

Chapter- 2

Gaseous State

गैसीय अवस्था

Q. 1. Comment on the statement mean free path depends on collision frequency and molecular diameter." 2002,2014,2015
 इस कथन पर टिप्पणी करिये औसत मुक्त पाथ निर्भर करता है टक्कर आवृत्ति और आणविक व्यास पर।

or

Write short note on collision frequency.

[2010, 2011]

Solution :

Mean free path is one of the important quantity in kinetic theory of gases. It is denoted by λ . It is defined as the mean distance travelled by a gas molecule between two successive collision.

$$\lambda = \frac{KT}{\sqrt{2}\pi d^2 P}$$

It has been seen that

$$\lambda \propto \frac{1}{P}$$

Mean free path inversely proportional to pressure. If pressure will be increase the λ will be very small. At one atm pressure value of λ is very little. In good vacuum where pressure is of the order 10^{-3} atm, a simple calculation show that λ is very small.

The mean free path related to collision diameter by following relation

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi\sigma^2}$$

n = no. of molecules per cm^3

σ = collision diameter

Mean free path depend upon collision frequency and collision diameter.

औसत मुक्त पाथ गैसों के अणुगति सिद्धान्त की एक महत्वपूर्ण राशी है। इसे λ से प्रदर्शित करते हैं। दो लगातार टक्करों में तय की गई औसत दूरी को औसत मुक्त पाथ कहते हैं।

$$\lambda = \frac{KT}{\sqrt{2}\pi d^2 P}$$

यह देखा गया है कि

$$\lambda \propto \frac{1}{P}$$

औसत मुक्त पाथ दाब के व्युत्क्रमानुपाती होता है। दाब बढ़ाने पर λ का मान घटता है। एक वायुमण्डल दाब पर λ का मान बहुत कम होता है। अच्छे निर्वात में जहाँ दाब 10^{-3} के करीब हो λ का मान बहुत कम पाया गया।

औसत मुक्त पाथ टक्कर व्यास से निम्न प्रकार से सम्बन्धित है।

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2n\pi\sigma^2}}$$

n = प्रति समी³ अणुओं की सं०

σ = टक्कर व्यास

औसत मुक्त पाथ टक्कर आवृत्ति और टक्कर व्यास पर निर्भर करता है।

Q. 2(i). Write Vander Wall's equation and derive expression relating critical constant with Vander Wall's constants .

वान्डर वाल्स समीकरण लिखिए तथा क्रांतिक स्थिरांकों के साथ वान्डर वाल स्थिरांकों को व्युत्पन्न कीजिए। [2002, 04, 05,06,10,13,16,17]

Solution: Vander Wall's equation is—

वान्डर वाल्स समीकरण है—

$$P + \frac{a}{v^2}(v - b) = RT \quad \dots\dots\dots(i)$$

$$Pv + \frac{a}{v} - Pb - \frac{b^2}{v^2} - RT = 0 \quad \dots\dots\dots(ii)$$

Multiplying by v^2 of equation (ii)

समी० (ii) को v^2 से गुणा करने पर

$$Pv^3 + av - bPv^2 - ab - RTv^2 = 0 \quad \dots\dots\dots(iii)$$

eq. (3) dividing by P

समी० (3) को P से भाग देने पर

$$v^3 - \frac{v}{P} - bv^2 - \frac{b}{P} - \frac{RTv^2}{P} = 0$$

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)v^2 + \frac{v}{P} - \frac{b}{P} = 0 \quad \dots\dots\dots(iv)$$

All the three roots are same at critical temperature, So—

सभी तीनों कट क्रांतिक ताप पर समान होते हैं, अतः

$$v = v_c$$

$$v - v_c = 0$$

$$(v - v_c)^3 = 0$$

Expanding eq. and writing decreasing power of v this become

$$v^3 - 3v^2v_c - 3Vc^2v - vc^3 = 0 \quad (v)$$

Vander waal equation of states at critical temperatue and critical pressure.

क्रांतिक ताप और दाब पर वान्डर वाल समी०

$$v^3 - \left(b + \frac{RTc}{Pc} \right) v^2 + \frac{v}{Pc} - \frac{b}{Pc} = 0 \quad \text{(vi)}$$

Both eq. (v) and (vi) are cubic equation with variable v. comparing difference of various power, we get. समी० (v) और (vi) क्यूबिक समी० हैं। दोनों का तुलना करने पर

$$-3Vc = - \left(b + \frac{RTc}{Pc} \right) \quad \text{.....(vii)}$$

$$3Vc = b + \frac{RTc}{Pc}$$

and

$$3vc^2 = \frac{b}{Pc} \quad \text{.....(viii)}$$

$$Vc^3 = \frac{b}{Pc} \quad \text{.....(ix)}$$

Dividing eq. (ix) by eq. (viii)

$$\frac{vc^3}{3vc^2} = \frac{b}{Pc} \times \frac{Pc}{b}$$

$$Vc = 3b$$

Substituting the value of Vc in eq. (ix)

समी० (ix) को Vc से भाग देने पर

$$(3b)^3 = \frac{b}{Pc}$$

$$Pc = \frac{b}{27b^2}$$

Substituting the value of Vc in eq.(vii)

समी० (vii) को Vc का मान रखने पर

$$3 \times 3b = b + RTc$$

$$8b = \frac{RTc}{Pc}$$

$$\text{then (तब) } Tc = \frac{b \times Pc}{R}$$

$$Tc = \frac{b}{27bR} \quad \text{.....(x)}$$

Q. 2(ii). Write note on virial equation of state.
विरियल अवस्था समी० पर टिप्पणी लिखिये।

Solution:

Virial eq. of state may be expressed as. विरियल अवस्था समी० को इस तरह दिखाया जा सकता है।

$$\frac{PV}{nRT} = 1 + \frac{n}{v} B(T) + \frac{n^2}{v^2} C(T) + \frac{n^3}{v^3} D(T) \dots\dots\dots(1)$$

The co-efficient $B(T)$, $C(T)$ and $D(T)$ are called second, third and fourth virial co-efficient respectively. The co-efficient are function of temperature. The above equation may be written as.

गुणांक $B(T)$, $C(T)$ और $D(T)$ और को द्वितीय तृतीय तथा चतुर्थ विरियल गुणांक कहते हैं। गुणांक ताप के फलन होते हैं। उपरोक्त समी० को निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है।

$$\frac{Pv}{nRT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots\dots\dots(2)$$

B' , C' and D' etc. are also called virial co-efficient. For a ideal gas, the virial co-efficient, are all zero except first which is unity. The magnitude of virial co-efficient depends upon the nature of forces between molecules.

The virial co-efficient can be expressed in term of Vander Waal's constant by arranging Vander Waal's equation as.

