

## Thermodynamics

المصادر الانكليزية المعتمدة لدراسة المادة:

1-P.W.Atkinus " physical chemistery" oxford landon 1980, 1990, 1998, 2004, 2014.

2-P.W.Atkinus " solution man ual for physical chemistery" oxford landon 2014.

3-F.Danial and R.A. Al berty "physical chemistery" Wily New Yourk (1967, 1990, 2001, 2012)

المصادر العربية:

١ - الكيمياء الحرارية لطلبة كلية التربية تأليف الدكتور عمار هاني الجبلي

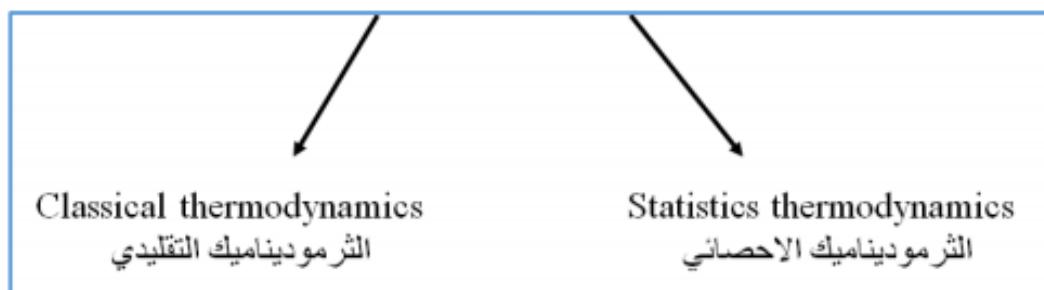
والدكتور نوري يوسف خليفة ١٩٨٨ .

٢ - الكيمياء الفيزيائية تأليف الدكتور فلاح حسن حسين ٢٠١٤ .

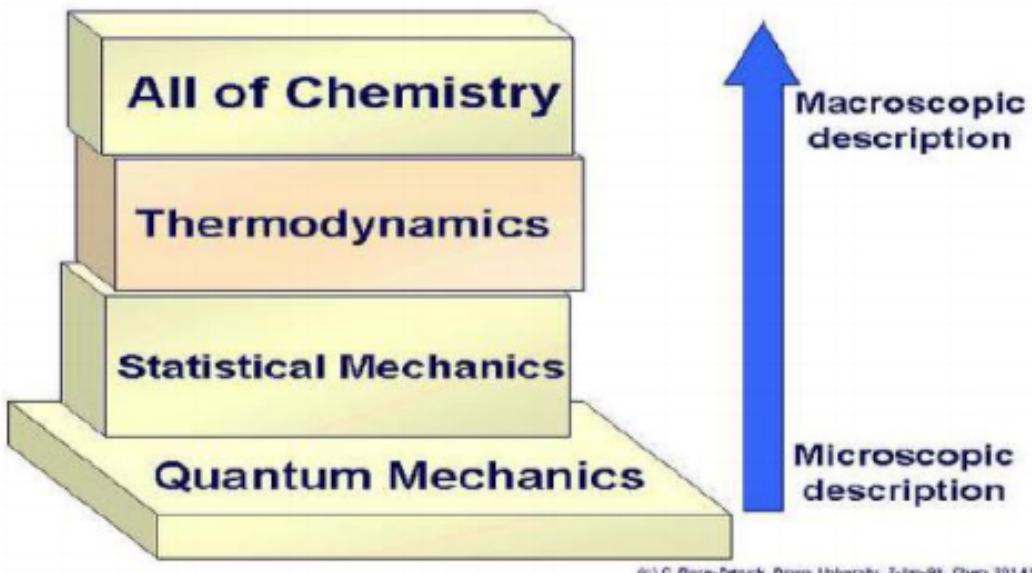
فرع من فروع الكيمياء الفيزيائية والذي يختص بدراسة التغيرات التي تحصل في الحرارة للمادة عند تعرضها لمختلف الظروف

Part of physical chemistry that deals with the change of heat that accrue for the materials during different circumstances

يتضمن هذا العلم فرعين رئисيين



الاختلاف بين الترموديناميك التقليدي والاحصائي يمكن توضيحة بالاتي :



ما يهمنا هنا كبداية تمهدية لفهم مبادئ الترموديناميك هو التفاعل الكيميائي

Chemical reaction some change in the nature or types of phases in a system

#### What are the **Microscopic** and **Macroscopic**

-The microscopic viewpoint is based on the concept of molecules.

"**Microscopic**" implies detail at the atomic or subatomic levels which cannot be seen directly (even with a microscope!).

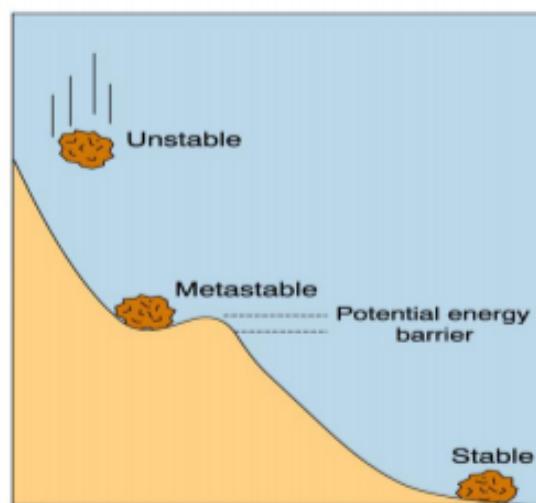
The macroscopic viewpoint studies large-scale properties of matter without explicit use of the molecule concept.

