## 1-9 Mixtures of gases (Dalton's law of partial pressures)

**((ينص على إنّ الضغط الكلي لخليط من الغازات ($p_T$) 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:

$$p_i = \chi_i p_T \qquad (1\text{-}11)$$

where $\chi_i$ 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:

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

***Where*** $n_T$ ***represents*** $n_A + n_B + n_C + - - - - -etc$

$$p_T = p_A + p_B + p_C + - - - -etc$$

$$p_T = \sum p_i \qquad (1\text{-}13)$$

***Example*: The mass percentage composition of dry air at sea level is approximately $N_2$: 75.5; $O_2$: 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 **(1-12)**, we use the fact that the total amount of molecules ***i*** of molar mass ***Mi*** in a sample of mass ***mi*** is ***ni=mi/Mi***. 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

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

the conversion from mass percentages very easy). Thus, the mass of $N_2$ 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 $N_2$, $O_2$, and Ar are 75.5 g, 23.2 g, and 1.3 g, respectively, are

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

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

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

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

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

**Homework 3**: **When carbon dioxide is taken into account, the mass percentages are 75.52 ($N_2$), 23.15 ($O_2$), 1.28 (Ar), and 0.046 ($CO_2$). 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 that consists of two gases (1 and 2) at constant T and V. What are the partial pressures of $p_1$ and $p_2$ of these two gases respectively?**

**Solution**:



Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

***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 $n_1$ and $n_2$ represent the the amounts of substance, in moles of gases (1&2) respectively.***

***According to 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 $\chi_1$ & $\chi_2$ represent the mole fraction of the two gases and the $\Sigma \chi_i = 1$***

## 1-10 Graham's Law of Effusion

**Graham's law states that the rate of effusion is inversely proportional to the square root of the molar mass or its density, provided the gases are compared at the same temperature and pressure.**

تعرف عملية سريان الغاز من خلال حاجز مسامي أو انبوبة ضيقة ذات قطر صغير **بالإندفاق (effusion)**، و إنَّ سريان جسيمات الغاز هذه من خلال الثقوب الصغير يكون منتظماً جداً وبعد الإندفاق من الخواص المميزة للغازات.

أجرى العالم توماس كراهام 1829 قياسات عملية لنسب إندفاق عدد كبير من الغازات واستنتج أنَّ معدل إندفاق الغازات يتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي لكثافتها عند ثبوت **T وثبوت p وان الغازين يندفقان من نفس الفتحة**.

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

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.



Dr. Abduljabbar I. R. Rushdi

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

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

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

$M_1$ و $M_2$ الكتلة المولية للغاز الأول والثاني على التوالي

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

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

$t_1$ و $t_2$ تمثل الزمن اللازم لاندفاق الغازين 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)**:

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

**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.**

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

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

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

tHe = 2.19 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 see level equal to 1 atm.***

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

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

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



Dr. Abduljabbar I. R. Rushdi

## 1-11 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 الجسيمات الغازية نفسها*** وكذلك ***أهمال لقوى التجاذب بينها*** .

فعند تطبيق معادلة الغاز المثالي تم اعتبار أنّ حجم الجسيمات الغازية مساويا تقريباً الى صفر بالإضافة الى اعتبار أنّ الجسيمات الغازية مستقلة تماماً ولاتمتلك أي نوع من التفاعل (التجاذب) فيما بينها وهذا مخالف لطبيعة الجسيمات الغازية، حيث وجد عملياً أنَّ الغازات يمكن تحويلها الى سوائل تحت ضغط ودرجة حرارة معينين، وهذا يدل على وجود خاصية التجاذب بين الجسيمات الغازية، ويدل أيضاً على إنّ الجسيمات 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 الجسيمات لا يمكن أهمالها وخاصة عندما تكون الجسيمات متقاربة من بعضها تحت الضغوط العالية (High P).
2- تمتلك جسيمات 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:



Dr Abduljabbar I. R Rushdi

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

لنفرض أنّ b تمثل الحجم المشغول من قبل مول واحد من جسيمات الغاز . عندئذٍ يكون الحجم المشغول من قبل عدد من المولات n من جسيمات 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 جسيمات الغاز نفسها.**

تحاط جسيمات الغاز الداخلية بجسيمات 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 الجسيمات لكل وحدة حجم من الغاز. فإذا كان V يمثل الحجم المشغول من قبل n مول من جسيمات الغاز عندئذٍ يتناسب كل من هذين العاملين ومن ثم حد التصحيح $p^-$ تناسباً طردياً مع مربع الكثافة $n^2/V^2$ بمعنى آخر $p^- \alpha\ n^2/V^2$.

**$p^- = an^2/V^2$ 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 الجسيمات.**

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

لذلك يمكن كتابة معادلة فاندرفال للغاز حقيقي كالآتي:

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

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

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

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

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

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 الجسيمات الغاز أكبر، وبالتالي أيضاً قيمة b تكون أكبر لماذا؟**

**Example: Calculate the pressure exerted by 0.300 mol of acetic acid in 2.00 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



Dr.Abduljabbar I. R. Rushdi

Ref. of PhysChem: Atkins_(12th ed)_2023, Levine_(8th ed.)_2020 & Zumdahl_(11th ed.)_2020