B' , C' तथा D' इत्यादि को विरियल गुणांक कहते हैं। आदर्श गैस के लिए प्रथम गुणांक छोड़कर सभी शून्य होते हैं। प्रथम गुणांक एकांक होता है। विरियल गुणांक का मान अणुओं के बीच लगने वाले बल पर निर्भर करता है।

विरियल गुणांक को वान्डर वाल स्थिरांक के रूप में लिख सकते हैं।

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \dots\dots\dots(3)$$

$$Pv = \frac{RT}{v-b} v - \frac{a}{v} \dots\dots\dots(4)$$

$$\frac{PV}{RT} = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RTv} = \left(1 - \frac{b}{v}\right) - 1 - \frac{a}{RTv} \dots\dots\dots(5)$$

$$= 1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \frac{b^3}{v^3} - \frac{a}{RTv}$$

$$= 1 + \frac{1}{v} \left(b - \frac{a}{RT} \right) + \frac{b^2}{v^2} + \frac{b^3}{v^3}$$

On comparing with eq. (2) for $n = 1$

$$\text{We get } B(T) = b - \frac{a}{RT}$$

$$C(T) = b^2$$

$$D(T) = b^3 \text{ etc.}$$

समी० (2) के साथ तुलना करने पर, $n = 1$ के लिए

$$B(T) = b - \frac{a}{RT}$$

$$C(T) = b^2$$

$$D(T) = b^3$$

The corresponding co-efficient in eq. (1) not (2) are related as.
कारेस्पॉन्डिंग गुणांक इस प्रकार सम्बन्धित है।

$$B' = \frac{C(T)}{RT} \text{ और } C' = \frac{C(T) - 2(T)}{RT^2}$$

- Q. 3(i). If P_c and b of a vander waal's gas are 150 atm and $5.000 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ respectively calculate its critical temperature.
यदि एक वान्डर वाल्स गैस के P_c एवं b के मान क्रमशः 150 atm एवं $5.10 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ हो तो इसके क्रान्तिक ताप की गणना कीजिए। [2003]

Solution:

$$P_c = 150 \text{ atm}$$

$$b = 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$T_c = ?$$

$$T_c = \frac{10^{-2} \times 150}{.314 \times 10^{-2}} = \frac{1200 \times 10^{-2}}{.314 \times 10^{-2}}$$

$$= \frac{1200}{.314} = 144.34 \text{ K}$$

- Q. 4. Describe the law of corresponding state..

संगत अवस्था नियम का वर्णन करें।

[2003, 05, 11, 14, 16]

or

Deduce the reduce equation of state and state its applicability?

समानित अवस्था समीकरण को व्युत्पन्न कीजिए तथा इसकी अनुप्रयोज्यता बताइये।

$$\left(\frac{\pi}{3} + \frac{1}{\phi^2} \right) (3\phi - 1) = \frac{8}{3} \theta$$

Solution:

Vander waal's introduce critical terms in its equation such that—

वान्डर वाल ने अपने समीकरण में कार्तिक टर्म स्थापित किये—

$$P = \pi P_c$$

$$T = \theta T_c$$

$$V = \phi V_c$$

Where जहाँ

π = Reduced pressure घटा हुआ दाब

θ = Reduced temperature घटा हुआ ताप

ϕ = Reduced volume घटा हुआ आयतन

Vander waal equation for one mol gas.

एक मोल गैस के लिए वान्डर वाल समी०—

$$P + \frac{a}{V^2} (V - b) = RT$$

Substituting the value

मान प्रतिस्थापित करने पर

$$P = \pi P_c, V = \phi V_c, T = \theta T_c$$

$$\left(\pi P_c \frac{a}{\phi^2 V_c^2} \right) (\phi V_c - b) = R \theta T_c$$

$$\text{We know that } V_c = 3b, P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$T_c = \frac{a}{27Rb}$$

$$\left(\frac{\pi}{27b^2} \right) \frac{a}{\phi^2 9b^2} (3\phi b - b) = \frac{R\theta}{27Rb}$$

$$\frac{a}{9b^2} \left(\frac{\pi}{3} + \frac{1}{\phi} \right) b (3\phi - 1) = \frac{\theta}{27b}$$

$$\frac{\pi}{3} + \frac{1}{\phi^2} (3\phi - 1) = \frac{\theta}{27b} \times \frac{9b}{a}$$

$$\left(\frac{\pi}{3} + \frac{1}{\phi^2} \right) (3\phi - 1) = \frac{\theta}{3}$$

This equation is known as reduced equation of state.

इस समी० को हम रिडीयुस्ड समीकरण कहते हैं।

This equation does not contain any constant. Thus it is equally applicable both to gases as well as liquid.

If two or more substances have the same value two reduced variable the third one will also be the same. Thus, if two substance have the same reduced volume and reduced temperature they must have the same reduced pressure. This statement is called principle of corresponding state. Two or more substance is called in the corresponding state if their reduced variable are same.

If a substance obey principle of corresponding states, the value of the critical ratio

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{T_c} = \text{Constant}$$

For halogen $Z_c = 0.29$

इस समी० में कोई स्थिरांक नहीं है। इसलिए यह गैस तथा द्रव दोनों के लिए उपयोगी है।

यदि दो या दो से अधिक पदार्थों के दो अपचयित चर समान हो तो तीसरा अपचयित चर भी समान होगा। अतः दो पदार्थों के समान अपचयित आयतन तथा अपचयित तापमान हो तो उसका अपचयित दाब भी समान होगा। इसी कथन को संगत अवस्था नियम कहते हैं। दो या दो से अधिक पदार्थों को संगत अवस्था में कहते हैं यदि उनका अपचयित संगत अवस्था समान हो।

यदि पदार्थ संगत अवस्था नियम का पालन करता है तो क्रान्तिक भान का अनुपात नियत होगा।

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} = \text{नियत।}$$

Q. 4 (ii). Explain V_{rms} , average velocity (\bar{V}) and most probable velocity (V_{mp}). Write the ratio of V_{rms} , V_{mp} and \bar{V} .

वर्ग माध्य मूल, औसत सम्भावतात्मक वेगों को समझाइए। निम्नलिखित के बीच अनुपात लिखिए। (i) वर्ग-माध्य-मूल वेग तथा सम्भावतात्मक वेग (ii) औसत वेग एवं सम्भावतात्मक वेग। [2003,2008,2013,17]

or

Write short notes on -

Average, root mean square and most probable velocity. [2006]

औसत, वर्ग माध्य मूल एवं सम्भावतात्मक वेग पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए।

Solution:

We know that gas molecule move continuously in all possible direction. During their movement they collide with one another. Due to such collision velocity of individual molecule are changing continuously. Although, the overall rms velocity remains constant. It means there is a distribution of velocity among gas molecule and this distribution is given by James clark Maxwell known as Maxwell Boltzman distribution law.