**Macroscopic** world is the one we can know by direct observations of physical properties such as mass, volume, etc.

بمعنى اخرى كل تفاعل كيميائى يحصل بسبب اعادة ترتيب للمستويات الطاقية للمواد المتفاعلة والناتجة . والمستويات الطاقية تقسم الى ثلث اقسام :

1. **Unstable:** falling or rolling
1. **Stable:** at rest in lowest energy state
1. **Metastable:** in low-energy perch

كما مبين في المخطط التوضيحي



ولأن التفاعل يمكن ان يحصل بثلاث حالات للمادة لذلك تقسم الى انواع ثلث حسب  
الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة :

١- تفاعلات الغازات    ٢- تفاعلات السوائل    ٣- تفاعلات الحالة الصلبة

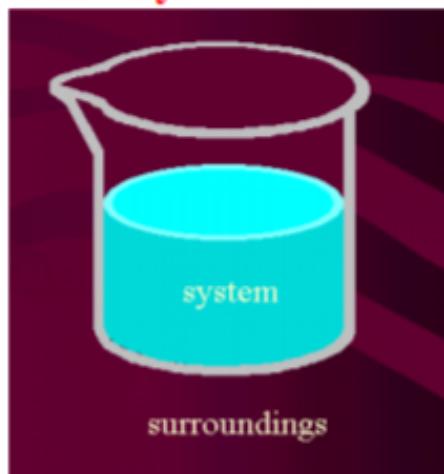
من اجل تسهيل دراسة هذه التفاعلات فانه يستخدم مصطلح **النظام system** للمكون المطلوب دراسته اما ما يحيط بالنظام المدروس فيسمى **surrounding**

**System is region where we focus our attention**

**Surrounding is the rest of the universe**

اما الذي يجمع النظام المطلوب دراسته ومحطيه فيدعى الكون **Universe**

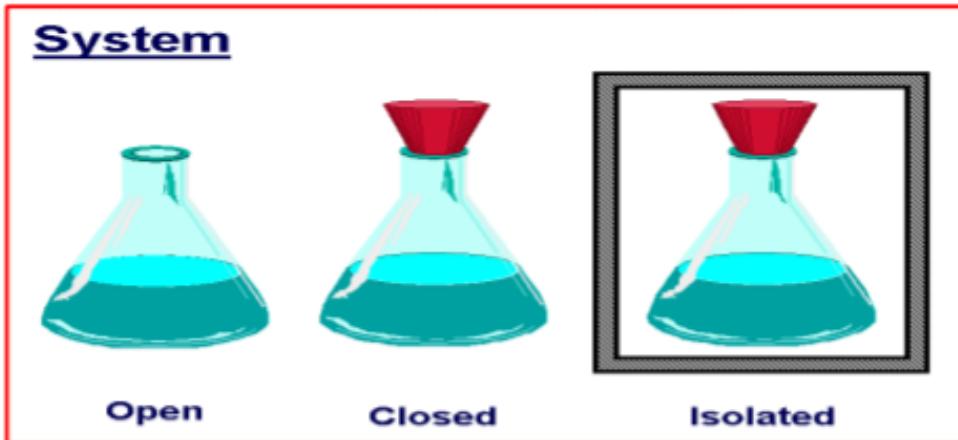
## Universe = System + Surrounding



أنواع الانظمة المدرستة:

في كل تفاعل او مكون مطلوب دراسة يوجد عاملين يحددان نوع النظام وهم الطاقة و المادة matter وبذلك تقسم الانظمة الى ثلاثة انواع : energy

- **An open system** is one to which you can add/remove matter (e.g. an open beaker to which we can add water). When you add matter- you also end up adding heat (which is contained in that matter).
- **A system** to which you cannot add matter is called **closed**. Though you cannot add/remove matter to a closed system, you can still add/remove heat (you can cool a closed water bottle in fridge).
- **A system** to which *neither matter nor heat* can be added / removed is **called isolated**. A closed vacuum ‘thermos’ flask can be considered as isolated.



ان الفرق بين هذه الانظمة يكمن في الاتي :

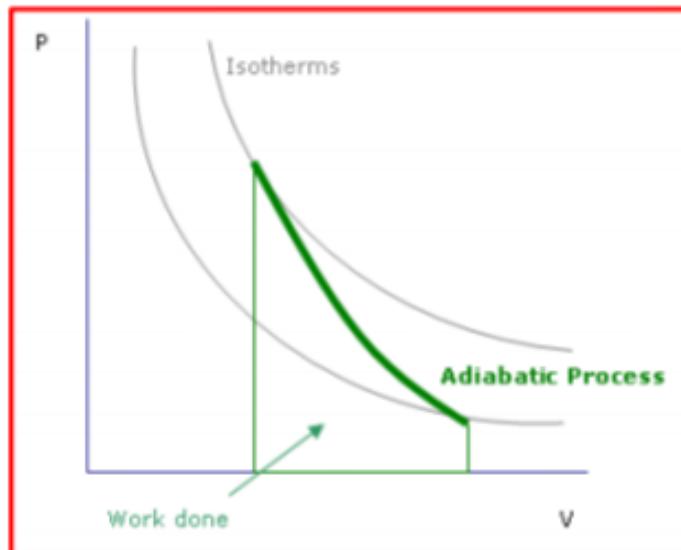
Open: work, heat, mass

Closed: work, heat , ~~mass~~

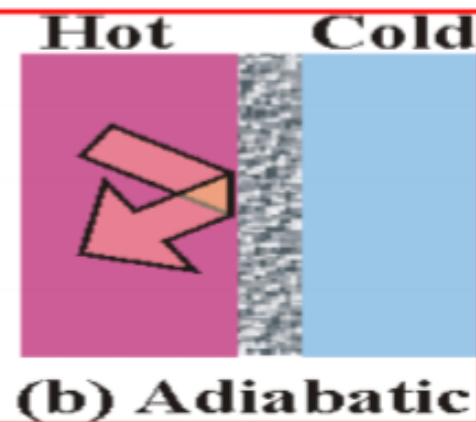
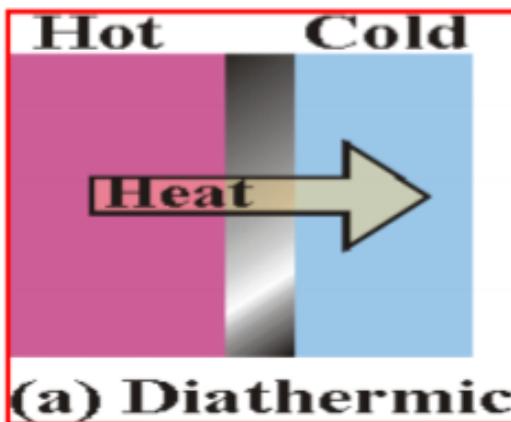
Isolated: ~~work, heat , mass~~

