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

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 جسيمات المادة ينتج عنه تواجد المادة في ثلاث حالات وهي الصلبة والسائلة والغازية.

- *Table 1-1: Comparison of the Physical Properties of the Three States of Matter*

مقارنة بين حالات المادة		
الحالة الصلبة	الحالة السائلة	الحالة الغازية
شكلها ثابت	تأخذ شكل الإناء الذي توضع فيه	شكلها غير ثابت
حجمها ثابت	حجمها ثابت	حجمها غير ثابت
قابليتها للانضغاط ضعيفة جداً	تنضغط بصعوبة	تنضغط بسهولة
جسيماتها متراصة ومتقاربة جداً	جسيماتها متقاربة ولكن أقل تراصاً من الصلبة	جسيماتها متباعدة جدًا
قوى التجاذب بين جسيماتها قوية	قوى التجاذب بين جسيماتها متوسطة	قوى التجاذب بين جسيماتها ضعيفة

- بالتسخين تزداد الطاقة الحركية لجسيمات المادة، فتزداد حركتها وتضعف قدرة قوى التجاذب بين الجسيمات على إبقائها متقاربة، ولذلك يمكن أن تتحول المادة عند تسخينها من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة، أو من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية.
- تمتزج الغازات مع بعضها امتزاجًا تامًا وبأي نسب، كما تتأثر خواص الغازات وسلوكها بدرجة كبيرة بكل من الضغط ودرجة الحرارة والحجم.
- الضغط خاصية فيزيائية تحدد اتجاه سريان المائع عند وجود فرق في الضغط، إذ يميل المائع إلى الحركة من المنطقة ذات الضغط المرتفع إلى المنطقة ذات الضغط المنخفض. فمثلًا، عند حدوث ثقب في إطار سيارة

Dr. A. I. R. Rushdi

مملوء بالهواء، يندفع الهواء من داخل الإطار، حيث يكون الضغط مرتفعًا، إلى الجو المحيط، حيث يكون الضغط منخفضًا.

مما سبق، يُعرَّف الضغط بأنه مقدار القوة المؤثرة عموديًا على وحدة المساحة، ويُرمز له بالرمز ***P***.
ويكون الضغط عند نقطة معينة في مائع ساكن متساويًا في جميع الاتجاهات. كما يزداد ضغط السائل كلما ازداد العمق أسفل سطحه، فمثلًا، يزداد ضغط الماء على الغواصين كلما ازداد عمق الغوص، ولذلك يجب اتخاذ الإجراءات المناسبة وفقًا لعمق الغوص، كذلك، ينخفض الضغط الجوي كلما ازداد الارتفاع عن سطح البحر، ولذلك يكون الضغط الجوي في المناطق المنخفضة أعلى منه في المناطق المرتفعة.

1-2 Unites of measuring the pressure

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

Table 1-2: Pressure units

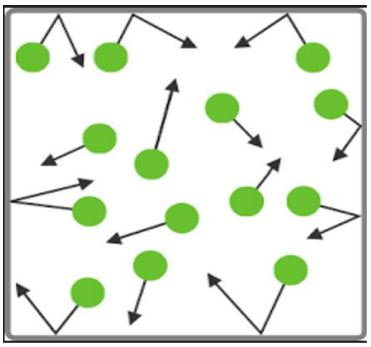
Name	Symbol	Value
pascal	1 Pa	$1\ \mathrm{N\ m^{-2}} = 1\ \mathrm{kg\ m^{-1}\ s^{-2}}$
bar	1 bar	10^5 Pa
atmosphere	1 atm	101.325 kPa
torr	1 Torr	(101 325/760) Pa = 133.322… Pa
millimetres of mercury	1 mmHg	133.322… Pa
pounds per square inch	1 psi	6.894 757… kPa

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). 1L = dm^3 = 10^{-3}m^3 = 10^3 Cm^3 = 1000 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.

1-3 The properties of gases



1- يتألف الغاز من عدد كبير من الدقائق تسمى الجسيمات.

