

1- The properties of Gases

((A gas is a phase of matter where atoms of a substance are in motion and immediately fill their container))

A solid is a form of matter that adopts and maintains a shape that is independent of the container it occupies.

A liquid is a form of matter that adopts the shape of the part of the container it occupies (in a gravitational field, the lower part) and is separated from the unoccupied part of the container by a definite surface.

A liquid and a solid are examples of a condensed state of matter. A liquid and a gas are examples of a fluid form of matter: they flow in response to forces (such as gravity) that are applied.

• اختلاف قوى التجاذب بين جزيئات المادة ينتج عنه تواجد المادة في ثلاث حالات وهي الصلبة والسائلة والغازية.

الحالة الغازية	الحالة السائلة	الحالة الصلبة
شكلها غير ثابت	تأخذ شكل الإناء الذي توضع فيه	شكلها ثابت
حجمها غير ثابت	حجمها ثابت	حجمها ثابت
تنضغط بصعوبة	تنضغط ولكن بصعوبة	غير قابلة للضغط
قوى التجاذب بين جزيئاتها ضعيفة	جزيئاتها مترابطة بشكل أقل من الصلبة وأكثر من الغازات	جزيئاتها مترابطة ومتقاربة من بعضها بشكل كبير

• بالتسخين تزداد الطاقة الحركية للجزيئات و تتغلب الطاقة الحركية على قوى التجاذب بين الجزيئات ولذلك تتحول المواد بالتسخين من الصلابة الى السيولة، أو من السيولة إلى الغازية.

• الغازات تمتزج تماماً مع بعضها البعض بأي نسبة ونوع الغازات أيضاً تتأثر كثيراً بالضغط ودرجة الحرارة والحجم. الضغط خاصية تحدد إتجاه سريان الكتلة أي إن المادة تميل للتحرك من مكان الضغط العالي الى المكان ذو الضغط الواطئ. فمثلاً إذا تم ثقب إطار سيارة مملوء بالهواء فإنّ الهواء سينطلق من الإطار (الضغط الأعلى) إلى الجو (الضغط الأقل).

مما ذكر أعلاه فإن الضغط يعرف على إنه مقدار القوة المسلطة عمودياً على وحدة المساحة ويرمز له p .

الضغط الواقع على أية نقطة في وسط ما يكون متساوياً في جميع الإتجاهات. ويزداد الضغط كلما ازداد عمق الغمر فمثلاً كلما ازداد عمق مياه البحر ازداد الضغط وعلى الغواصين اتخاذ الاجراءات المناسبة حسب عمق البحر، وأيضاً نلاحظ إرتفاع الضغط الجوي في المناطق المنخفضة عن المناطق المرتفعة.

Unites of measuring the pressure

- $1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 760 \text{ mmHg} = 76 \text{ cmHg}$
- $1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar} \approx 1 \text{ bar}$
- $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ (**$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N.m}^{-2}$**)

Table 1-1: Pressure units

Name	Symbol	Value
pascal	1 Pa	$1 \text{ N m}^{-2}, 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$
bar	1 bar	10^5 Pa
atmosphere	1 atm	101.325 kPa
torr	1 Torr	$(101\ 325/760) \text{ Pa} = 133.32... \text{ Pa}$
millimetres of mercury	1 mmHg	133.322... Pa
pounds per square inch	1 psi	6.894 757... kPa

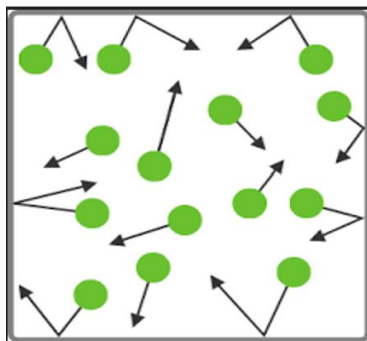
Homework 1: What is the unit of Newton?

