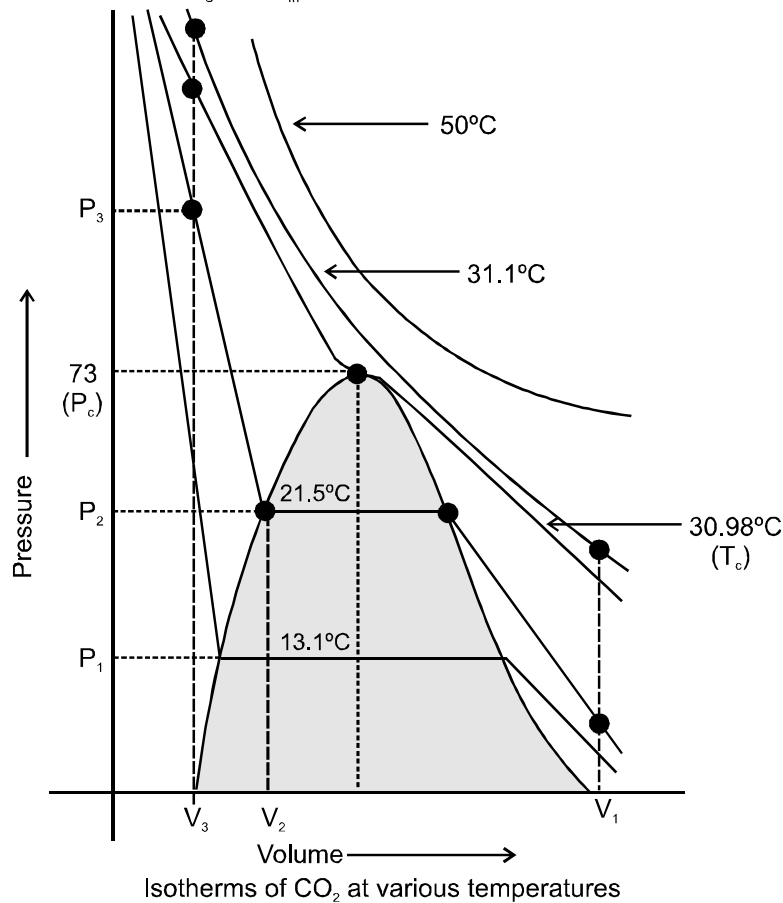
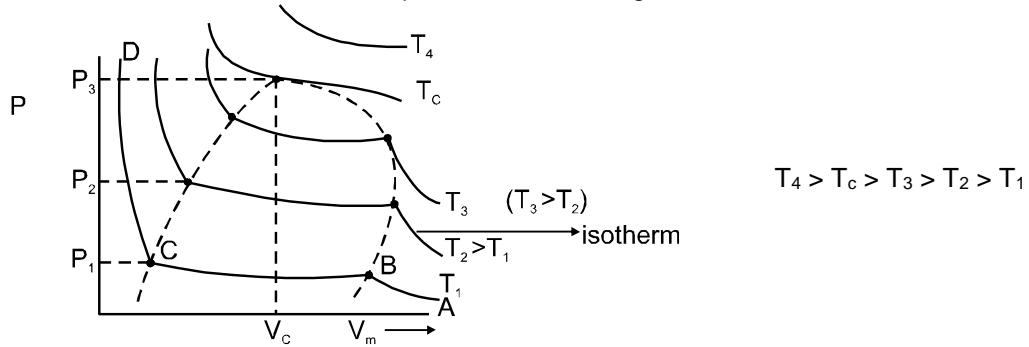


# Real Gases

## Section (A) : Experimental Observation and critical state

### Th1 Critical constant of a gas:

When pressure increases at constant temperature volume of gas decreases



AB → gas

BC → vapour + liquid

CD → liquid

**Critical point:** At this point, all the physical properties of liquid phase will be equal to physical properties in vapour such that density of liquid = density of vapour

**T<sub>c</sub> or critical temp:** Temperature above which a gas can not be liquified

**P<sub>c</sub> or critical pressure:** Minimum pressure which must be applied at critical temperature to convert the gas into liquid.