2- تزداد حركة الجسيمات بزيادة درجة الحرارة.

3- الجسيمات تكون في حالة حركة مستمرة عشوائية.

4- المسافات البينية بين الجسيمات كبيرة.

5- قوى التجاذب بين الجسيمات 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.

1-4 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 الجسيمات الغازية بقدرتها على الحركة في جميع الإتجاهات ضمن الفضاء الذي تنتشر فيه وهذا ناجم من انعدام قوى التجاذب بين الجسيمات لا سيما في الضغوط الواطئة والحرارة العالية.

1-5 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 its:

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.

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

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

1-6 The gas laws

1-6-1 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 إنَّه يتناسب حجم الغاز عكسياً (Inversely proportional) مع ضغطه عند درجة حرارة وكمية من الغاز ثابتين ($V \alpha 1/p$)]

$$pV = T\,(proportional\ constant) \qquad (1\text{-}1)$$

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

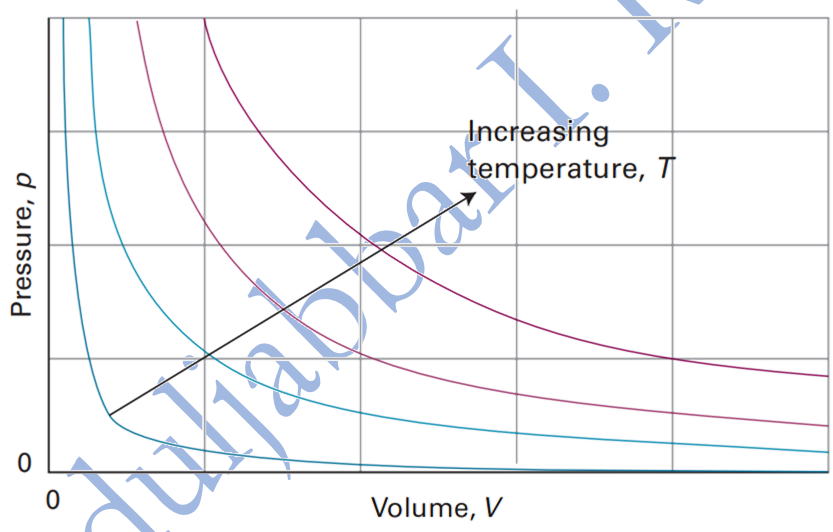


Figure 2: The pressure-volume dependence of a fixed amount of perfect gas at different temperatures (pV = constant) and is called an isotherm.

يشير المنحني في الشكل أعلاه الى التناسب العكسي بين **V** و **p** في حين التناسب الطردي يعطي خط مستقيم.

تدعى العملية التي تجري بثبوت درجة الحرارة بالـ(Isothermal process) وتدعى العلاقة البيانية التي تتساوى فيها قيمة درجة الحرارة بـ(Isotherm).

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

p_1V_1 = constant, also p_2V_2 = constant

Dr.Abduljabbar I. R. Rushdi

Since the **temperature** and the **mass** are **constant,** the equation can be written as follows:

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

The above equation is used 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 L, V_2 = 1.6 L, p_1 = 4.6 atm and p_2 =? atm**

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

1-6-2 Charles's law

[ينص القانون على إنّ حجم كمية من الغاز المحصور تحت ضغطٍ ثابت يزداد بزيادة درجة الحرارة *(V α T)*]