The volume, V, a measure of the quantity of space the sample occupies (unit: 1 cubic meter, 1 m^3). $1\text{L} = \text{dm}^3 = 10^{-3}\text{m}^3 = 10^3 \text{Cm}^3 = 1000 \text{ mL}$

The amount of substance (number of moles), n, a measure of the number of specified entities (atoms, molecules, or formula units) present (unit: 1 mole, 1 mol).

Temperature, T, is formally a property that determines in which direction energy will flow as heat when two samples are placed in contact through thermally conducting walls.

1-2 The properties of gases



- 1- يتألف الغاز من عدد كبير من الدقائق تسمى الجزيئات.
- 2- تزداد حركة الجزيئات بزيادة درجة الحرارة.
- 3- الجزيئات تكون في حالة حركة مستمرة عشوائية.
- 4- المسافات البينية بين الجزيئات كبيرة.
- 5- قوى التجاذب بين الجزيئات ضعيفة، وكما موضح في الشكل (1)

Figure 1: Illustrates the directions of gas's particles colloid between themselves and with the walls of their container.

1-3 Classification of gases

1. Real gas or non-ideal gas.

2. Perfect gas or ideal gas (High in p and low in T).

a. The perfect gas is the one that obeys certain law as boyle's law, Charle's law Gay-Lussac's law and Avogadro's law.

b. The volume occupied by the molecules themselves is negligible as compared with the total volume at all pressure and temperature.

c. The intermolecular attraction is almost absent under all conditions.

تمتاز الجزيئات الغازية بقدرتها على الحركة في جميع الإتجاهات ضمن الفضاء الذي تنتشر فيه وهذا ناجم من انعدام قوى التجاذب بين الجزيئات لا سيما في الضغوط الواطئة والحرارة العالية.

1-4 The states of gases

Two samples of a substance that have the same physical properties are in the same state. The state of a pure gas is specifically giving by it's:

1- Volume (V), how big is the container?

2- Pressure (p), how often do hit the sides?

3- Temperature (T), how fast do the particles move?

4- Amount of substance (n) number of moles (How many particles)?

Each substance is described by an equation of state:

$p = f(T, V, n)$ The general form of an equation of state.

كل مادة توصف بمعادلة حالة وهذه المعادلة تربط بين هذه المتغيرات الأربع.

1-5 The gas laws

1-5-1 Boyle's law

من خلال هذا القانون تمت دراسة العلاقة بين حجم الغاز وضغطه عند درجة حرارة ثابتة وكتلة محددة من الغاز [وينص هذا القانون على إنه يتناسب حجم الغاز عكسياً (Inversely proportional) مع ضغطه عند درجة حرارة وكمية من الغاز ثابتين ($V \propto 1/p$)

$$pV = T \text{ (proportional constant)}$$

(1-1)

p (pressure), V (Volume) & T (Temperature)

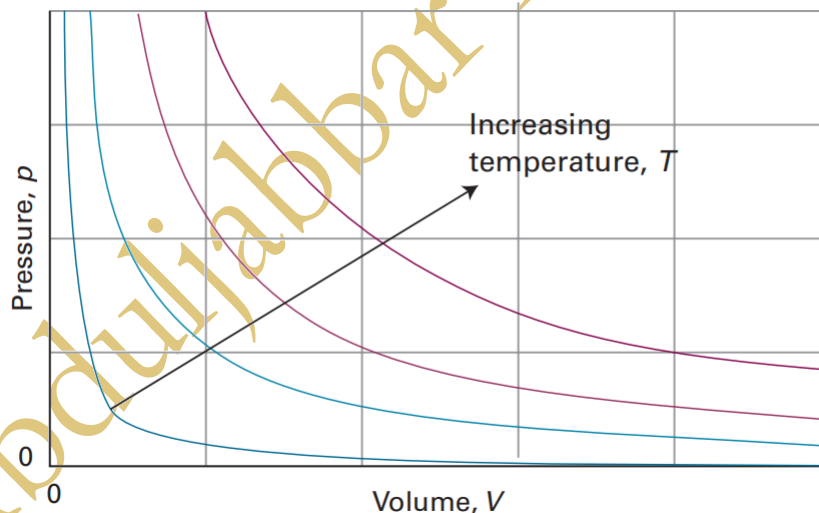


Figure 2: The pressure-volume dependence of a fixed amount of perfect gas at different temperatures ($pV = \text{constant}$) and is called an isotherm.