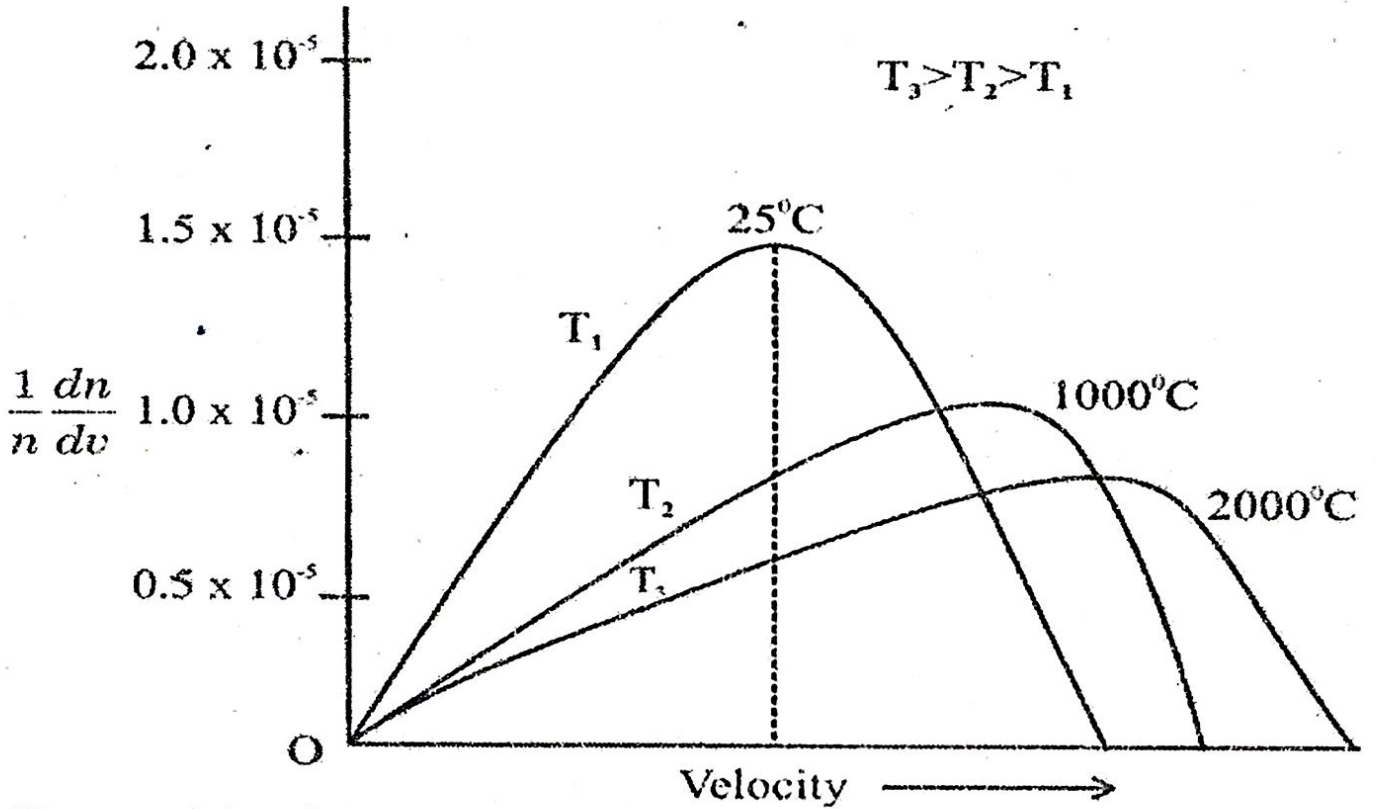
According to this law the total no. of molecule present having velocity between V and $N + dv$ is given by.

हम जानते हैं गैस अणु सभी सम्भावित दिशाओं में लगातार घूमते रहते हैं। घूमने के दौरान वे एक दुसरे से टकराते रहते हैं। इस तरह के टक्कर से अणुओं की गति लगातार बदलती रहती है। हालाँकि कुल वर्ग माध्य मूल वेग समान रहती है। अतः गैस अणुओं के गति बदलती रहती है। इसे मैक्सवेल (Maxwell)-बोल्टजमान वितरण नियम कहते हैं।

इसके अनुसार सभी उपस्थित अणुओं की गति V तथा $V + dv$ के बीच में होती है।

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dv} = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi R} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2RT}} v^2 dv$$

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dv} = \text{fraction of molecule}$$



The graph has following significance

- (1) There is a only small fraction of molecule for which velocity either very low or very high.
- (2) There is a certain velocity for which fraction of molecule is maximum this is known as most probable velocity.

$$V_{mp} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

(3) Effect of temperature as follows—

(a) With rise in temperature the curve becomes less picked and wider. This show that the velocity is broader now.

(b) With the rise in temperature the numerical value of most probable velocity rise.

ग्राफ का निम्न महत्व है—

- (1) बहुत कम अणु है जनिक गति या तो बहुत अधिक है या बहुत कम।
- (2) जिस वेग पे अधिकतर अणु पाये जाते हैं उसे सम्भावितक वेग कहते हैं।

$$V_{mp} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

(3) ताप का प्रभाव निम्न प्रकार है—जिनकी

(क) तापमान बढ़ने के साथ ग्राफ का शिखर घटता जाता है तथा चौड़ा हो जाता है। यह दिखा रहा कि वेग बढ़ता जा रहा है।

(ख) तापमान बढ़ने पर सम्भावितक वेग का आंकिक मान बढ़ता है।

Root mean squar velocity (वर्ग-माध्य मूल वेग) $V_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

Average velocity (औसत वेग) $(V) = \sqrt{\frac{RT}{\pi M}}$

Most probable velocity (सम्भवात्मक वेग) $V_{mp} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$

$V_{mp} \therefore V : V_{rms} = 1 : 1.13 : 1.22$

Q. 5(i). What is Ideal model of gas?
गैस का आदर्श प्रतिरूप क्या है?

[2004]

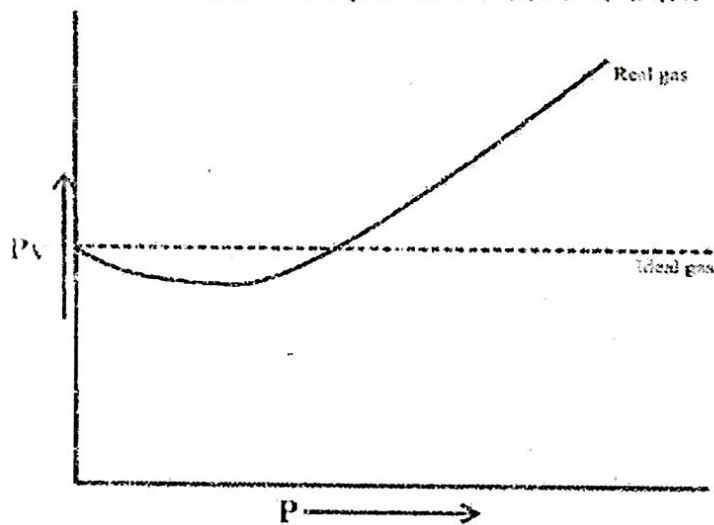
Solution

Ideal gas obey Boyle's law & Avogadro law. It give linear line when a graph put between PV and P for ideal gas.