**V<sub>c</sub> or critical volume:** Volume occupied by one mole of gas at T<sub>c</sub> & P<sub>c</sub>.

## Section (B) : Vander waal equation and virial equation of state

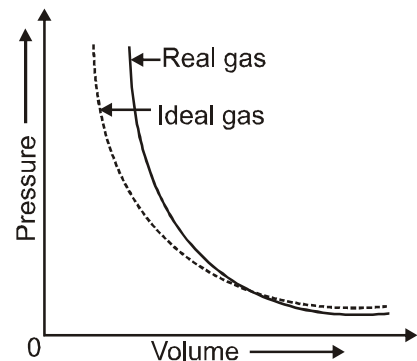
### Th2 Real Gases:

- Real gases do not obey the ideal gas laws exactly under all conditions of temperature and pressure.
- Real gases deviates from ideal behaviour because
  - Real gas molecules have a finite volume.  
{Since on liquefaction real gases occupy a finite volume}
  - Inter molecular attractive forces between real gas molecules is not zero.  
{Real gases can be converted into liquid where as ideal gases cant be}
- Deviation of real gases from ideal behaviour can be measured by using compressibility factor: (Z)

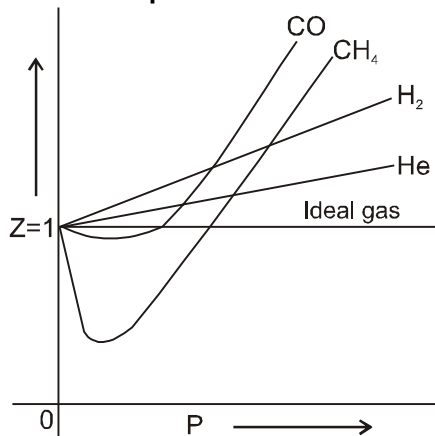
**F1** 
$$Z = \frac{(PV)_{\text{real}}}{(PV)_{\text{ideal}}} \quad (PV)_{\text{ideal}} = nRT$$

**F2** 
$$Z = \frac{PV}{nRT} = \frac{PV_m}{RT},$$
  
 $V_m$  is volume of one mole of gas or molar volume.

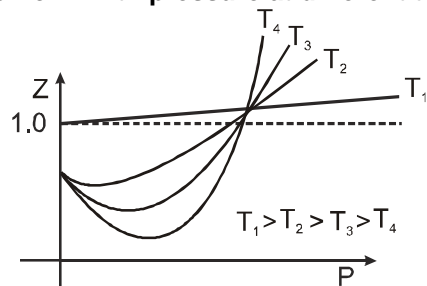
**F3** 
$$Z = \frac{V_{m \text{ real}}}{V_{m \text{ ideal}}}$$



Variation of Z with pressure at constant temperature :



Variation of Z with pressure at different temperature (for same gas) :



Conclusions :

- |   |  |
|---|--|
| $Z = 1$ for ideal gas ;                         | $Z > 1$ at all pressures for He/H <sub>2</sub> |
| $Z < 1$ at low pressure (for all other gases) ; | $Z > 1$ at high pressure (for all other gases) |

### Th3 Vander Waal Equation of real gases:

The ideal gas equation does not consider the effect of attractive forces and molecular volume.

Vander Waal's corrected the ideal gas equation by taking the effect of

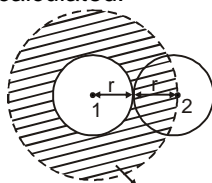
- (a) Molecular volume                      (b) Molecular attraction

**Der.1** ● Volume correction :  
 Ideal gas equation :  
 $P_i V_i = nRT$ ; In the equation ' $V_i$ ' stands for the volume which is available for free movement of the molecules.  
 $V_{\text{ideal}}$  = volume available for free movement of gaseous molecule  
 Hence,  $V_i = V - \{\text{volume not available for free movement}\}$   
 For an ideal gas  $V_i = V$  { $V$  = volume of container}  
 But for a real gas  $V_i \neq V$ , as all the volume is not available for free movement

### Molecules have finite volume :

$$\text{Excluded volume per molecule} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{4}{3} \pi (2r)^3 \right\} = \text{Co-volume per molecule.}$$

The volume that is not available for free movement is called excluded volume.  
 let us see, how this excluded volume is calculated.