يشير المنحني في الشكل أعلاه الى التناسب العكسي بين p و V في حين التناسب الطردي يعطي خط مستقيم. تدعى العملية التي تجري بثبوت درجة الحرارة (Isothermal process) وتدعى العلاقة البيانية التي تتساوى فيها درجة الحرارة بـ (Isotherm).

إذا كان $V_1 =$ الحجم الذي يشغله الغاز عند ضغط p_1 ، عندئذٍ فإن $V_2 =$ الحجم الذي يشغله الغاز عند ضغط p_2 ، وبثبوت درجة الحرارة T فإن المعادلة تصبح بالشكل:

$p_1V_1 = \text{constant}$, also $p_2V_2 = \text{constant}$

Due to the **temperature** and the **mass** are **constant** then the equation will be as following:

$$p_1V_1 = p_2V_2, \text{ OR, } \frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad (1-2)$$

The above equation is used when it's needed to calculate the p or V at constant T & n.

Example: A 2.5 L container has a gas pressure of 4.6 atm. If the volume is decreased to 1.6 L, what will be the new pressure inside the container?

Solution: $V_1 = 2.5 \text{ L}$, $V_2 = 1.6 \text{ L}$, $p_1 = 4.6 \text{ atm}$ and $p_2 = ? \text{ atm}$

$$(4.6 \text{ atm})(2.5 \text{ L}) = p_2(1.6 \text{ L}), p_2 = 7.19 \text{ atm}$$

1-5-2 Charles's law

[ينص القانون على أنّ حجم كمية من الغاز المحصور **تحت ضغط ثابت** يزداد بزيادة درجة الحرارة ($V \propto T$)]

The volume of the confined gas is directly proportional to its temperature provided its pressure remains constant.

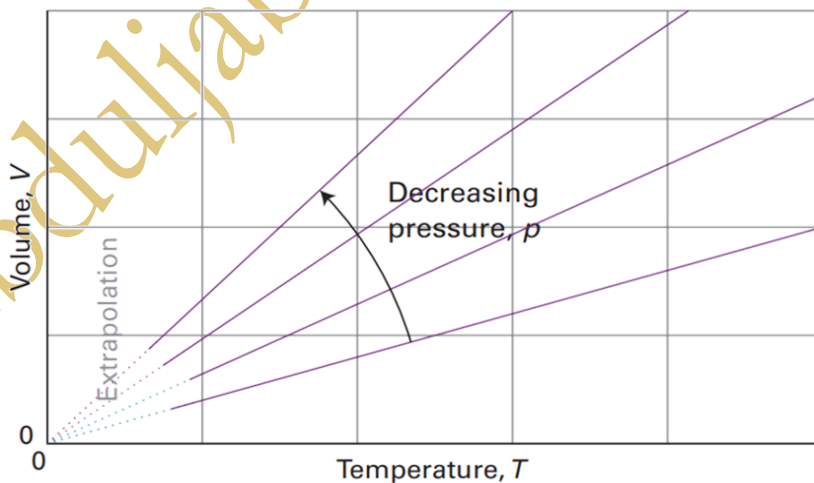


Figure 3: The variation of the volume of a fixed amount of gas with the temperature at constant pressure. Note that in each case isobars extrapolate to zero volume at $T = 0$, or -273 OC

$$\frac{V}{T} = p \text{ (proportional constant)} \quad (1-3)$$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (1-4)$$

Example: A 3.5 L **flexible** container holds a gas at 250 K. What will the new volume be if the temperature is increased to 400 K?