Adiabatic: ~~work, heat , mass~~

وكما مبين فان النظام المفتوح يسمح بتبادل الطاقة والمادة والشغل اما المغلق فلا يسمح بانتقال المادة بينما المعزول فالثلاث عناصر غير مسموح لها بالتغيير **هذا** نوع اخر يسمى الadiabatic او الترجمة العربية والتي تعنى الكضيم وفيه يحصل تغير بطيء وتدرجى للطاقة بحيث يبقى ثابت وكمابين في المخطط:



اما النظام الذي يسمح بنفاذ الحرارة فانه يسمى **Diathermic**



## Thermodynamics

### تصنيف الانظمة حسب العوامل المؤثرة:

العوامل المؤثرة على اي تفاعل تتضمن المتغيرات الآتية:

درجة الحرار (T) و الضغط (P) و الحجم (V) و كمية الحرارة (Q). وعلى هذا الاساس عند ثبوت اي من هذه العوامل ينبع التفاعل او المنظومة الى العامل الثابت و عليه

اذا كان الحجم ثابت يسمى ايزو كوري Isochoric

درجة الحرارة ثابتة يسمى Isothermic

الضغط ثابت يسمى isobaric

ثابت الحرارة adiabatic

### تصنيف الخصائص الفيزيائية

علم термодинамика يعتمد في دراسته على كل من  $P$ ,  $V$ ,  $n$ ,  $T$ ,  $Q$  فهي التي تحدد طبيعة التفاعل او العوامل المحفزة لزيادته او ازالته . قبل التوجه لدراسة هذه الخواص سنلتجاء الى دراسة اربع مصطلحات مهمة تزيد من فهم الخصائص الفيزيائية وهي على نوعين:

الاول يعتمد على حالة الخاصية وهو يقسم الى

1 - دوال الحالة state function

A state function is a property that has a unique value that depends only on the *present* state of a system, and does not depend on how the state was reached (does not depend on the history of the system).

Or

Depend only on the initial and final states of a system. They are independent of how the system gets from one state to another such as pressure, volume, temperature and Enthalpy.

1- ليست دوال حالة not state function

**Depend on the steps that done by system to reach for the final steps. They are dependent of how the system gets from one state to another.**

الثاني يعتمد على الطبيعة الفيزيائية للخاصية:  
وهو يقسم الى قسمين

### ١- الخواص المركزة Intensive properties

Its numerical value depends on its own character of the system, it has nothing to do with the quantity of system. T, P. All the molar quantities are classify as intensive properties.

### ٢- الخواص اللهمدة Extensive properties

Any properties that change with change the quantities we call it extensive such as volume and mass.

$m$	$\frac{1}{2}m$	$\frac{1}{2}m$	Extensive properties
$V$	$\frac{1}{2}V$	$\frac{1}{2}V$	
$T$	$T$	$T$	Intensive properties
$P$	$P$	$P$	
$\rho$	$\rho$	$\rho$	

من اجل الخوض في تفاصيل الخواص المذكورة سلفا سنبداء او لا بدراسة  
الحالة الغازية ومن ثم السائلة واخيرا الصلبة، وعلى هذا سنبداء باهم العلاقات  
الرياضية التي وضعت لدراسة الغازات

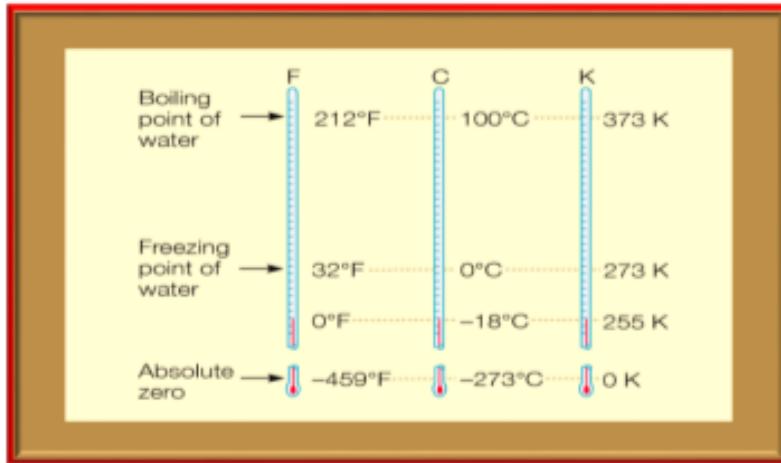
### قوانين الغاز المثالي

كل قوانين الغاز المثالي تعتمد على الضغط ودرجة الحرارة والحجم وكمية المادة  
المتمثل بعدد المولات ولهذا يجب التطرق الى اهم المعلومات التي تخص هذه  
الخصائص الفيزيائية قبل التطرق الى قوانين الغاز المثالي

درجة الحرارة temperature

مقياس لمقدار امتلاك المادة من الطاقة

A measure of the internal energy of an object



## الحجم volume

الوحدات المستخدمة لقياس الحجم كما مبين في الجدول

$1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3$	$1 \text{ L} = 1000 \text{ cm}^3$
$1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$	$1 \text{ L} = 1000 \text{ mL}$
$1 \text{ ML} = 1\,000\,000 \text{ L}$	
$1 \text{ L of Water weighs } 1 \text{ kg}$	

اما بالنسبة للوحدات المستخدمة لقياس الضغط

الوحدات المستخدمة للتعبير عن الضغط تعتمد على التعبير المستخدم لتعريفه وهو  
**force per unit area** القوة المسلطة على وحدة المساحة

$$\text{pressure} = \frac{\text{force}}{\text{area}}$$

When **newton (N)**: Unit of force

$$1 \text{ N} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2$$

---

**pascal (Pa): Unit of pressure**

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$$

<b>Unit</b>	<b>Definition</b>
standard atmosphere (atm)	$1 \text{ atm} = 101,325 \text{ Pa}$
mmHg	$1 \text{ mmHg} = 133.322 \text{ Pa}$
torr	$1 \text{ torr} = 133.322 \text{ Pa}$
bar	$1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$