Ideal gas obey gas equation i.e. $PV = nRT$ at very low pressure all gases show deviation from ideal behaviour.

आदर्श गैस वायल, चार्ल्स एवागाड्रो के नियम का पालन करती है। ये PV और P के ग्राफ सरल रेखा देती है।

आदर्श गैस निम्न दाब तथा उच्च ताप पर गैस समीकरण का पालन करती है। लगभग सभी गैसों जैसे आदर्श व्यवहार से विचलन प्रदर्शित करती है।



Q. 7. Derive the ideal gas equation from $Pv = \frac{1}{3} mnv^2$

$Pv = \frac{1}{3} mnv^2$ से आदर्श गैस समीकरण व्युत्पन्न कीजिए। [2005,15]

or

Write the postulate of kinetic theory of gases. [2011]
गैसों के अणु गति की परिकल्पना क्या है?

Solution:-

Kinetic theory of gases

The specific application of molecular hypothesis to phenomenon in gaseous system is known as kinetic theory of gases. The main postulate of this theory are given below.

(1) Every gas consist of large no. of small particle called molecules. These moves very high velocity in all possible direction.

(2) The volume of individual molecule is negligible as compared to total volume of gas.

(3) Gaseous molecule perfectly elastic so that there is no loss of kinetic energy due to their collision.

(4) The effect of gravity on motion of the molecule is negligible.

(5) Gaseous molecules have point masses.

(6) Pressure of gas is due to impact of the gas molecule on the container.

(7) Average kinetic energy is proportional absolute temperature.

आणविक अवधारणा का विशिष्ट अनुप्रयोग गैस का गतिकी सिद्धान्त कहलाता है। इसके मुख्य बिन्दु (मत) निम्न हैं—

(1) प्रत्येक गैस छोटे-छोटे कणों से मिलकर बने होते हैं जिसे अणु कहते हैं। ये सभी दिशाओं में उच्च वेग के साथ घूमते रहते हैं।

(2) एक अणु का आयतन पूरे गैस के आयतन के तुलना में नगण्य होता है।

(3) गैसीय अणु पूर्ण रूप से सुघट्य होते हैं जिससे उनके लड़ने के दौरान गतिज ऊर्जा का ह्रास नहीं होता है।

(4) गैसीय अणु के पास यूनिट द्रव्यमान होता है।

(5) गैसीय अणुओं के बर्तन के दीवार पे टकराने से उस पर दबाव उत्पन्न होता है जिसे दाब (pressures) कहते हैं।

(6) गैसों के गति पर गुरुत्व का प्रभाव नहीं पड़ता है।

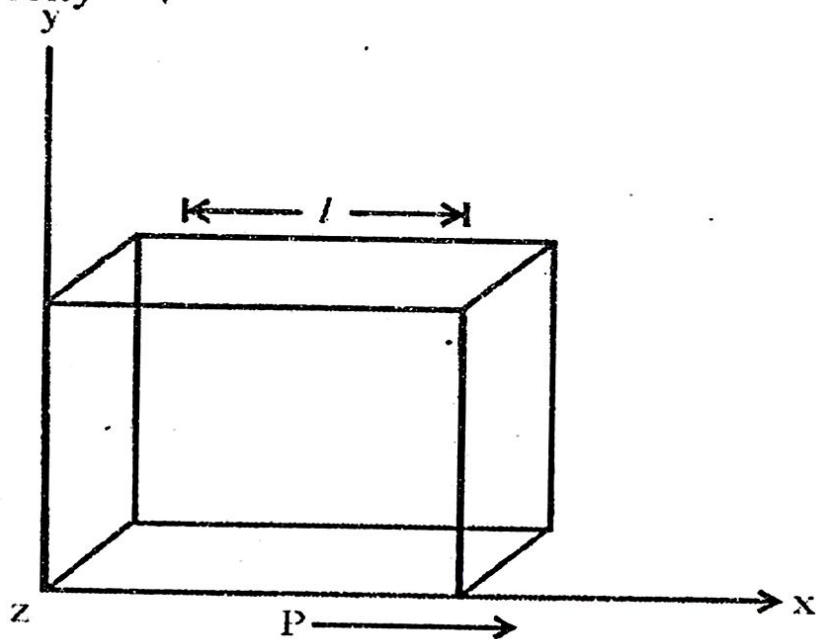
(7) औसत गतिज ऊर्जा परम ताप के अनुक्रमानुपाती होता है।

Kinetic equation of gases

Suppose to be total no. of gas is n .

Mass of each molecule is $= m$

Average velocity $= V$



After the impact, the molecule will be move the opposite direction with velocity $-V$. Since the collision are supposed to be perfectly elastic.

The momentum of molecule before impact to face $= +mv$

The momentum of molecule after the impact $= -mv$

Change in nomentum in each impact

$$= mv - (-mv)$$

$$= 2mv$$

Molecule travel distance of $2l$ on for striking the face A again.

$$\text{No. of collision for second} = \frac{v}{2l}$$

$$\text{The rate of change of momentum} = \frac{v}{2l} \times 2mv$$

$$\frac{mv^2}{l}$$

Force exerted upon the side of the container by one of the molecule

$$\frac{mv^2}{l}$$

Each of the $\frac{n}{3}$ molecules moving in each particular direction will strike wall with this force.

Total force on the face A

$$\frac{n}{3} \times \frac{mv^2}{l}$$

$$\frac{mnv^2}{3l}$$

$$\text{Pressure} = \frac{\text{Force}}{\text{area}}$$

$$\frac{mnv^2}{3l} \times \frac{1}{l^2}$$

$$P = \frac{1}{3} \frac{mnv^2}{V}$$

$$PV = \frac{1}{3} mnv^2$$

Above equation is known as kinetic equation of gases.

