ \cancel{L}\ \cancel{mol^{-1}}\cancel{K^{-1}}313\ \cancel{K}}{2\ \cancel{L} - (0.300\ \cancel{mol} \times 0.0237\ \cancel{L}\ \cancel{mol^{-1}})} - \frac{(17.71\ atm\ \cancel{L^2}\ \cancel{mol^{-2}})(0.030\ \cancel{mol^2})}{4\ \cancel{L^2}}$$

$$p = 3.863\ atm - 0.983\ atm = 3.464\ atm$$

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 دُرست من قبل فاندرفال.

The End Of 2nd Lecture

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.

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

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

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

$$Z = \frac{pV_m}{RT} \text{ , For Real Gas} \qquad (1\text{-}20)$$

Also, (1-20) equation can be written as follows:

$$pV_m = RTZ \qquad (1\text{-}21)$$

للغاز االمثالي فإنّ قيمة Z = 1 تحت جميع الضروف، والإنحراف عن قيمة 1 تعني الإبتعاد عن التصرف المثالي للغاز. عند رسم قيم Z مقابل قيم p نحصل على الشكل رقم (5).

عند الضغوط الواطئة جداً، تظهر جميع الغازات السلوك المثالي وتكون قيمة معامل الإنضغاط لها تقريباً مساوياً الى واحد ($Z \approx 1$). وعند الضغوط العالية فإن جميع الغازات تكون لها $Z > 1$ والحجوم المولية للغازات الحقيقية تكون أكبر من من الحجوم المولية للغازات المثالية وبالتالي فإن قوى التنافر بين جزيئات الغاز تكون هي السائدة. أما عند الضغوط المتوسطة فإنّ معظم الغازات تكون قيمة $Z < 1$ مشيراً الى أنَّ قوى التجاذب تكون هي السائدة بين جزيئات الغاز، وقوى التجاذب هذه تعمل على تقليل الحجوم المولية للغازات الحقيقية نسبة الى الحجوم المولية للغازات المثالية أنظر إلى الشكل رقم (5 و6).

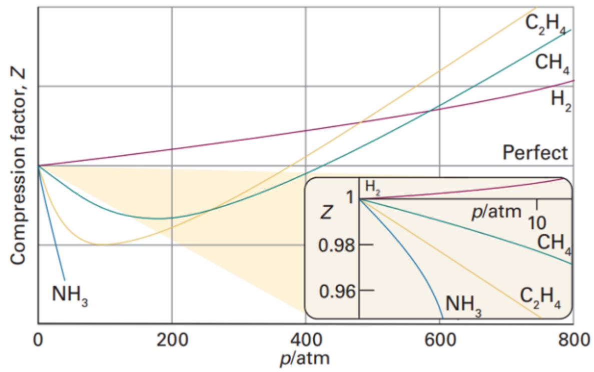

Figure 5: The variation of the compression factor, Z, with pressure for several gases at 0 °C. A perfect gas has Z = 1 at all pressures. Notice that, although the curves approach 1 as p → 0, they do so with different slopes.

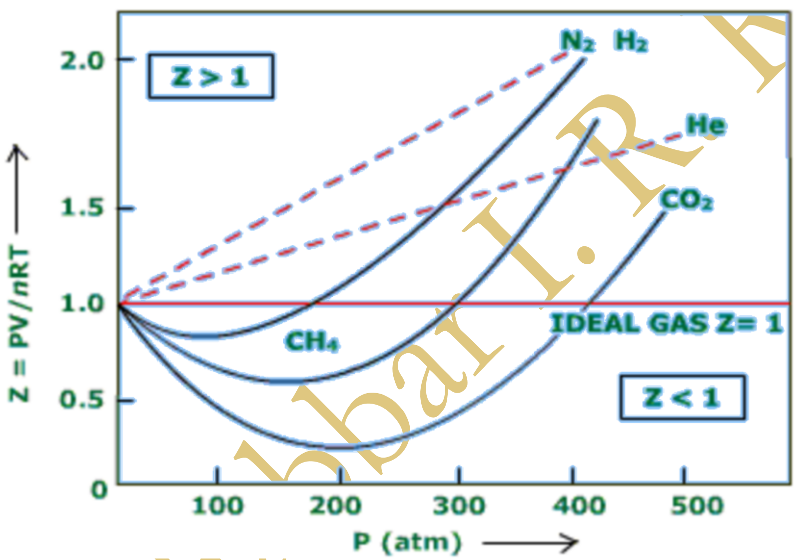

Figure 6: hydrogen, methane, and carbon dioxide attain a deeper absolute minimum? (greater deviation from Z=1).

Homework 4: Why does the graph of compressibility factor(z) vs pressure increases after reaching the minimum?

الخلاصة: من الشكل 5 و 6 يمكن ملاحظة أنَّ زيادة الضغط على بعض الغازات يجعل قيمة Z أقل من واحد بمعنى أن ($RT > pV_m$) مثال ذلك غاز الـ C_2H_4 و CH_4 و CO_2 وهذا يعني أنَّ هذه الغازات قابلة للانضغاط أكثر من الغاز المثالي. وعند زيادة الضغط بشكل أكثر نلاحظ أنَّ جميع الغازات تكون قيم Z لها أكبر من واحد أي ($RT < pV_m$). وبالنهاية يمكن القول أن الغازات الحقيقية يمكنها أن تسلك السلوك المثالي **عندما تكون ضغوطها واطئة ودرجة حرارتها عالية**.

Homework 5: **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.**

a) Calculate the compression factor, Z?

b) Determine if the gas is ideally-behaved or real?

c) Determine if repulsions or attractions is predominated in the gas?

Solution: **n = 10 mol, V = 50 L, p = 10 bar (atm) and T = 500 K.**

a) $$pV_m = RTZ \quad (1\text{-}21)$$

OR

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

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

$$Z = 1.22$$

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.