Solution: $V_1 = 3.5 \text{ L}$, $V_2 = ? \text{ L}$, $T_1 = 250 \text{ K}$ and $T_2 = 400 \text{ K}$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$\frac{3.5 \text{ L}}{250 \text{ K}} = \frac{V_2}{400 \text{ K}} = 5.6 \text{ L}$$

1-5-3 Gay-Lussac's law

[ينص على إنَّ ضغط الغاز يتناسب تناسباً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة **عند حجم ثابت** ($p \propto T$)]

$$\frac{p}{T} = V \text{ (proportionality constant)} \quad (1-5)$$

توصل غي لوساك الى قانون الحجم الذي ينص على إنه **عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين** فإنَّ حجم الغازات التي تتفاعل مع بعضها البعض تكون نسبة عددية بسيطة.

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \quad (1-6)$$

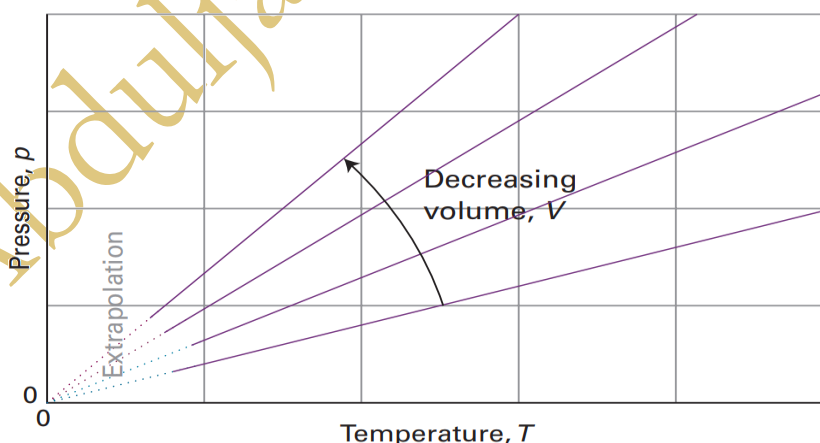


Figure 4: The pressure also varies linearly with the temperature at constant volume, and extrapolates to zero at $T = 0$ (-273.0°C).

Example: The pressure of a gas in a **rigid** container is 125 kPa at 300 K. What is the new pressure if the temperature increases to 900 K?

Solution: $T_1 = 300 \text{ K}$, $T_2 = 900 \text{ K}$, $p_1 = 125 \text{ kPa}$ and $p_2 = ?$

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

$$\frac{125 \text{ kPa}}{300 \text{ K}} = \frac{p_2}{900 \text{ K}} = 375 \text{ kPa}$$

1-5-4.1 Avogadro's laws

[ينص على أنّ حجم الغاز عند درجة حرارة وضغط ثابتين يتناسب طردياً مع عدد مولات غاز معين ($V \propto n$)]

$$V = Xn \text{ (proportionality constant)} \quad (1-7)$$

حيث n تمثل عدد مولات الغاز.

من المعادلة أعلاه يمكن أن نستنتج بأن مضاعفة عدد مولات الغاز (n) يضاعف حجم الغاز عند درجة حرارة وضغط ثابتين.

$V \propto n$ at constant p and T

$V/n = \text{constant}$

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2} \quad (1-8)$$

Homework 2: In a sample of gas, 50.0 g of oxygen (O_2) take up 48 L of volume. Keeping the pressure constant, the amount of gas is changed until the volume is 79 L. How many grams of gas are now in the container?

Answer: $V_1 = 48 \text{ L}$, $V_2 = 79 \text{ L}$, $n_1 = 50.0 \text{ g}$ and $n_2 = ? \text{ mol}$

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}$$

Note that the rest of the solution is as a homework 1.