If $M = mn$

$$\text{Then } PV = \frac{1}{3} mv^2$$

माना कि गैस में कुल अणुओं की संख्या = n प्रत्येक अणु का द्रव्यमान = m

प्रत्येक अणु का द्रव्यमान = m

औसत वेग = V

टक्कारने के बाद अणु विपरीत दिशा में $-v$ वेग से गति करता है।

माना कि टक्कर पूर्ण रूप से सुघट्य हो तो—

टक्कारने से पहले अणु का संवेग = $-mv$

टक्कारने के बाद संवेग = $-mv$

कुल संवेग परिवर्तन = $mv - (-mv) = 2mv$

दुबारा फलक से टक्कारने पर कुल तय की गयी दूरी = $2l$ सेमी०

$$\text{प्रति से० टक्करों की सं०} = \frac{v}{2l}$$

$$\text{संवेग परिवर्तन का दर} = \frac{v}{2l} \times 2mv$$

$$= \frac{mv^2}{l}$$

$$\text{एक अणु द्वारा बर्तन के दीवार पर लगाया गया बल} = \frac{mv^2}{l}$$

प्रत्येक $\frac{n}{3}$ अणु एक विशेष दिशा में घुमते हैं और बर्तन के दीवार पर इस बल से टक्कारते हैं।

$$\text{फलक A पर कुल बल} = \frac{n}{3} \times \frac{mv^2}{l}$$

$$= \frac{mnv^2}{3l}$$

$$\text{दाब} = \frac{\text{बल}}{\text{क्षेत्रफल}}$$

$$\frac{mnv^2}{3l} \times \frac{1}{l^2}$$

$$P = \frac{1}{3} \times \frac{mnv^2}{v}$$

$$PV = \frac{1}{3} mnv^2$$

यदि $M = mn$

$$\text{तब } PV = \frac{1}{3} MV^2$$

Q. 8. On the basis of molecular kinetic theory derive ideal gas equation.

आणविक गतकीय सिद्धान्त के आधार पर आदर्श गैस समीकरण व्युत्पन्न कीजिए।

Solution :

Equation corresponding to Boyle's Law

$$V \propto \frac{1}{P} \quad (\text{at constant } T)$$

Charl's law

$$V \propto T \quad (\text{at constant } P)$$

Avogadro's Law

$$V \propto n \quad (\text{at constant } T \text{ \& } P)$$

Combining above equation

$$V \propto n \frac{T}{P}$$

This is called Universal Gas Law. It is called ideal Gas law and it applies to all gases which exhibit ideal behaviour.

On the basis of above equation we can say that "volume of a given amount of gas is directly proportional to the no. of moles of gas and the temperature and inversely proportional to the pressure."

$$V = R n \frac{T}{P}$$

Where, R = Gas constant

$$PV = nRT$$

For n mol gas

$$PV = RT$$

Unit of R

$$R = \frac{PV}{nT}$$

$$= \frac{\frac{\text{Force}}{\text{re}} \times \text{re} \times \text{length}}{\text{moles} \times \text{degree}}$$

$$\frac{\text{Force} \times \text{length}}{\text{moles} \times \text{degree}} = \frac{\text{Work}}{\text{moles} \times \text{degree}}$$

$$= \text{J Mol}^{-1} \text{ degree}^{-1}$$

बॉयल का नियम

$$V \propto \frac{1}{P} \quad (\text{नियत ताप पर})$$

चार्ल्स का नियम

$$V \propto T \quad (\text{नियत ताप पर})$$

$V \propto n$ (नियत ताप और दाब पर)

उपरोक्त समीकरणों को मिलाने पर

$$\text{Van. } \frac{T}{P}$$

इसे यूनियवर्सल गैस का नियम कहते हैं। इसे आदर्श गैस का नियम कहते हैं। इसे सभी गैसों का प्रयोग किया जा सकता है।

उपरोक्त समीकरण के अनुसार हम कह सकते हैं कि "किसी दिये हुए गैस का आयतन उसके मोलों की सं०, तापमान के अनुक्रमानुपाती तथा दाब के व्युत्क्रमानुपाती होता है।

$$V = Rn \frac{T}{P}$$

जहाँ R = गैस स्थिरांक

$$PV = nR$$

n मोल गैस के लिए

$$PV = RT$$

R का मात्रक

$$R = \frac{PV}{nT}$$

$$= \text{J mol}^{-1} \text{ degree}^{-1}$$

Q. 8 (ii). Vander Waal's constants for given gas are $a = 4.10 \text{ atm litre}$ and $b = 400 \text{ ml mol}^{-1}$. Evaluate the critical temp. pressure and volume.

किसी दी गई गैस वान्डर वाल स्थिरांक के मान $a = 4.10 \text{ वायुमण्डल लि०}^2$ और $b = 4.00 \text{ मिली मोल}^{-1}$ है। इस गैस के क्रान्तिक ताप, दाब और आयतन को ज्ञात कीजिए।

Solution :

Given that दिया है कि

$$a = 4.10 \text{ atm Litre}^{-2}$$

$$b = 4 \text{ mL mol}^{-1}$$

$$= 4 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1}$$

$$R = 0.082 \text{ L atm k}^{-1} \text{ mol}$$

$$T_c = \frac{\times 4.10}{27Rb} = \frac{\times 4.10}{27 \times 0.082 \times 2 \times 4 \times 10^{-3}}$$

$$T_c = 3.703 \times 10^3$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$= \frac{4.10}{27 \times 16 \times 10^{-16}}$$

$$P_c = 9.4 \times 10^3$$

$$V_c = 3b$$

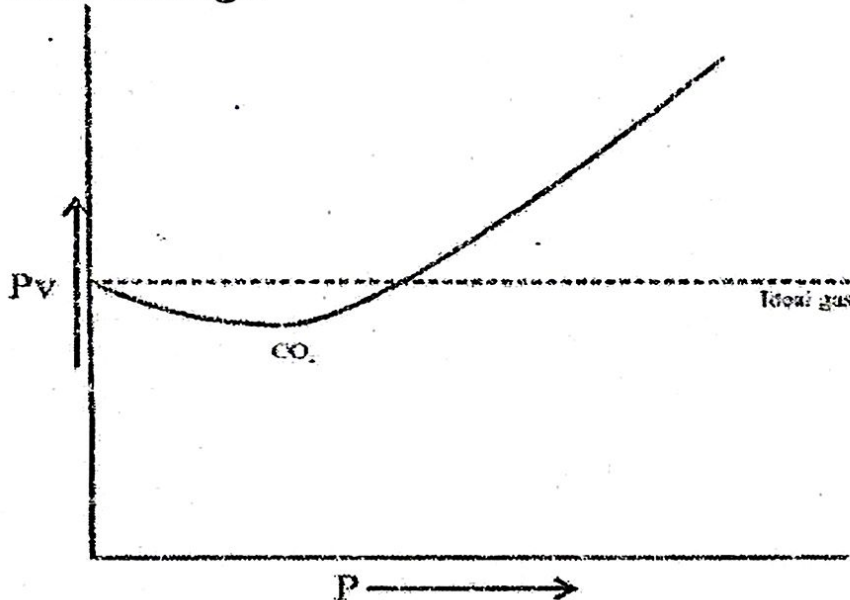
$$= 3 \times 4 \times 10^{-3}$$

$$= 12 \times 10^{-3}$$

Q. 9. Draw and explain the PV isotherm of CO_2
 CO_2 के PV समतापी को रेखांकित कर व्याख्या कीजिए।

Solution

PV isotherm for CO_2 gas given below. Increase the pressure PV decreases first, passes through



Minimum and then increase with further increase of pressure.

Horizontal line represent the ideal gas. For ideal gas PV increases with increases pressure of the gas. There is some correction for real gases. For real gases, gas equation is

$$PV = ZRT$$

Where $Z =$ correction factor.