Excluded volume  
 (not available for free movement)

For above example, the entire shaded region is excluded, as its centre of mass cannot enter this region.

If both molecules were ideal, then they would not have experienced any excluded volume but not in the case, of real gas as the centre of mass of '2' cannot go further.

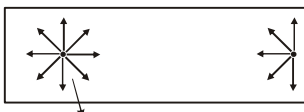
$$\text{Hence for this pair of real gas molecules, excluded volume per molecule} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{4}{3} \pi (2r)^3 \right\} = 4 \left\{ \frac{4}{3} \pi r^3 \right\}$$

**F4** Excluded volume per mole of gas (b) =  $N_A \times 4 \times \left\{ \frac{4}{3} \pi r^3 \right\} = 4 \times N_A \times \text{Volume of individual molecule}$

for n moles, excluded volume = nb

$$V_i = V - nb \quad \text{volume correction}$$

### ● Pressure correction or effect of molecular attraction forces :



Molecule in the middle of container

Due to these attraction, speed during collisions will be reduced

Momentum will be less

Force applied will be less

Pressure will be less.

$$P_{\text{ideal}} = P + \{\text{correction term}\}$$

Correction term  $\propto$  no. of molecules attracting the colliding molecule  $\propto (n/v)$ .

Correction term  $\propto$  density of molecules  $\propto (n/v)$ .

$$\text{no. of collision} \propto \text{density of molecules} \propto \left( \frac{n}{v} \right)$$

**F5** net correction term  $\propto \left( \frac{n}{v} \right) \left( \frac{n}{v} \right) = \frac{an^2}{v^2}$

'a' is constant of proportionality and this is dependent on force of attraction

Stronger the force of attraction greater will be 'a' (Constant)

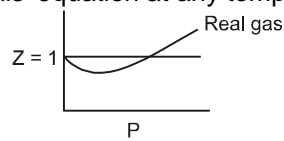
$$P_i = P + \frac{an^2}{v^2}$$

Vander waal's equation is

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

### VERIFICATION OF VANDER WAAL'S EQUATIONS:

**Th4** Variation of Z with P for vander waals' equation at any temperature.



Vander waal equation for 1 mole

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

$V_m$  = volume of 1 mole of gas

- **AT LOW PRESSURE** (at separate temp.)

At low pressure  $V_m$  will be high.

Hence b can be neglected in comparison to  $V_m$ . but  $\frac{a}{V_m^2}$  can't be neglected as pressure is low

Thus equation would be

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right) V_m = RT$$

$$PV_m + \frac{a}{V_m} = RT$$

$$\frac{PV_m}{RT} + \frac{a}{V_m RT} = 1$$

**F6**

$$Z = 1 - \frac{a}{V_m RT} \quad Z < 1$$

Real gas is easily compressible as compared to an ideal gas.

- **At high pressure** (moderate temp.)

$V_m$  will be low

so b can't be neglected in comparison to  $V_m$

but  $\frac{a}{V_m^2}$  can be neglected as compared to much higher values of P.

Then vander Waals' equation will be

$$P(V_m - b) = RT$$

$$PV_m - Pb = RT$$

$$\frac{PV_m}{RT} = \frac{Pb}{RT} + 1$$

**F7**

$$Z = \frac{Pb}{RT} + 1 \quad (Z > 1)$$

If  $Z > 1$ , then gas is more difficult to compress as compared to an ideal gas.

- At low pressure and very high temperature.