## Thermodynamics

### Gas Laws

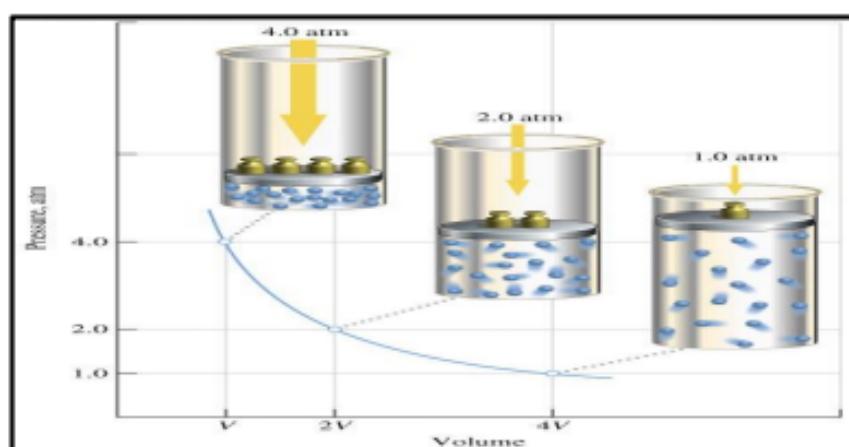
القوانين الرئيسية خمسة وهي :

#### Boyle's Law

١-قانون بويل

**Pressure and volume are inversely related at constant temperature.  $PV = K$**

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

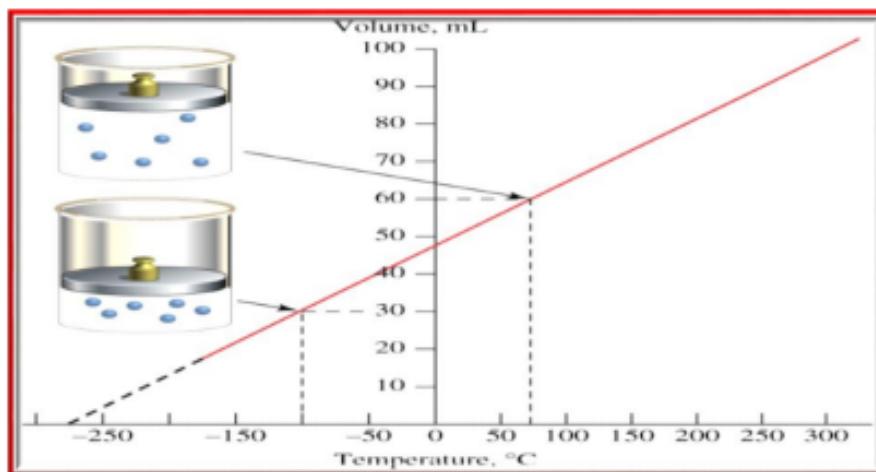


٢-قانون شارل Charles' Law

**Volume of a gas varies directly with the absolute temperature at constant pressure.**

$$V = KT$$

$$V_1 / T_1 = V_2 / T_2$$



### ٣-قانون افوكادروا Avogadro's Law

**At constant temperature and pressure, the volume of a gas is directly related to the number of moles.**

$$V = K n \quad V_1 / n_1 = V_2 / n_2$$

### ٤-قانون غي-لوساك Gay-Lussac Law

**At constant volume, pressure and absolute temperature are directly related.**

$$P = k T \quad P_1 / T_1 = P_2 / T_2$$

### ٥-قانون دالتون Dalton's Law

**The total pressure in a container is the sum of the pressure each gas would exert if it were alone in the container**

$$P_{\text{Total}} = P_1 + P_2 + P_3 + P_4 + P_5 \dots$$

من هذه العلاقات وجدت علاقة توحد كل ما ذكر سلفا بالقانون الموحد للغازات

$$PV = nRT$$

كل الرموز المذكورة في العلاقة شرحت سلفا عدا  $R$  وهو الثابت العام للغازات والذي يمكن حساب قيمته من المعادلة نفسها بعد تعويض المعلميات والتي يمكن ان تأخذ اشكال مختلفة لذلك هو الاخر يأخذ اشكال مختلفة وكما مبين في الجدول الاتي:

#### **جدول لقيم الثابت العام للغازات R وبوحدات مختلفة**

0.08206	$\text{L} \cdot \text{atm}/\text{K} \cdot \text{mol}$
62.36	$\text{L} \cdot \text{torr}/\text{K} \cdot \text{mol}$
0.08314	$\text{L} \cdot \text{bar}/\text{K} \cdot \text{mol}$
8.314	$\text{m}^3 \cdot \text{Pa}/\text{K} \cdot \text{mol}$
8.314	$\text{J}/\text{K} \cdot \text{mol}$
1.987	$\text{cal}/\text{K} \cdot \text{mol}$

## تطبيقات القانون الموحد للغازات

### Applications of the ideal gas equation

توجد مجموعة علاقات تستنبط من القانون الموحد للغازات وهي :

1- Relation to density ( $\rho$ )

$$\rho = P M / R T$$

2- Relation to molar mass (M)

$$M = \rho R T / P$$

3-Relation at different conditions

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

امثلة محلولة

1-How many molecules are there in 985 mL of nitrogen at 0.0° C and 1.00 x 10<sup>-6</sup> mm Hg?

Solution:

$$P = 1.00 \times 10^{-6} \text{ mm Hg} \quad T = 0.0^\circ \text{ C} + 273 = 273 \text{ K}$$

$$V = 985 \text{ mL} \quad R = 0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K}$$

$$PV = nRT \quad n = PV/RT$$

$$n = 1.00 \times 10^{-6} \text{ mm Hg} \times 1 \text{ atm}/760 \text{ mm Hg} \times 985 \text{ mL} \times 1 \text{ L}/103 \text{ mL}/(0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K} \times 273 \text{ K}) = 5.78 \times 10^{-11} \text{ moles N}_2$$

$$\text{nmolecules} = 5.78 \times 10^{-11} \text{ moles N}_2 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ N}_2 \text{ molecules}/1 \text{ mol N}_2$$

$$= 3.48 \times 10^{13} \text{ N}_2 \text{ molecules}$$

2-Calculate the mass of 15.0 L of NH<sub>3</sub> at 27° C and 900. mm Hg.