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

For ideal gas $z = 1$. Highly soluble and most easily liquefiable gases show maximum deviation.

उपरोक्त ग्राफ में PV-समतापी को दिखाया गया है। दाब बढ़ाने पर पहले PV घटता है। फिर दाब बढ़ाने पर बढ़ने लगता है।

क्षैतिज रेखा आदर्श गैस को प्रदर्शित करती है। आदर्श गैस के लिए PV-समतापी दाब के साथ बढ़ता है। वास्तविक गैस के लिए कुछ सुधार किया गया है।

$$PV = ZRT$$

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

आदर्श गैस के लिए $Z = 1$ घुलनशील तथा द्रवित योग्य गैस अधिक विचलन प्रदर्शित करती है।

Q. 13(i). Show that Vander Waal's equation. Explains the deviation in real gases.

वान्डरवाल का समीकरण वास्तविक गैसों में विचलन की व्याख्या करता है। दर्शाइए। 2007, 2009, 2010, 2014, 17

Solution : Vander Walls modified the ideal gas equation by applying the two correction in ideal gas equation.

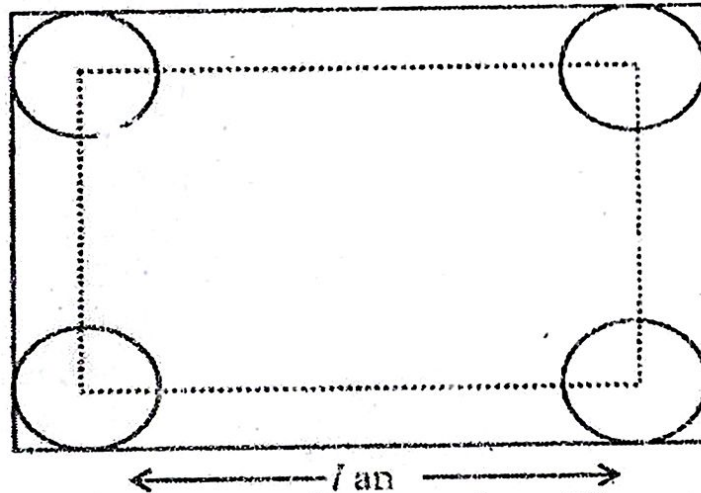
(1) Correction due to finit volume.—Since the molecule of gases have finit volume at the higher pressure the actual space available for their movement is less the total volume of gas container. Therefor the correct or ideal volume.

चूँकि उच्च दाब पर गैसों का आयतन नियत होता है। इसलिए अणुओं के घूमने के लिए जगह कुल आयतन से कम होती है।-इसलिए सही तथा आदर्श आयतन

$$V_c = V - nb$$

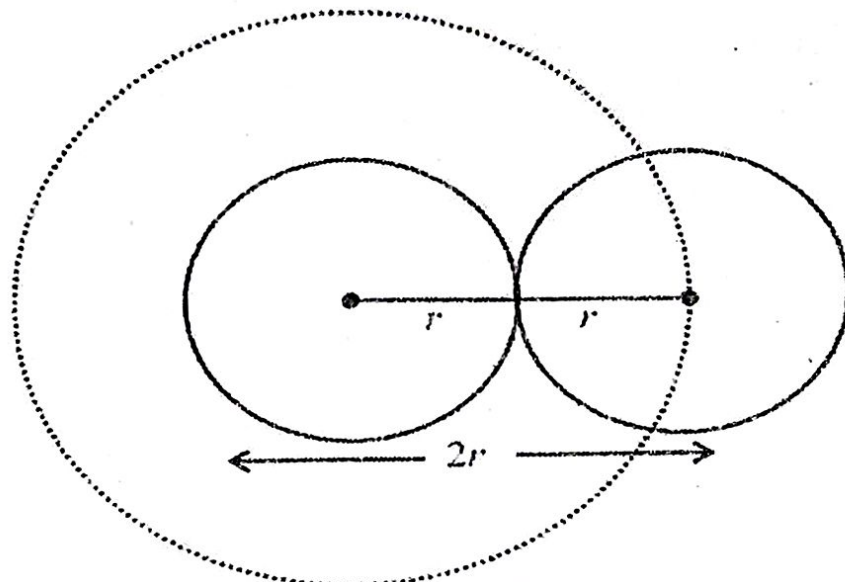
Where b is excluded volume

जहाँ b घटा हुआ आयतन है।



Let us two molecules are coming together. They will not come closer distance of $2r(d)$. Where r is radius of one molecule. If we draw a sphere of radius $2r$. Its volume will be the excluded volume.

दो अणु पास आये तो वे $2r(d)$ से ज्यादा पास नहीं आ सकते। जहाँ r अणु का त्रिज्या है। यदि हम $2r$ त्रिज्या मान कर एक गोला खिये तो इसका आयतन घटा हुआ आयतन है।



Excluded volume per pair of molecule.

एक जोड़े अणुओं के लिए घटा हुआ आयतन

$$= \frac{4}{3} \pi (2r)^3$$

$$= \frac{4}{3} \pi 8r^3$$

The excluded volume per molecule.

प्रत्येक अणु के लिए घटा हुआ आयतन = $\frac{1}{2} \times \frac{4}{3} \pi 8r^3$

$$= 4 \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right)$$

Excluded volume per molecule.

घटा हुआ आयतन = $4V'$

Excluded volume for mole = $4NV'$

प्रत्येक मोल घटा हुआ आयतन =

Where N = Avagadro Number

जहाँ एवोगाद्रो सं०

V' = Volume of one mole

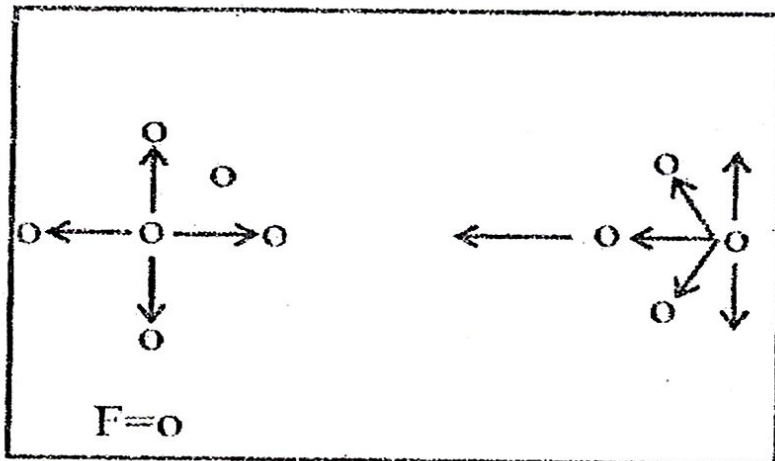
एक मोल का आयतन

Excluded volume per mole $b = 4NV'$

प्रत्येक मोल के लिए घटा हुआ आयतन।

(b) Correction for Intermolecular Attraction

Let us consider molecule A in the interior of gas. This molecule is attracted by many other molecule and net force of attraction acting on the molecule will be zero.