Homework 3: A 250 mL balloon contains 0.35 moles of N_2 gas. If 0.45 moles of N_2 was added to it, what will be the new volume?

1-6 Standard Temperature and Pressure (STP)

الضروف القياسية للغاز هو أن يكون عند ضغط جوي ($p = 1 \text{ atm}$) وحجم ($V = 22.4 \text{ L}$) وكمية من الغاز

. [T = 0 °C + 273 = 273 K] أي (273 K) وعند درجة الصفر المئوي (n = 1 mol)

1-7 The ideal or perfect gas equation

من دمج قانون بويل مع قانون شارلز مع غي لوساك وقانون أفوكادرو نحصل على.

- 1) $V \propto 1/p$, according to Boyle's law.
- 2) $V \propto T$, according to Charles's law.
- 3) $p \propto T$, according to Gay-Lussac's law
- 4) $V \propto n$, according to Avogadro's law

The relation between these four equations can be as one equation and as follows:

$$pV = \text{constant} \times nT \quad (1-9)$$

$$pV = RnT, \text{ (Ideal or perfect gas law)} \quad (1-10)$$

حيث R: الثابت العام للغازات، وتعتمد قيمة R على الوحدات المستخدمة:

So, if the pressure is in atmosphere (atm), volume in liter (L), number of moles (n) and temperature is in kelvin (K), then $R = 0.082 \text{ L.atm/mol.K}$.

By applying the above equation of the perfect gas $pV = nRT$, then

$$R = (1 \text{ atm} \times 22.414 \text{ L}) / (1 \text{ mol} \times 273 \text{ K})$$

1- $R = 0.082 \text{ L atm/mol K}$, for Chpt_1_

$$R = (101325 \text{ N m}^{-2} \times 0.0224 \text{ m}^3) / \text{mol} \times 273 \text{ K}$$

2- $R = 8.314 \text{ J/(mol K)}$, where $J = \text{N.m}$. so pascal = N.m^{-2} and $22.4 \text{ L} (0.0224 \text{ m}^3)$

3- $R = 1.98 \text{ cal/mol K}$, where [1 calorie = 4.184 Joule, so $(1.98 = 8.314/4.184)$]

يستخدم القانون العام للغازات في حساب كلٍ من:

- 1- Mass (m).
- 2- Molar mass or molecular weight (M).
- 3- Density.

$$pV = nRT, pV = \frac{m}{M} RT$$

$$p M = \frac{m}{V} RT, \text{ then } p M = dRT$$

Where d represents the density and it equals to $= \frac{m}{V}$

Example: Calculate the volume of one mole of a perfect gas under atmospheric pressure 1 atm and temperature 0 °C (273 K)?

Solution: $p = 1 \text{ atm}$, $T = 273 \text{ K}$, $V = ? \text{ L}$

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

$$V = \frac{1 \text{ mol} \times 0.082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 273 \text{ K}}{1} = 22.4 \text{ L}$$

Example: Calculate the density of ammonia gas under pressure of 752 mmHg and temperature 55 °C.

Solution: $p = 752 \text{ mmHg}$, $T = 55 \text{ °C}$, $M = 17 \text{ g/L}$.

First step, it should be converted the unit of pressure from mmHg to atm.

$$P = (1 \text{ atm} \times 752 \text{ mmHg}) / 760 \text{ mmHg} = 0.989 \text{ atm}$$

2nd step, the unite of temperature should be converted from Celsius to Kelvin.

$$T = 55 \text{ °C} + 273 = 328 \text{ K}$$

$$d = \frac{pM}{RT}$$

$$d = [0.989 \text{ atm} (17 \text{ g mol}^{-1})] / [(0.082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(328 \text{ K})], d = 0.625 \text{ g L}^{-1}$$