Solution:

$$P = 900. \text{ mm Hg} \quad T = 27^\circ \text{ C} + 273 = 300 \text{ K}$$

$$V = 15.0 \text{ L} \quad R = 0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K}$$

$$PV = nRT \quad n = PV/RT$$

$$n = 900. \text{ mm Hg} \times 1 \text{ atm}/760 \text{ mm Hg} \times 15.0 \text{ L}/(0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K} \times 300 \text{ K})$$

$$n = 0.721 \text{ moles NH}_3 \times 17.04 \text{ g NH}_3/\text{1 mol NH}_3 = 12.3 \text{ g NH}_3$$

3-An empty flask has a mass of 47.392 g and 47.816 g when filled with acetone vapor at 100.° C and 745 mm Hg. If the volume of the flask is 247.3 mL, what is the molar mass of the acetone?

Solution:

$$P = 745 \text{ mm Hg} \quad T = 100^\circ \text{ C} + 273 = 373 \text{ K}$$

$$V = 247.3 \text{ mL} \quad R = 0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K}$$

$$m_{\text{vapor}} = 47.392 \text{ g} - 47.816 \text{ g} = 0.424 \text{ g}$$

$$PV = nRT \quad n = m/MM \quad PV = mRT/MM \quad MM = mRT/PV$$

$$MM = 0.424 \text{ g} \times 0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K} \times 373 \text{ K} / (745 \text{ mm} \times 1 \text{ atm} / 760 \text{ mm})$$

mm

$$\times 247.3 \text{ mL} \times 1 \text{ L} / 103 \text{ mL} = 53.6 \text{ g/mol}$$

Homework:

1-Calculate the density in g/L of 478 mL of krypton at  $47^\circ \text{ C}$  and 671 mm Hg.

2) 6.3 mg of a boron hydride is contained in a flask of 385 mL at  $25.0^\circ \text{ C}$  and a pressure of 11 torr.

(a) Determine the molar mass of the hydride.

(b) Which of the following hydrides is contained in the flask, BH<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, or B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>?

3) A volume of 26.5 mL of nitrogen gas was collected in a tube at a temperature of  $17^\circ \text{ C}$  and a pressure of 737 mm Hg. The next day the volume of the nitrogen was 27.1 mL with the barometer

4) How many moles of CO<sub>2</sub>(g) is in a 5.6 L sample of CO<sub>2</sub> measured at STP and ATP?

ملاحظة: المعنى المقصود من

**STP = Standard Temperature and Pressure**

درجة الحرارة قياسية وهي الصفر المنوي (٢٧٣ مطلق) والضغط ١ جوا

**ATP = Ambient Temperature and Pressure**

بينما المقصود

هنا درجة حرارة المحيط القياسية ٢٥ منوي وهي (٢٩٨ مطلق) والضغط ١ جوا

## Thermodynamics

### الغاز المثالي والغاز الحقيقي

#### Real gas and Ideal gas

العلامة المميزة بين الغاز الحقيقي والغاز المثالي تتمثل بالسلوك الفيزيائي لكل منهما وهذا يجب الاشارة الى ان الغاز المثالي هو الغاز الذي تتطبق عليه كل العلاقات التي ذكرت سلفا من علاقة بويل وشارل وغي لوساك وافوكادروا ..... اما الغاز الحقيقي فهو الذي يشذ عن هذه العلاقات. من اجل تسلیط الضوء على هذه الخاصية يجب ان نعرج على فرضيات النظرية الحرکية للغازات وهي كما مبين في النقاط ادناه :

((ملحوظة يمكن الرجوع الى الشرح العربي في مصدر الكيمياء الفيزيائية للدكتور عمار هاني الجيلي و الدكتور نوري خليفة المشهداني الفصل الاول ص ٤٣ ))

1. A gas is composed of molecules that are extremely far from one another in comparison with their own dimensions. They can be considered as essentially shapeless, volumeless points, or small, hard spheres.

2. These gas molecules are in a state of constant random motion, which is interrupted only by collisions of the molecules with each other and with the walls of the container.

3. The molecules exert no forces on one another or on the container other than through the impact of collision. Furthermore, these collisions are elastic; that is, no energy is lost as friction during collision.

A. Seznt."gas laws and kinetic theory", 3<sup>rd</sup> chapter pp.110

من هذه النقاط الثلاث يتبيّن ان النقص في النظرية الحرکية يتمثل بعاملين هما الحجم و الضغط لذلك وجد فالز العلاقة المصححة لقانون العام للغازات والتي سمّت بمعادلة فالنر فالز نسبة الى واضعها:

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

Intermolecular attraction creates “internal” pressure

Accounts for volume occupied by molecules themselves

المعادلة تبين السلوك الحقيقي للغاز وهو بذلك يمثل القانون الموحد للغاز الحقيقي . يمكن ان يقترب سلوك الغاز الحقيقي من المثالي عندما يكون الحجم الذي يحتله الغاز الحقيقي كبير جدا حيث رياضيا يهمل الحد الثاني لصغر قيمة من الحجم وكذلك القيمة المحسوبة مع الضغط. هنا يجب الاشارة الى ان a و b تحسب عمليا . من جهة اخرى هنالك من يعبر عن معادلة فاندر فالز بانها سلوك الغاز المثالي بوجود قوى التاثير بين جزيئاته

**Van Der Waals gas = Ideal gas + Interaction**

**V-nb = Excluded Volume**

$$\frac{an^2}{V^2} = \text{Molecular Attractions}$$

**Problems:**

At 2000C a pressure of 42.4 bar of pressure is required to reduce the molar volume of NH<sub>3</sub> to 0.85 L. What pressure would have been calculated on the basis of (a)ideal-gas behavior and (b)van der Waal's equation with a = 4.25 bar L<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>, b = 0.0374 L mol<sup>-1</sup>, R = 0.0831 L bar K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>.