This molecule will move without any influence of any external force.

Let us consider another molecule striking the wall of the container.

This molecule will experience an inward pull due to surrounding molecules. Therefore, this molecule will strike the wall of the container with lesser momentum. There is decrease in the pressure and ideal pressure

माना कि एक गैस अणु A बिटा में है। यह अणु और कई अणुओं से ढके रहते हैं

यस कारण बल शून्य होता है। अणु बिना किसी बाहरी बल के समान ही समान है।

दूसरा अणु दीवार से टकरा रहा है। यह अणु अन्दर की ओर बल महसूस कर रहा है क्योंकि अन्दर के ओर गैस अणु इसे खींचते हैं। इसलिए यह अणु गैस के दीवार से कम संवेग से टकरायेगा। अतः दाब घटेगा तब आदर्श दाब (P_c)

$$P_c = P + P'$$

Where P = Observed pressure

जहाँ अवलोकित दाब

P' = Decrease in the pressure

घटा हुआ दाब

Decrease in the pressure depend upon two factors—

(i) The no. of molecules striking the wall of the container Per unit time.

This is propotional to $\frac{n}{v}$

(ii) The no. of molecules present in the immediate vicinity of the striking molecule. This is also propotional to $\frac{n}{v}$

(i) एकांक समय में बर्तन के दीवार से टकराने वाले अणुओं की संख्या जो $\frac{n}{v}$ के समानुपाती होती है।

टकराने वाले अणु के समीप पाये जाने वाले अणुओं की संख्या। यह भी $\frac{n}{v}$ के समानुपाती होती है।

$$P' \propto \frac{n}{v} \times \frac{n}{v}$$

$$P' = \frac{n^2}{v^2}$$

$$P_i = P + \frac{n^2}{v^2}$$

Where,

a = Another Vander Wall constant.

This is change into ideal gas & new equation was obtained.

यह आदर्श गैस समी० में परिवर्तन लाया। नया समी०

$$P + \frac{n^2}{v^2} (v - nb) = nRT$$

This is known as Vander Waal equation.

यह वान्डरलवाल समीकरण कहलाता है।

Q. 14(i). Why the real gases deviate from ideal gas behaviour?

वास्तविक गैसों का आदर्श गैस व्यवहार से विचलन क्यों होता है?

2017

Solution:

At high pressure and low temperature real gas can not follow kinetic theory.

According to kinetic theory there are two assumption—

(i) First assumption is that intramolecular force between two molecule is zero or negligible.

This is only followed at high temperature & low pressure. In this condition molecule for a part. At low temperature and high pressure, the volume of gas is decrease and gas molecule come closer to one-other. Then intermolecular force could not be negligible.

(ii) Finite volume occupied by gas molecule is insignificant compared to the total volume occupied by the gas.

At high pressure and low temperature the volume of gas is decreases but volume of molecule is incompressible. Therefore, volume of molecule is not ignored compared to total volume.

उच्च दाब और निम्न ताप पर वास्तविक गैसों अणुगति सिद्धान्त से विचलन प्रदर्शित करती है।

अणुगति सिद्धान्त के अनुसार दो मत दिया गया।

(१) पहला मत यह है कि दो अणुओं के बीच अन्तराण्विक बल नगण्य होता है।

यह केवल उच्च ताप और निम्न दाब पर लागू होता है। इस अवस्था में अणु दूर-दूर होते हैं। कम ताप मान और अणु दाब पर, आयतन घट जाता है और अणु पास-पास आ जाते हैं। इस अवस्था में अन्तराण्विक बल नगण्य नहीं हो सकता।

(२) गैस के कुल आयतन के तुलना में एक गैस अणु का आयतन नगण्य होता है।

उच्च दाब और निम्न ताप पर गैस का आयतन कम हो जाता है लेकिन अणु का आयतन अपरिवर्तित रहता है क्योंकि अणु असंपिड़ित होता है। इसलिए अणु के आयतन को नगण्य नहीं माना जा सकता है।

Q. 16. Show that Vander Waals equation for one mole of a gas can be written in the form.

प्रदर्शित करिये कि एक मोल गैस के वान्डर वाल समीकरण को इस रूप में लिखा जा सकता है।

[2009]

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{bP}{RT} - \frac{a}{RTV} + \frac{a^2}{RT^2V^2}$$

Solution:

Vander Waal equation for one mol gas

एक मोल गैस के लिए वान्डर वाल समीकरण—

$$PV + \frac{a}{V} - Pb - \frac{b^2}{V^2} = RT$$

$$PV = RT + Pb - \frac{a}{V} + \frac{b^2}{V^2}$$

Dividing by RT

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{Pb}{RT} - \frac{1}{RTV} + \frac{b}{RTV^2}$$

Q. 18(c). Calculate the second & faired virial co-efficient for a gas assuming it to be a Vander Waal's gas

$$A = 3.6 \text{ litre atm mol}^{-2}$$

$$b = 0.04 \text{ litre mol}^{-1}$$

[2010]

Solution:

Vander Waal's equation for one gas is

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (1)$$

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right) - \frac{RT}{(v - b)}$$

$$P + \frac{a}{v^2}(v - b) = RT$$

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (2)$$

$$\frac{PV}{RT} = \frac{RTV}{RT(v - b)} - \frac{a}{RTv^2}$$

$$Z = \frac{v}{(v - b)} - \frac{a}{RTV}$$

$$Z = \left\{ \frac{(v - b)}{v} \right\}^{-1} - \frac{a}{RTV}$$

$$= \left(\frac{1 - b}{v} \right)^{-1} - \frac{a}{RTV}$$

$$Z = \left(1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \dots \right) - \frac{a}{RTV}$$

$$Z = \left[1 + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \dots \right] \quad (3)$$

$$\text{Second virial Co-efficient} = b - \frac{a}{RT}$$

$$= 0.04 - \frac{3.6}{0.04^2 \times 29}$$

-0.107

Third Virial Co-efficient = b^2 $(0.04)^2$

0.0016

19. What is unit of $\left[\frac{PV}{R}\right]$?

$\left[\frac{PV}{R}\right]$ की इकाई क्या है?