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

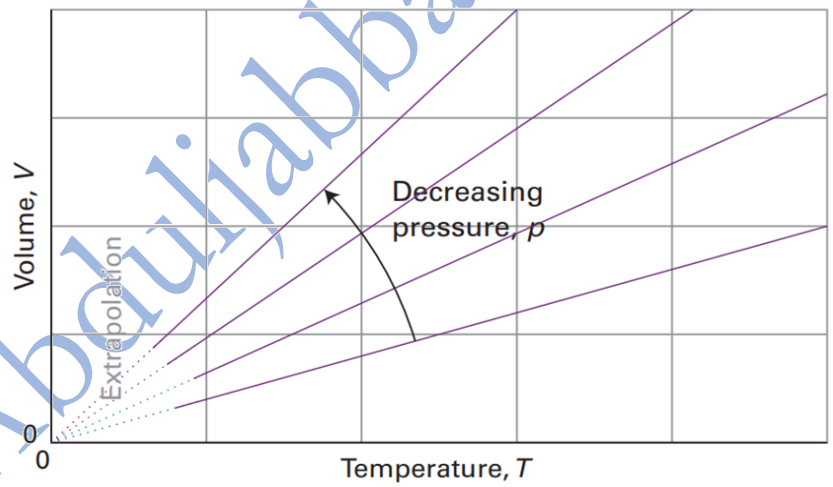


Figure 3: The variation of the volume of a fixed amount of gas with the temperature at constant pressure. Note that in each case isobars extrapolate to zero volume at T = 0, or -273 OC

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

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

Dr. Abduljabbar I. R. Rushdi

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

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 L, V_2 =? L, T_1 = 250 K and T_2 = 400 K

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

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

1-6-3 Gay-Lussac's law

[ينص على إنَّ ضغط الغاز يتناسب تناسباً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة عند حجمٍ ثابت (p α T)]

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

توصل غي لوساك الى قانون الحجوم الذي ينص على إنَّه عند ضغطٍ ودرجة حرارة ثابتين فإنَّ حجوم الغازات التي تتفاعل مع بعضها البعض تكون نسبة عددية بسيطة.

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

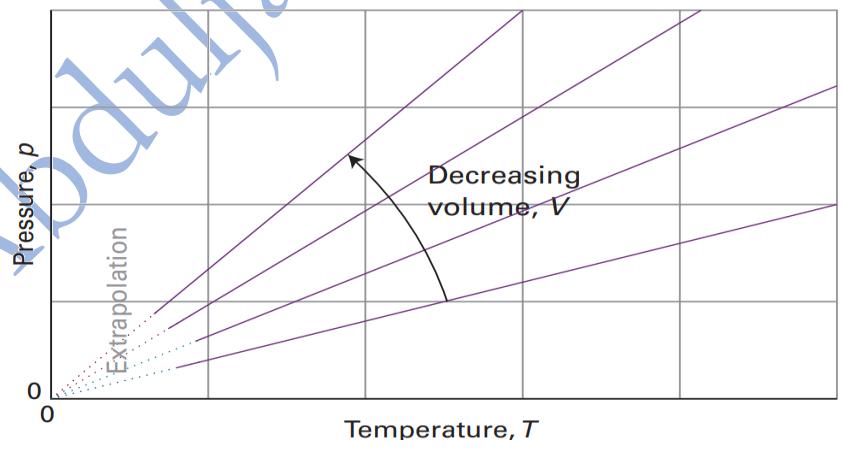


Figure 4: The pressure also varies linearly with the temperature at constant volume, and extrapolates to zero at T = 0 (-273 0 °C).

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?

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

Solution: T_1 = 300 K, T_2 = 900 K, p_1 = 125 kPa and p_2 =?

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

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

1-6-4 Avogadro's laws

[ينص على إنّ حجم الغاز عند درجة حرارة وضغط ثابتين يتناسب طردياً مع عدد مولات غازٍ معين (V α n)]

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

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.

$V \alpha n$ at constant p and T

V/n = constant

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

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 L, V_2 =79 L, n_1 = 50.0 g and n_2 =? 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 o.45 moles of N_2 was added to it, what will be the new volume?

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

1-7 Standard Temperature and Pressure (STP)

الضروف القياسية للغاز هو أن يكون عند ضغط جوي (**p = 1 atm**) وحجم (**V = 22.4 L**) وكمية من الغاز (**n =1 mol**)، وعند درجة الصفر المئوي (**273 K**) أي [**T = 0 °C + 273 = 273 K**].