**Solution:**

a- From ideal-gas law equation:

$$\begin{aligned} PV &= nRT & P &= nRT / V \\ &= (1 \text{ mol}) (0.0831 \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (473 \text{ K}) / (0.851 \text{ L}) \end{aligned}$$

$$= 46.2 \text{ bar}$$

b- While for Van der Waal's equation:

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

$$\begin{aligned} P &= [nRT / (V - nb)] - [an^2 / V^2] \\ &= [(1.0 \text{ mol}) (0.0831 \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (473 \text{ K}) / (0.851 \text{ L}) - (1.0 \text{ mol}) \\ &\quad (0.0374 \text{ L mol}^{-1})] - [(4.25 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-1}) (1.0 \text{ mol})^2 / (0.851 \text{ L})^2] \\ &= 42.4 \text{ bar} \end{aligned}$$

من هذا المثال وغيرها يمكن ان يعزى الاختلاف في الحجم المقاس الى الاسباب الآتية

1-The actual volume free to move in is less because of particle size.

2-More molecules will have more effect.

3-Corrected volume  $V' = V - nb$

4-“b” is a constant that differs for each gas.

بينما التغير في الضغط يمكن ان يعزى الى الاسباب الآتية:

1. Because the molecules are attracted to each other, the pressure on the container will be less than ideal.
2. Pressure depends on the number of molecules per liter.
3. Since two molecules interact, the effect must be squared.

وبذلك يكون الضغط المقاس في الواقع او الملاحظ يمكن ان يعبر عنه بالعلاقة

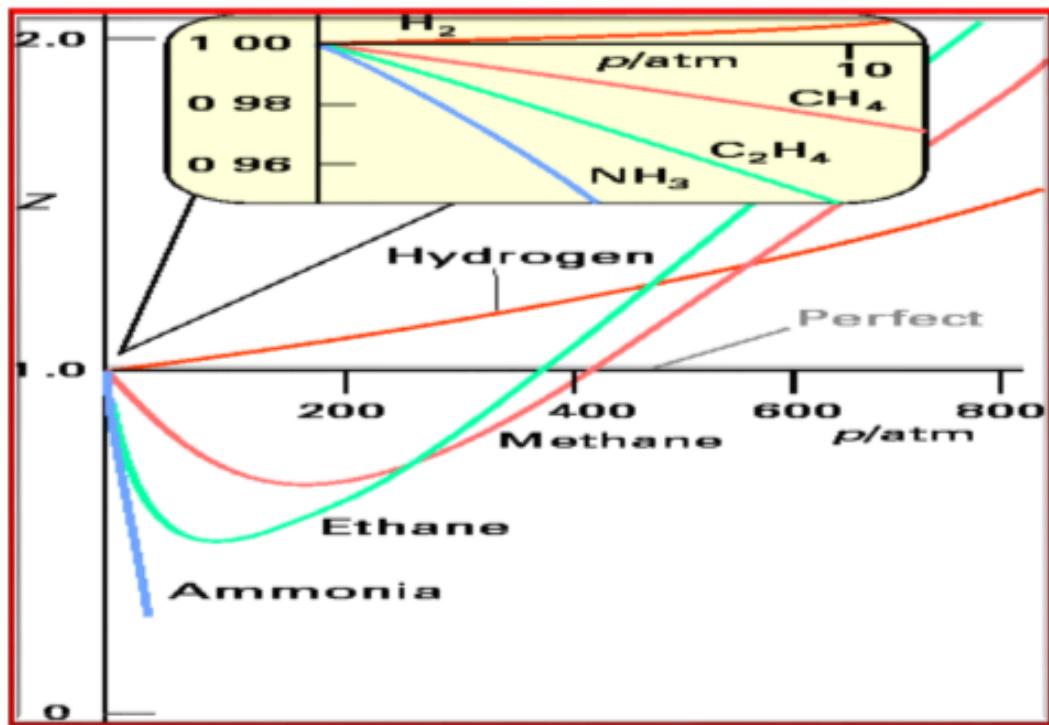
$$P_{\text{corrected}} = P - a \left( \frac{n}{V} \right)^2$$

### معامل الانضغاطية Compressible Factor

معامل الانضغاطية هو مقياس لمدى اقتراب الغاز الحقيقي في سلوكه من الغاز المثالي. يرمز لهذا العامل بالرمز  $Z$  والذي يعبر عنه رياضياً بالعلاقة الآتية:

$$Z = PV/RT$$

حيث ان  $Z$  تأخذ القيمة 1 في السلوك المثالي للغاز وفي حالة الشذوذ فان قيمتها تصبح اكبر من 1 او اصغر من 1. الرسم الاكثر شيوعاً للتعبير عن هذا السلوك هو المبين في المخطط الآتي لغاز

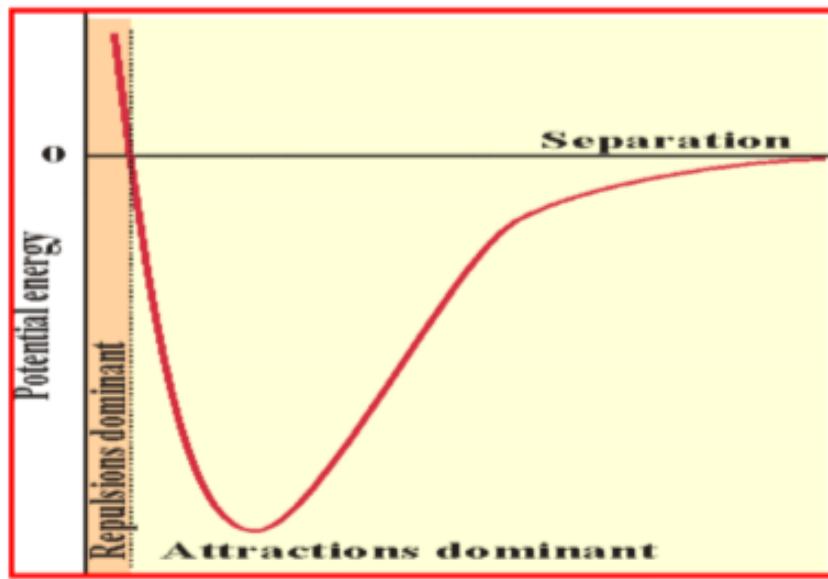


كما يمكن ملاحظة النقاط الآتية لمعامل الانضباطية :