The End Of 1st Lecture

1-8 Mixtures 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 $n_A + n_B + n_C + \dots - \text{etc}$

$$p_T = p_A + p_B + p_C + \dots - \text{etc}$$

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

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

$$n(N_2) = \frac{75.5 \text{ g}}{28.02 \text{ g mol}^{-1}} = 2.69 \text{ mol}$$

$$n(O_2) = \frac{23.2 \text{ g}}{32.00 \text{ g mol}^{-1}} = 0.725 \text{ mol}$$

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

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):

Type of gas	N ₂	O ₂	Ar
Mole fraction (x _i)	0.780	0.210	0.009
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

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

Homework 3: 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 $\Sigma \chi_i = 1$

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)، وإنَّ سريان جزيئات الغاز هذه من خلال الثقوب الصغير يكون منتظماً جداً ويعد 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** و**ثبوت 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 اندفاعاً 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 الإندفاع.

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**):

$$\text{Rate}_{(H_2)}/\text{Rate}_{(O_2)} = v_{d(O_2)}/v_{d(H_2)} = \sqrt{M_{(O_2)}}/\sqrt{M_{(H_2)}} = \sqrt{32 \text{ g mol}^{-1}}/\sqrt{2 \text{ g mol}^{-1}} = 4$$

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: $p = 1 \text{ bar}$, $V_{N_2} = 1 \text{ dm}^3$, $t = 5.80 \text{ min}$.

$$r_{N_2}/r_{He} = t_{He}/t_{N_2} = (M_{He}/M_{N_2})^{1/2}$$

$$t_{He} = t_{N_2} \times (M_{He}/M_{N_2})^{1/2}$$

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

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

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

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

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

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

$$M = 28.9 \text{ g mol}^{-1}$$

1-10 Real gases (non-ideal gases)

تنطبق قوانين الغازات الأربعة (بويل، غي لوساك، شارلز وأفوكادرو) على الغازات المثالية أي إنَّ 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 أنَّ 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 أنَّ السبب في ذلك هو أهمال كل من **حجم الجزيئات الغازية نفسها** وكذلك **أهمال لقوى التجاذب بينها**. فعند تطبيق معادلة الغاز المثالي تم اعتبار أنَّ حجم الجزيئات الغازية مساوياً تقريباً الى صفر بالإضافة الى اعتبار أنَّ الجزيئات الغازية مستقلة تماماً ولا تمتلك 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 أنَّ الجزيئات الغازية تمتلك حجم محدد وأنَّ هذه الحقائق لا تتفق مع السلوك المثالي للغاز وعليه فإنَّ 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 أهملها وخاصة عندما تكون الجزيئات متقاربة من بعضها تحت الضغوط العالية (High P).
- 2- تمتلك الجزيئات الغازية حجم فعلي بحيث لا يمكن أهمله 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 إنّ جزيئات الغاز تشغل بعض الحجم فإنّ الحيز الذي يمكن أن تتحرك فيه الجزيئات يكون أقل من الحجم الكلي للغاز بمقدار يساوي 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_1 .

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

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.

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

لذلك يمكن كتابة معادلة فاندرفال للغاز حقيقي كالآتي:

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

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

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.

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

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

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

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

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

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

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

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.

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.

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

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

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

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

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

$$pV_m = RTZ \quad (1-21)$$

للغاز المثالي فإنّ قيمة $Z = 1$ تحت جميع الظروف، والإنحراف عن قيمة 1 تعني الابتعاد 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 إلى 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 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 (5 و6).

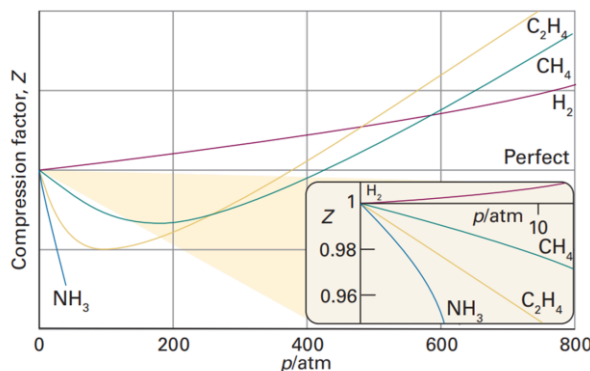


Figure 5: The variation of the compression factor, Z , with pressure for several gases at $0\text{ }^\circ\text{C}$. A perfect gas has $Z = 1$ at all pressures. Notice that, although the curves approach 1 as $p \rightarrow 0$, they do so with different slopes.