1-8 The ideal or perfect gas equation

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

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

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

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

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

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 L atm/mol K

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

***R* = (1 atm × 22.414 L)/(1 mol × 273 K)**

1- ***R* = 0.082 L atm/mol K, for Chpt_1_**

***R* = (101325 N m^{-2} × 0.0224 m^3)/mol × 273 K**

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

3- ***R* = 1.98 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 *(d)*.**

Dr. Abduljabbar I. R. Rushdi

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

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

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 ^{O}C (273 K)?**

Solution: **p = atm, T = 273 K, V =? L**

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

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

Example: **Calculate the density of ammonia gas under pressure of 752 mmHg and temperature 55 ^{O}C.**

Solution: **p = 732 mmHg, T = 55 ^{O}C, *M* =17 g/mol (g mol^{-1}).**

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

P = (atm × 752 ~~mmHg~~)/760 ~~mmHg~~ = 0.989 atm

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

T = 55 ^{O}C + 273 = 328 K

$$d = \frac{pM}{RT} \qquad (1\text{-}12)$$

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

The End Of 1st Lecture

Dr. Abduljabbar I. R. Rushdi

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

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:

$$p_i = \chi_i p_T \qquad (1\text{-}12)$$

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:

$$\chi_i = \frac{n_i}{n_T} \qquad (1\text{-}13)$$

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

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

$$p_T = \sum p_i \qquad (1\text{-}14)$$

***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

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

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?**

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

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 and n_2 represent 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 χ_1 & χ_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 أنبوبة ضيقة ذات قطر صغير **بالإندفاق (effusion)**، و إنَّ سريان جسيمات الغاز هذه من خلال الثقوب الصغيرة 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 (**p and T**) **وان الغازين يندفقان من نفس الفتحة**.

$$\frac{r_1}{r_2} = \left(\frac{d_2}{d_1}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (1\text{-}14)$$

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:

$$\frac{r_1}{r_2} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \textbf{(1-15)}$$

M_2 و M_1 الكتلة المولية للغاز الأول والثاني على التوالي

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

$$\frac{t_2}{t_1} = \left(\frac{d_2}{d_1}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \textbf{(1-16)}$$

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 = 10^3g 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 (بويل، غي لوساك، شارلز وأفوكادرو) بصورتها المثالية على الغازات المثالية تحقق معادلة الغاز المثالي ($pV = nRT$). أما الغازات الحقيقية، فقط تنحرف عن هذا السلوك بدرجات متفاوته تبعاً للضغط و درجة الحرارة وطبيعة الغاز.

أظهرت الدراسات التجريبية أنّ **الغازات الحقيقية تنحرف عن السلوك المثالي، ويزداد هذا الانحراف عادةً عند أرتفاع الضغط المسلط على الغاز وانخفاض درجة حرارته، نتيجة تأثير الحجم الجزيئي وقوى التجاذب بين الجسيمات.** 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 ڤاندرڤال.**

1-12 Van der Waals equation

تعتبر معادلة ڤاندرڤال 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 الغاز الحقيقي، لا يمكن أهمالها وخاصة عندما تكون الجسيمات متقاربة من بعضها تحت الضغوط العالية (High P).
2- تمتلك جسيمات الغازية حجم ذاتياً، وقد لا يمكن اهمال هذا الحجمعند الضغوط العالية، إذ يصبح الحجم الذي تشغله الجسيمات مؤثراً مقارنةً بحجم الوعاء الكلي.
3- لذلك، أصبح من الضروري تعديل معادلة الغاز المثالي لتأخذ في الاعتبار الحجم الذاتي لجسيمات الغاز وقوى التجاذب بينها، فتُكتب معادلة ڤاندرڤال بالشكل الآتي:

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

$$(p + \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = nRT \qquad (1\text{-}17)$$

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

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.

$$V_{available} = (V_{container} - nb) \qquad (1\text{-}17A)$$

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 (مربع التركيز المولي) 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.

$$p_{corrected} = (p + \frac{an^2}{V^2}) \qquad (1\text{-}17B)$$

لذلك يمكن كتابة معادلة فاندرفال للغاز حقيقي كالآتي:

Dr. Abduljabbar I. R. Rushdi

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

OR $$p = \frac{nRT}{(V - nb)} - \frac{an^2}{V^2} \quad \textbf{(1-18)}$$

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

$$(p + \frac{a}{V_m^2})(V - b) = RT, OR, p = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2}$$

تعرّف الثوابت **a** و **b** ثوابت ڤاندرڤال 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، أما قيمة b فتعتمد على نوع الغاز المستخدم، و عند زيادة كمية الغاز (n) فإن الحجم المستنثى الكلي (nb) سوف يزداد.