$V_m$  will be very large

Hence 'b' can't be neglected and  $\frac{a}{V_m^2}$  can also be neglected as  $V_m$  is very large

$$PV_m = RT \text{ (ideal gas condition)}$$

- For  $H_2$  or He  $a \approx 0$  because molecules are smaller in size or vander Wall's forces will be very weak, these are non polar so no dipole-dipole interactions are present in the actions.

$$P(V_m - b) = RT \quad \text{so} \quad Z = 1 + \frac{Pb}{RT}$$

- 'a' factor depends on inter molecular attractive forces.
  - 'a' factor for polar molecule > 'a' factor for non polar molecule.

## Solved Examples

**Ex-1.** Arrange following in decreasing 'a' factor ( $H_2O$ ,  $CO_2$ , Ar)

**Sol.**  $H_2O > CO_2 > Ar$

Polar

- **For non polar molecules:** Greater the size or surface area, greater will be vander waals' forces, so greater will be 'a' constant.

Gas	a, liters <sup>2</sup> atm mole <sup>-2</sup>	b, liters mole <sup>-1</sup>
He	0.0341	0.0237
$H_2$	0.244	0.0266
$N_2$	1.39	0.0391
CO	1.49	0.0399
Ar	1.35	0.0330
$O_2$	1.36	0.0318
$CH_4$	2.25	0.0343
$CO_2$	3.60	0.0427
$NH_3$	4.17	0.0371
n- $C_5H_{12}$	19.01	0.1460
$CH_3OH$	9.52	0.0670
$CCl_4$	20.4	0.1383
$C_6H_6$	18.0	0.1154
$H_2O$	5.46	0.0305

**Ex-2.** Arrange following gases according to 'a' (He, Ar, Ne, Kr).

**Sol.**  $a_{Kr} > a_{Ar} > a_{Ne} > a_{He}$

- More 'a' factor means high boiling point.
- **liquefaction pressure (LP)** : Is the pressure required to convert gas into liquid.  
For easy liquefaction  $a \uparrow$  and  $LP \downarrow$   
When  $Z < 1$ ,  $V_m < V_{m, ideal} \Rightarrow$  easily liquifiable  
 $Z > 1$ ,  $V_m > V_{m, ideal} \Rightarrow$  more difficult to compress.

**Ex-3.** Arrange the following according to liquefaction pressure (n-pentane; iso-pentane, neo pentane).

**Sol.**  $a_{n-pentene} > a_{iso-pentane} > a_{neo-pentane}$

liquefaction pressure = LP

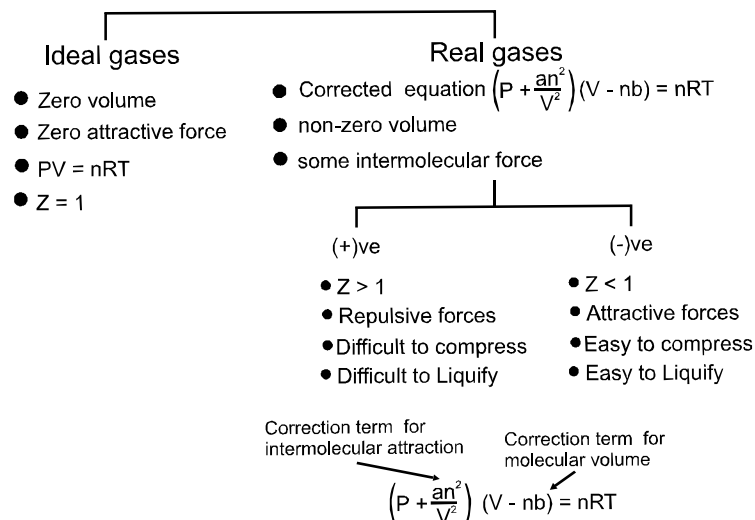
$LP_{n-pentene} < LP_{iso-pentane} < LP_{neo-pentane}$

- **b** is roughly related with size of the molecule. (Thumb rule)

$$b = N_A 4 \left\{ \frac{4}{3} \pi r^3 \right\}$$

**Ex-4.** Two vander waals gases have same value of b but different a values. Which of these would occupy greater volume under identical conditions ?