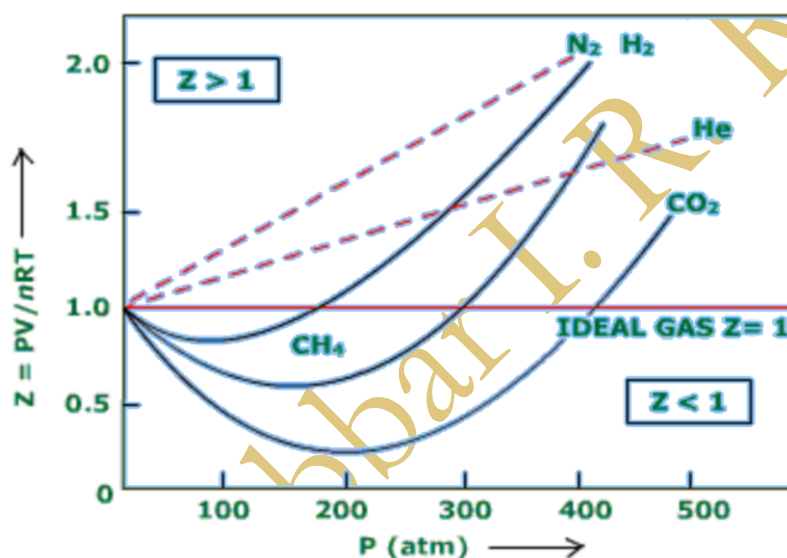


Figure 6: hydrogen, methane, and carbon dioxide attain a deeper absolute minimum? (greater deviation from $Z=1$).

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

الخلاصة: من الشكل 5 و 6 يمكن ملاحظة أن 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 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 $(RT < pV_m)$. 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.

- 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 mol, V = 50 L, p = 10 bar (atm) and T = 500 K.

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

OR

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

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

$$Z = 1.22$$

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 أنّ الثوابت الحرجة (الضغط الحرج p_c والحجم الحرج V_c ودرجة الحرارة الحرجة T_c) هي خواص مميزة للغازات 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 إنّ:

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad (1-22)$$

$$V_r = \frac{V_m}{V_c} \quad (1-23)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (1-24)$$

أول من حاول استخدام هذه الطريقة هو العالم فاندرفال الذي بين أنّ الغازات الحقيقية التي لها نفس V_r المختزل وتحت نفس T_r المختزلة تسلط نفس p_r المختزل تقريباً ويعرف هذا بقانون الحالات المتناظرة. وقد ثبت أنه ينطبق على جميع الغازات المكونة من جزيئات كروية لاقطبية 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 7.