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 ڤاندرڤال (3.46 atm) هو أقل من الضغط المستخرج من معادلة الغاز المثالي (3.85 atm) وهو متوافق مع التصحيحات التي دُرست من قبل ڤاندرڤال.

The End Of 2nd Lecture

Dr.Abduljabbar I. R. Rushdi

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.

$$Z = \frac{V_m}{V_m^o} \quad @ \text{ const. (p and T)} \qquad (1\text{-}19)$$

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

$$V_m^o = \frac{RT}{p} \qquad (1\text{-}20)$$

P: يمثل الضغط الفعلي للغاز الحقيقي، وهو الضغط المقاس تجريبياً.

$$Z = \left(\frac{pV_m}{RT}\right)_{measured}, \textit{ For Real Gas} \qquad (1\text{-}21)$$

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

$$pV_m = RTZ \qquad (1\text{-}22)$$

للغاز االمثالي فإنّ قيمة Z = 1 تحت جميع الضروف، والإنحراف عن قيمة 1 تعني الإبتعاد عن التصرف المثالي للغاز. فعند رسم قيم Z مقابل قيم p (ضغط الغاز) 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 الجسيمات الغاز تكون هي السائدة.

أما عند الضغوط المتوسطة فإنّ معظم الغازات تكون قيمة $Z < 1$ مشيراً الى أنَّ قوى التجاذب تكون هي السائدة بين جسيمات الغاز، وقوى التجاذب هذه تعمل على تقليل الحجوم المولية للغازات الحقيقية نسبة الى الحجوم المولية للغازات المثالية أنظر إلى الشكل رقم (5 و6).

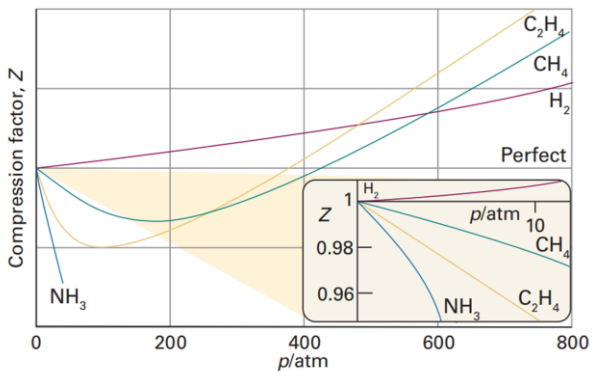


Figure 5: The variation of the compression factor, Z, with pressure for several gases at 0 °C. A perfect gas has Z = 1 at all pressures. Notice that, although the curves approach 1 as p → 0, they do so with different slopes.