1. at zero pressure  $Z = 1$
2. for an ideal gas  $Z = 1$  always
3. real gas, high pressure: high  $Z$
4. at the Boyle temperature:  $Z$  starts horizontally
5. below the Boyle temperature:  $Z$  starts below 1
6. above the Boyle temperature:  $Z$  is always above 1

الشكل المرسوم بين معامل الانضباطية و الضغط المبين اعلاه يشير الى نتائجتين مهمتين وهما :

- curvature downwards: attracting forces between the molecules
- going up: repelling forces / own volume of the molecules



هناك درجة حرارة معينة يسلك فيها الغاز الحقيقي سلوكاً مثالياً تعرف هذه الدرجة بدرجة حرارة بويل

Boyle temperature: Z starts horizontally at this temperature

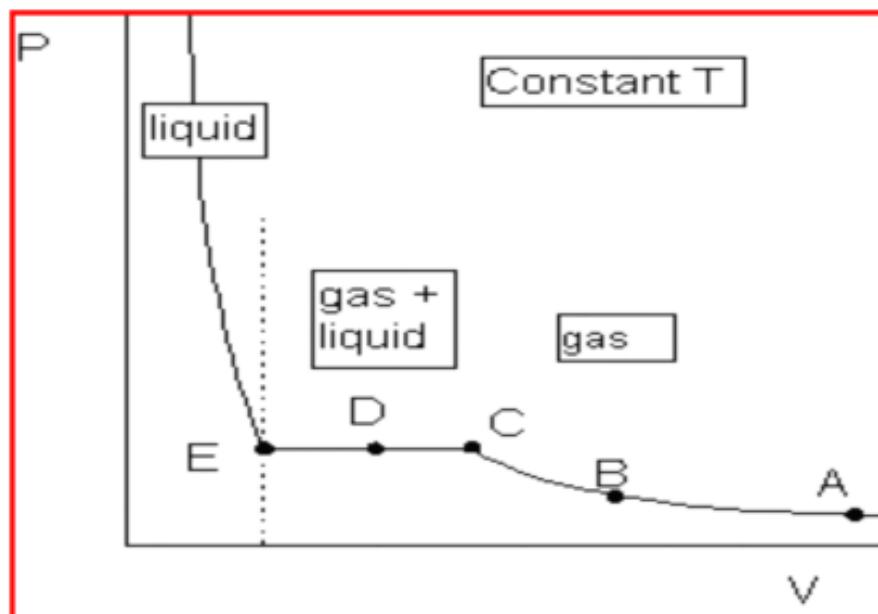
**significance:** at the Boyle temperature the real gases behave (almost) like the ideal gases if the pressure is not very high (e.g.  $p < 30$  bar) Boyle temperature for N<sub>2</sub> : 54,05 °C (air behaves like an ideal gas at 298K)

$$T_B = a / R \cdot b$$

## Thermodynamics

### Isotherms of ideal gases

مخططات بيانية تستخدم لتمثيل مختلف العلاقات الفيزيائية عند ثبوت درجة الحرارة ، حيث يمكن على سبيل المثال رسم العلاقة بين الضغط والحجم وكما مبين في المخطط أدناه والذي يبين تغير حالة المادة مع تغير الضغط من خلال تغير حجمها عند ثبوت درجة الحرارة.



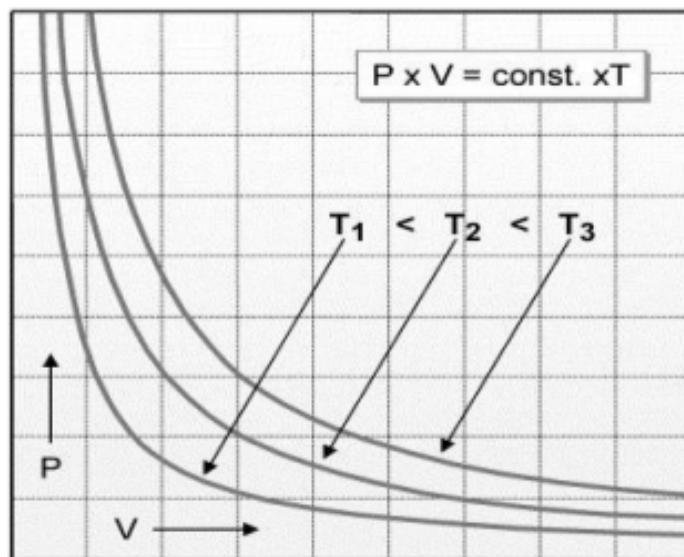
Isotherms of gases:  $p(V)$  curve at constant temperature

المخطط البياني او الايزوثيرم يبين العلاقة بين الضغط والحجم والذي اخذ عن مديات مختلفة من درجات الحرارة. يمكن ملاحظة الانسيابية في التغير بالنسبة للغاز المثالي والذي يختلف بشكل يمكن مقارنته مع الغاز الحقيقي.