**Sol.** If two gases have same value of 'b' but different values of 'a', then the gas having a larger value of 'a' will occupy lesser volume. This is because the gas with a larger value of 'a' will have larger force of attraction and hence lesser distance between its molecules.



**Der.2 Virial Equation of state:** It is a generalised equation of gaseous state. All other equations can be written in the form of virial equation of state.

Z is expressed in power series expansion of P or  $\left(\frac{1}{V_m}\right)$

$$Z = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots$$

B – second virial coefficient, C – third virial coefficient, D – fourth virial coefficient.

The coefficients B, C...depend on the temperature but not the density and are known as virial coefficients. Both B and C are negative at low temperature and positive at high temperature.

The virial coefficients are determined by the intermolecular potential.

B represents the effects of interactions between pairs of molecules, C interactions among triplets of molecules, and so forth.

**Vander waals' equation in virial form:**

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

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

$$Z = \frac{PV_m}{RT} = \frac{V_m}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m RT} = \frac{1}{(1 - b/V_m)} - \frac{a}{V_m RT}$$

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots$$

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

comparing vander waals equation with virial equation

$$B = b - \frac{a}{RT}, C = b^2, D = b^3$$

At low pressure :  $V_m$  will be larger

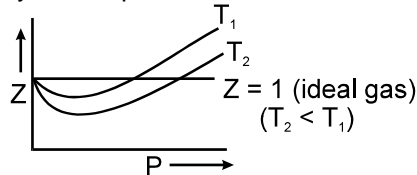
Hence  $\frac{1}{V_m^2}, \frac{1}{V_m^3}, \dots$  can be neglected

$$Z = 1 + \frac{1}{V_m} \left(b - \frac{a}{RT}\right)$$

If  $\left(b - \frac{a}{RT}\right) = 0 \Rightarrow$  at  $T = \frac{a}{Rb}$ ;  $Z = 1$

So at  $T = \frac{a}{Rb}$ , gas will behave as an ideal gas (or follows Boyles law)

But at constant temperature, ideal gas equation is obeying Boyles law as  $T = \frac{a}{Rb}$ , so the temperature is called Boyles' temperature.



**F8**  $T_B = \frac{a}{Rb}$

$$Z = 1 - \frac{a}{V_m RT}$$

For a single gas, if we have two graphs as above, we must conclude  $T_2 < T_1$ . At Boyles' temperature ' $a/RT$ ' factor is compensated by ' $b$ ' factor, so  $Z = 1$ .

### Der.3 Critical constant using vander waals' equations :

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

$$(PV_m^2 + a) (V_m - b) = RT V_m^2$$

$$PV_m^3 + aV_m - PbV_m^2 - ab - RTV_m^2 = 0$$

$$V_m^3 - V_m^2 \left(b + \frac{RT}{P}\right) + \frac{a}{P} V_m - \frac{ab}{P} = 0$$

Given equation is cubic, hence there will be three roots of equation at any temperature and pressure.

At critical point, all three roots will coincide and will give single value of  $V = V_c$

At critical point, Vander Waals' equation will be

$$V_m^3 - V_m^2 \left(b + \frac{RT_c}{P_c}\right) + \frac{a}{P_c} V_m - \frac{ab}{P_c} = 0 \quad \dots(1)$$

But, at critical point, all three roots of the equation should be equal, hence equation should be:

$$V_m^3 - 3V_m^2 V_c + 3V_m V_c^2 - V_c^3 = 0 \quad \dots(2)$$

Comparing with equation (1)

$$b + \frac{RT_c}{P_c} = 3V_c \quad \dots(i)$$

**F9**

$$\left. \begin{array}{l} \frac{a}{P_c} = 3V_c^2 \quad \dots(ii) \\ \frac{ab}{P_c} = V_c^3 \quad \dots(iii) \end{array} \right\} V_c = 3b$$