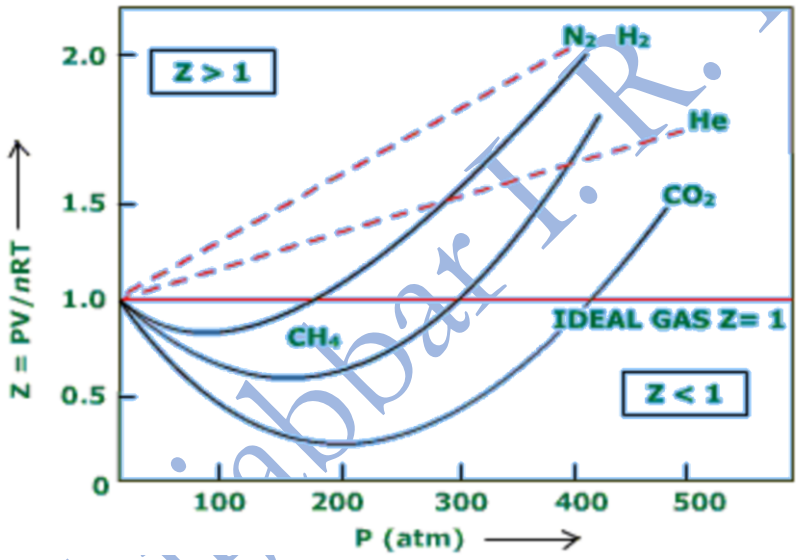


Figure 6: hydrogen, methane, and carbon dioxide attain a deeper absolute minimum? (greater deviation from Z=1).

Homework 4: Why does the graph of compressibility factor (z) vs pressure increase 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 > pVm**) مثال ذلك غاز الـ **C2H4** و **CH4** و **CO2** 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 < pVm**). 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) $$pV_m = RTZ \qquad (1\text{-}22)$$

OR

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

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

$$Z = 1.22$$

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.

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

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

1-14 1-14 The law of corresponding states

من المعروف أنَّ الثوابت الحرجة (الضغط الحرج p_c والحجم الحرج V_c و درجة 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 إنَّ:

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

$$V_r = \frac{V_m}{V_c} \qquad (1\text{-}24)$$

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

أول من حاول استخدام هذه الطريقة هو العالم فاندر فال الذي بين أنَّ 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 جسيمات كروية لا قطبية حيث إنه لم ينجح في حالة الجسيمات اللاكروية أو القطبية ويمكن أن تبين فائدة استخدام هذه المتغيرات المختزلة من رسم العلاقة البيانية بين معامل الانضغاطية المختزل لمجموعة من الغازات مقابل p_r عند T_r مختلفة كما في الشكل 7.

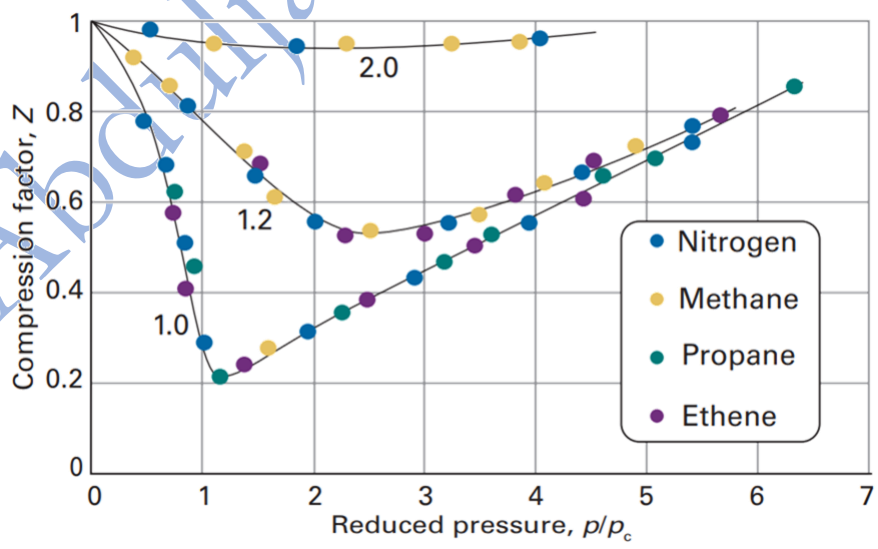


Figure 7: The compression factors of four of the gases. Plotted using reduced variables. The curves are labelled with the reduced temperature $T_r = T/T_c$. The use of reduced variables organizes the data on to single curves.

ويتضح من الشكل أنَّ قيم Z_r متساوية تقريباً لجميع الغازات في حدود واسعة من الضروف الممتازة.