2015

$$PV = RT$$

$$T = \frac{PV}{R}$$

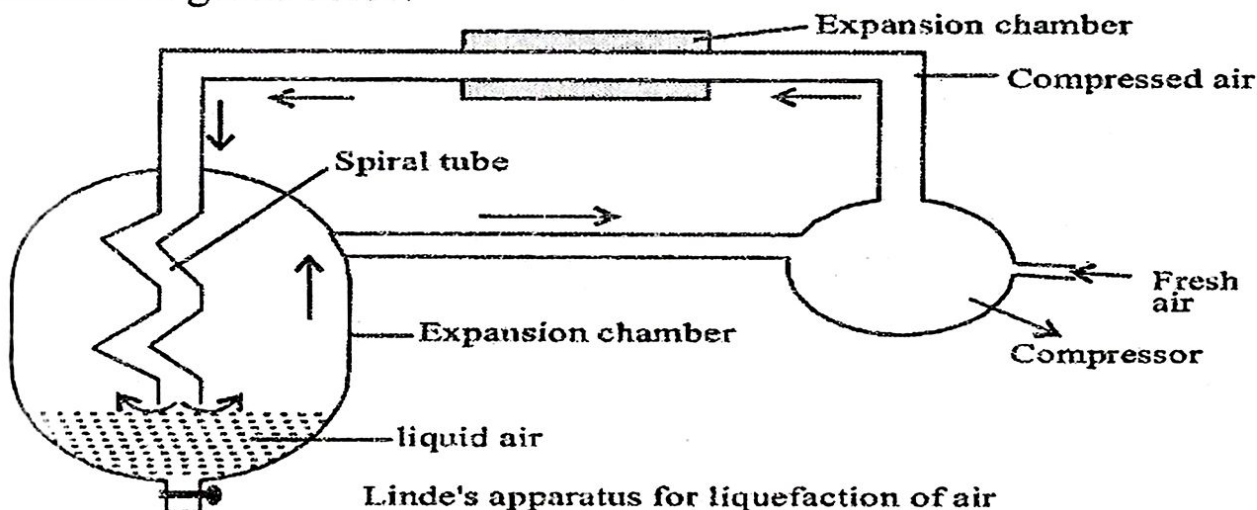
$T = \theta$ or Kelvin

20. Linde's Method for liquifaction of gases.

गैसों के द्रवीकरण के लिए लिण्डे विधि

2015

Linde's Method : Linde & Hampson developed this method separately. Basis of this method is Joule-Thomson effect. Apparatus used in this method is given below



In this method pure dry air is compressed upto 200 atmosphere. Now it is passed into cooled pipes by refrigerating ammonia. In this pipe heat of compression is given out. Now compressed air is passed into spiral tube. Which has a get in lower end. On coming out of get air is freely expands and fall of temperature arises. cooled air is at about 1 atmosphere pressure, and rises up in expansion chamber. The cooled air is made to pass through the outer tube and cools the incoming air. In this way the incoming air get further cooled and return back to compressor. The process of compression and expansion is repeated again and again till the required temp (-78°) for liquifaction air is obtained. By Joule-Thomson effect most of the gases become cooled but hydrogen and helium gases get heated in this process. These gases are being cooled below the inversion temp before expansion and then these gases can be cooled. Inversion temp of hydrogen and helium gases are -80°C and -240°C respectively.

21. Describe Claude's method of liquifaction of gases. Why is this method superior than linde's method?

गैसों के द्रवीकरण के लिए क्लाउडे की विधि का वर्णन कीजिए। यह विधि लिण्डे की विधि से श्रेष्ठतर क्यों है? 2017

Ans.: This process is based upon the principle that when a gas expands adiabotically against a piston in an engine, it does some external work hence its internal energy falls and consequently the temp of the gas falls. This principle, combined with the Joule-Thomson effect, has been applied in the claudes process for the liquefaction of air. The apparatus used is shown in Fig.

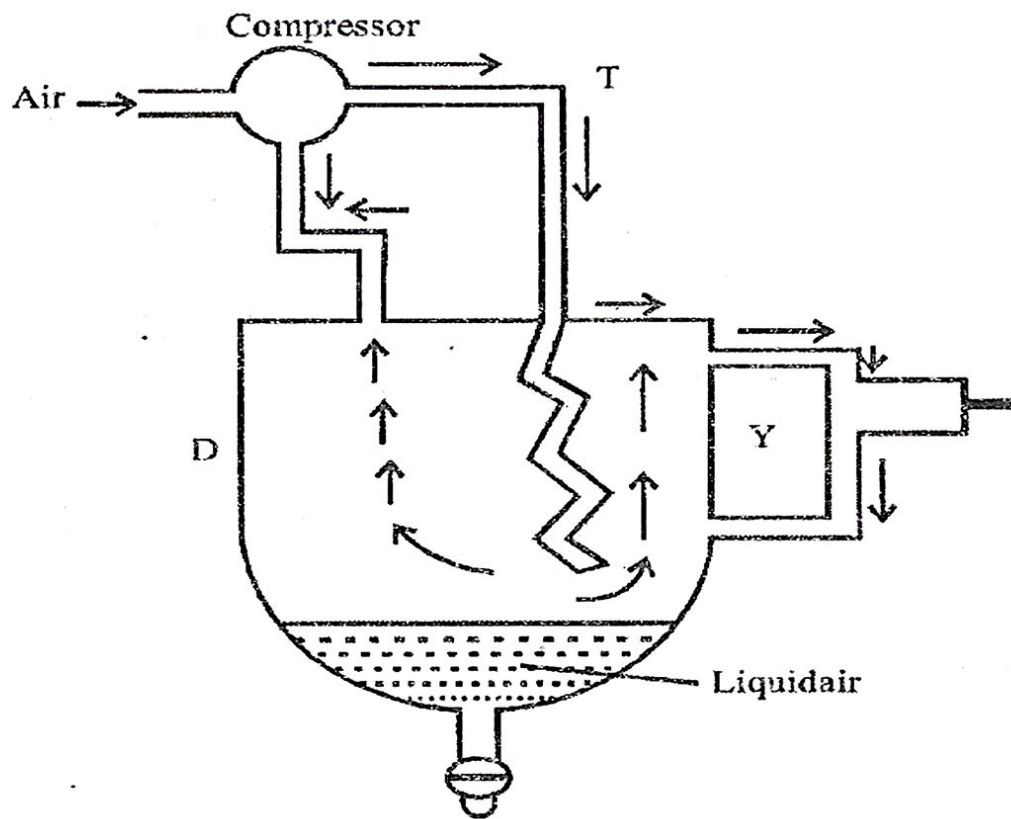


Fig. Claude's Process

The purified air i.e. air free from carbon dioxide and water vapor is first compressed to about 200 atm. The compressed air then passes through the tube T which bifurcates at the point X. A part of the air goes into the cylinder fitted with an airtight piston and the rest of the air that goes into the cylinder pushes the piston and thus does some external work. As a result, the internal energy of the air falls and hence the temp. falls. The cooled air then enters the chamber D at the point Y. The air then passes through the coil and is cooled by Joule-Thomson effect as it comes out of the Jet J into the chamber D. The cooled air going upward in the chamber D further cools the incoming air in the coil C. The cooled air is then led to the compressor and the process is repeated a number of times till the air is cooled to such an extent that it liquefies. The liquefied air collects in the chamber and is withdrawn.