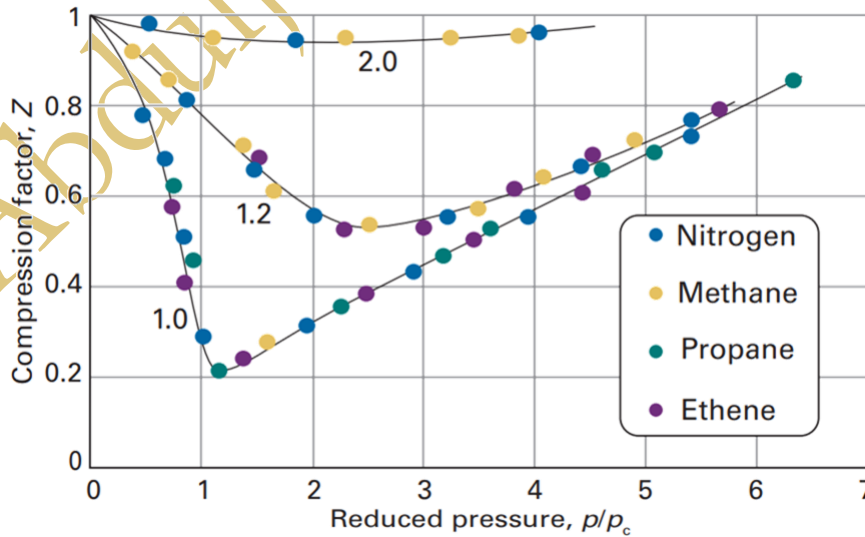


Figure 7: The compression factors of four of the gases. Plotted using reduced variables. The curves are labelled with the reduced temperature $T_r = T/T_c$. The use of reduced variables organizes the data on to single curves.

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

$$Z_r = \frac{p_r V_r}{R T_r} \quad (1-25)$$

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

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

$$p = p_r p_c = \frac{R T_r T_c}{V_r V_c - b} - \frac{a}{V_r^2 V_c^2} \quad (1-26)$$

بأخذ المشتقة الأولى والثانية لمعادلة فاندرفال

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \frac{-RTc}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} \quad \text{المشتقة الأولى} \quad (2-27)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial^2 v}\right)_T = \frac{RTc}{(v_c - b)^2} - \frac{2a}{V_c^3} \quad \text{المشتقة الثانية} \quad (1-28)$$

$$T_c = \frac{8a}{27bR} \quad \text{درجة الحرارة الحرجة} \quad (1-29)$$

$$V_c = 3b \quad \text{الحجم الحرج} \quad (1-30)$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2} \quad \text{الضغط الحرج} \quad (1-31)$$

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.

$$\text{Because of} \quad a = 3p_c V_c^2 = 3p_c (3b)^2 = 27p_c b^2 \quad (1-32)$$

$$b = \frac{V_c}{3} \quad \text{or } V_c = 3b \quad (1-33)$$

$$R = \frac{8a}{27T_c b} \quad (1-34)$$

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

$$b = \frac{RT_c}{8p_c} \quad (1-35)$$

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64p_c} \quad (1-36)$$

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:

$$\frac{ap_r}{27b^2} = \frac{8aTr}{27b(3bV_r - b)} - \frac{a}{9b^2V_r^2} \quad (1-37)$$

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

$$p_r = \frac{8Tr}{(3V_r - 1)} - \frac{3}{V_r^2} \quad (1-38)$$

المعادلة أعلاه مشابهة الى معادلة فاندرفال عدا أن الثابتين a و b قد حذفنا 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:

$$p = \frac{a}{27b^2} p_r \quad \text{الضغط الحقيقي} \quad (1-39)$$

$$V_m = 3bV_r \quad \text{الحجم الحقيقي} \quad (1-40)$$

$$T = \frac{8a}{27Rb} V_r \quad \text{درجة الحرارة الحقيقية} \quad (1-41)$$

For critical point: -

$$a = 3p_c V_c^2 \quad (1-42)$$

$$b = \frac{1}{3} V_c \quad (1-43)$$

$$R = \frac{8p_c V_c}{3T_c} \quad (1-44)$$

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

Example: The pressure of Ar and CO₂ are ($p_{Ar} = 23 \text{ atm}$ and $p_{CO_2} = 35 \text{ bar}$ respectively) and temperature is ($T_{Ar} = 150.7 \text{ K}$ and $T_{CO_2} = 405 \text{ K}$), and the critical constants of Ar and CO₂ are ($p_c = 48 \text{ bar}$ and 72.9 bar respectively) and ($T_c = 200 \text{ K}$ and 304.2 K respectively). Calculate the reduced pressure (P_r) and temperature (T_r) of Ar and CO₂?

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 3rd Lecture and Chapter One