تكمن فائدة قانون الحالات المتناظرة في تسهيل مقارنة سلوك الغازات المختلفة باستخدام خواصها الحرجة مرجعًا للمقارنة .فإذا تساوت متغيراتها المختزلة، فإن سلوكها يكون متشابهًا تقريبًا.

$$Z_r = \frac{p_r V_r}{R\,T_r} \qquad (1\text{-}26)$$

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

$$p = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2} \qquad (1\text{-}27)$$

$$p = p_r p_c = \frac{R\,T_r\,T_c}{V_r\,V_c - b} - \frac{a}{V_r^2 V_c^2} \qquad (1\text{-}28)$$

بأخذ المشتقة الأولى والثانية لمعادلة فاندرفال

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

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial^2 v}\right)_T = \frac{RTc}{(v_c - b)^2} - \frac{2a}{V_c^3} \qquad \text{المشتقة الثانية} \qquad (1\text{-}30)$$

$$T_C = \frac{8a}{27bR} \qquad \text{درجة الحرارة الحرجة} \qquad (1\text{-}31)$$

$$V_C = 3b \qquad \text{الحجم الحرج} \qquad (1\text{-}32)$$

$$p_C = \frac{a}{27b^2} \qquad \text{الضغط الحرج} \qquad (1\text{-}33)$$

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.

Dr. Abduljabbar I. R. Rushdi

Because of $a = 3p_cV_c^2 = 3p_c(3b)^2 = 27p_c b^2$ **(1-34)**

$$b = \frac{V_c}{3} \quad \text{or } V_c = 3b \qquad \textbf{(1-35)}$$

$$R = \frac{8a}{27T_c b} \qquad \textbf{(1-36)}$$

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

$$b = \frac{RT_c}{8p_c} \qquad \textbf{(1-37)}$$

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64p_c} \qquad \textbf{(1-38)}$$

وبالتعويض عن Vc و Tc و p_c من معادلة قيم a و b وبالرجوع الى المعادلات الثلاثة التالية (1-37) و (1-38) و (1-39) نحصل على:

$$\frac{ap_r}{27b^2} = \frac{8aTr}{27b(3bV_r\text{-}b)} - \frac{a}{9b^2V_r^2} \qquad \textbf{(1-39)}$$

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

$$p_r = \frac{8Tr}{(3V_r\text{-}1)} - \frac{3}{V_r^2} \qquad \textbf{(1-40)}$$

المعادلة أعلاه مشابهة الى معادلة ڤاندرڤال عدا أن الثابتين a و b قد حذفا من المعادلة، وتدل هذه المعادلة على وجود حالة توافق بين ڤاندرڤال 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:

$$p = \frac{a}{27b^2}p_r \qquad \textbf{الضغط الحقيقي} \qquad \textbf{(1-41)}$$

$$V_m = 3bV_r \qquad \textbf{الحجم الحقيقي} \qquad \textbf{(1-42)}$$

$$T = \frac{8a}{27Rb}V_r \qquad \textbf{درجة الحرارة الحقيقية} \qquad \textbf{(1-43)}$$

For critical point: -

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

$$a = 3p_cV_c^2 \quad (1\text{-}44)$$

$$b = \frac{1}{3}V_c \quad (1\text{-}45)$$

$$R = \frac{8p_cV_c}{3T_c} \quad (1\text{-}46)$$

$$Z_c = \frac{p_cV_c}{RT_c} = \frac{3}{8} \quad (1\text{-}47)$$

Example: *The pressure of Ar and CO_2 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 Ar and CO_2 are (p_c = 48 bar and 72.9 bar respectively) and (T_c = 200 K and 304.2 K respectively). Calculate the reduced pressure (P_r) and temperature (T_r) of Ar and CO_2?*

Solution:

The reduced pressure of Ar and CO_2 can be calculated from the following equation:

$$p_r = \frac{p}{p_c}$$

$$p_r = \frac{23\ \cancel{atm}}{48\ \cancel{atm}} = 0.48, \textit{also the same value for } CO_2 = 0.48$$

The reduced temperature of Ar and CO_2 can be calculated from the following equation:

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$T_r = \frac{200.0\ \cancel{K}}{150.7\ \cancel{K}} = 1.33, \textit{also the same for } CO_2 = 1.33$$

End of 3rd Lecture and Chapter One

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

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