**An isothermal process is a change of a system in which the temperature remains constant:  $\Delta T = 0$ .**

**A hypothetical gas whose molecules exhibit no interaction and undergo elastic collision with each other and with the walls of the container**

Source: Boundless. "Isotherms." *Boundless Physics*. Boundless, 26 May. 2016. Retrieved 30 Jul. 2016 from <https://www.boundless.com/physics/textbooks/boundless-physics-textbook/temperature-and-kinetic-theory-12/ideal-gas-law-104/isotherms-375-6313/>

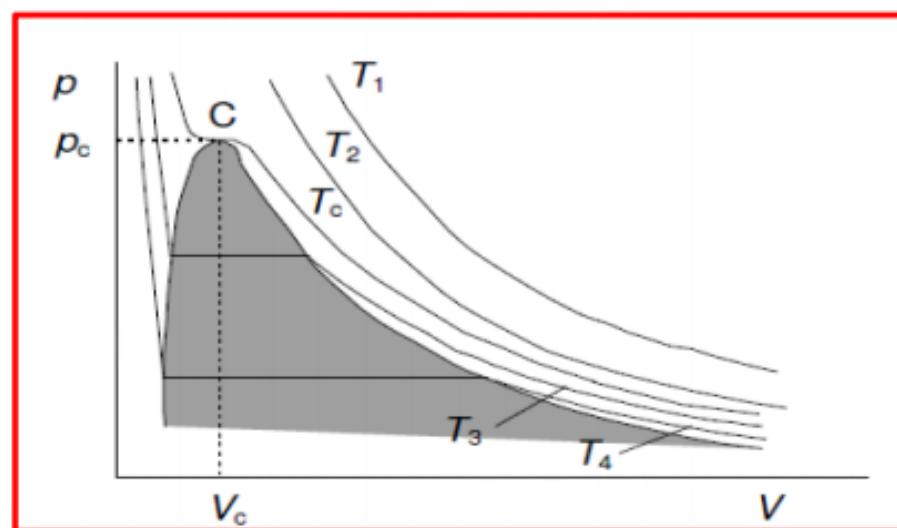


Lower temperature: the isotherm is getting closer to the axes, but keeping the hyperbolic shape (since  $P \cdot V = \text{constant}$  always)

Source: Boundless. "Isotherms." *Boundless Physics*. Boundless, 26 May. 2016. Retrieved 30 Jul. 2016 from <https://www.boundless.com/physics/textbooks/boundless-physics-textbook/temperature-and-kinetic-theory-12/ideal-gas-law-104/isotherms-375-6313/>

### Isotherms of real gases

ايزو ثيرم للغاز الحقيقي يبين اختلافا مميزا في السلوك بالمقارنة مع الغاز المثالي حيث يمكن ملاحظة التغير الحاصل في الانحراف والناتج من قوى التداخل في التجاذب والتنافر بين جزيئات الغاز. كما يمكن ان نلاحظ من الشكل ان السلوك يقترب من المثالية عند درجات الحرارية المرتفعة وهذا مالوحظ من اختفاء او الاضمحلال التدريجي للقمة المبينة في الرسم ادناه.



high temperature: nearly hyperbolic (nearly ideal gas)  
lower temperature: distorted hyperbolic function

من الشكل المبين اعلاة يمكن ان نلاحظ وجود منطقة مؤشر عليها بالرمز  
 $C = \text{critical}$

والتي تعني النقطة الحرجة وفيها لا يمكن اسالة الغاز عند هذه النقطة مهما زاد الضغط المسلط على النظام. لهذه النقطة خصوصية حيث ان لكل غاز له نقطة حرجة عند درجة حرارة وضغط وحجم والتي يمكن ان تحسب وكما مبين في العلاقات المبينة.

**Significance of the critical temperature:** if the temperature is higher,  
 The gas cannot be liquefied by compression

$$\boxed{\begin{aligned} V_j^c &= 3 \cdot b \\ p^c &= a / 27 \cdot b^2 \\ T^c &= 8 \cdot a / 27 \cdot R \cdot b \end{aligned}}$$

**Critical isotherm:** a point having horizontal tangent appears (critical point)

**Critical temperature:** temperature of the critical isotherm

**Critical pressure:** pressure belonging to the critical point

**Critical molar volume:** molar volume belonging to of the critical point

## Kinetic energy and temperature

النظرية الحركية تبين ان العلاقة بين درجة الحرارة والطاقة الحركية هي علاقة طردية .  
 Average kinetic energy of the gas molecules depends on the average mass and velocity.

$$KE_{\text{avg}} = \frac{1}{2} N_A m \bar{u}^2$$

$$KE = PV = n RT$$

$$\text{IN THE SAME TIME } PV = \frac{1}{3} M u^2$$

For that

$$KE_{\text{avg}} = \frac{1}{2} N_A m u^2$$

$N_A$  is Avogadro's number.

$$KE_{\text{avg}} = (3/2) RT$$

$$R \text{ gas constant} = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K.}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$$

$N_A \cdot \text{mass} = \text{molar mass in kg/mol}$

Simplifying the equation relating temperature and kinetic energy gives

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$$

من هذا نجد عد مصطلحات للتعبير عن حركة الجزيئات او الذرات في النظام وهي كما مبين:

1-Root Mean Square Speed ( $v_{\text{rms}}$ ) and the average of Root Mean Square Speed  $\sqrt{\overline{u^2}}$

$$\sqrt{\overline{u^2}} = u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{N_A m}}$$

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

2-Most Probable Speed  $v_{\text{mp}}$

$$v_{\text{mp}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = 1.41 \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

3-Graham's Law of Effusion

For two different gases at the same T, the ratio of their rates of effusion is given by the following equation:

$$\frac{\text{rate}_A}{\text{rate}_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

### **Important note:**

1-If  $n$  is the number of moles contained in a sample of any substance,  $N$  is the number of

molecules,  $M_{\text{sam}}$  is the mass of the sample,  $m$  is the molecular mass, and  $M$  is the molar mass, then

$$n = \frac{N}{N_A}, \quad M = mN_A, \quad n = \frac{M_{\text{sam}}}{M} = \frac{M_{\text{sam}}}{mN_A}.$$

2-from law of gas  $PV=n RT$  we can remember that:

$$pV = NkT \quad (\text{ideal gas law}).$$

Here,  $k$  is the **Boltzmann constant**, and  $N$  the number of molecules.

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}.$$

3-the relation between the three types of speeds:

$$v_P = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad (\text{most probable speed}) = 1.41 \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

$$v_{\text{avg}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 1.59 \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (\text{rms speed}), = 1.73 \sqrt{\frac{kT}{m}}$$