**F10**

$$P_c = \frac{a}{3V_c^2} \quad \text{On substituting value of } V_c \quad P_c = \frac{a}{3(3b)^2} = \frac{a}{27b^2}$$

by (i)  $\frac{RT_c}{P_c} = 3V_c - b = 9b - b = 8b$

**F11**

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

At critical point, the slope of PV curve (slope of isotherm) will be zero

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V_m} \right)_{T_c} = 0 \quad \dots(i)$$

At all other point slope will be negative 0 (zero) is the maximum value of slope.

$$\frac{\partial}{\partial V_m} \left( \frac{\partial P}{\partial V_m} \right)_{T_c} = 0 \quad \dots(ii)$$

{Mathematically such points are known as point of inflection (where first two differentiation becomes zero)}

Using the two,  $T_c$ ,  $P_c$  and  $V_c$  can be calculated by  $V_c$ ,  $T_c$  &  $P_c$ .

By any two  $a$  can be calculated but  $a$  calculated by  $V_c$  and  $T_c$  and  $a$  calculated by  $T_c$  and  $P_c$  may differ as these values are practical values and  $V_c$  can't be accurately calculated. So when we have  $V_c$ ,  $T_c$  &  $P_c$  given, use  $P_c$  &  $T_c$  to deduce ' $a$ ' as they are more reliable.

#### Der.4 Reduced Equation of state:

Reduced Temp : Temperature in any state of gas with respect to critical temp of the gas

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

Reduced pressure :  $P_r = \frac{P}{P_c}$

Reduced volume :  $V_r = \frac{V_m}{V_c}$

Vander waals' equation,  $\left( P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$

Substitute values :  $\left( P_r P_c + \frac{a}{V_r^2 V_c^2} \right) (V_r V_c - b) = R T_r T_c$

Substitute the value of  $P_c$ ,  $T_c$  and  $V_c$

$$\left( P_r \frac{a}{27b^2} + \frac{a}{V_r^2 (3b)^2} \right) (3b V_r - b) = R T_r \frac{8a}{27Rb}$$

$$\left( \frac{P_r}{3} + \frac{1}{V_r} \right) (3 V_r - 1) = \frac{8 R T_r}{3}$$

**F12**

$$\left( P_r + \frac{3}{V_r^2} \right) (3V_r - 1) = 8 T_r \quad (\text{Reduced equation of state})$$

Above equation is independent from  $a$ ,  $b$  and  $R$ , so will be followed by each and every gas, independent of its nature.



## Solved Examples

**Ex-5.** The vander waals constant for HCl are  $a = 371.843 \text{ KPa} \cdot \text{dm}^6 \text{ mol}^{-2}$  and  $b = 40.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  find the critical constant of this substance.

**Sol.** The critical pressure,  $P_c = \frac{a}{27b^2} = \frac{371.843 \times 10^3}{27 \times (40.8)^2 \times 10^{-6}} = \frac{371.843 \times 10^9}{27 \times (40.8)^2} = 8.273 \times 10^6 \text{ Pa} = 8.273 \text{ MPa}$

The critical pressure,  $T_c = \frac{8a}{27Rb}$

$R = 8.314 \text{ KPa dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$T_c = \frac{8a}{27Rb} = \frac{8 \times 371.843}{8.314 \times 27 \times 40.8 \times 10^{-3}} = 324.79 = 324.8 \text{ K}$

The critical volume,  $V_c = 3b = 3 \times 40.8 = 122.4 \text{ cm}^3$

**Ex-6.** The vander waals constant for gases A, B and C are as follows:

Gas	$a/\text{dm}^6 \text{ KPa mol}^{-2}$	$b/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$
A	405.3	0.027
B	1215.9	0.030
C	607.95	0.032

Which gas has

- Highest critical temperature
- The largest molecular volume
- Most ideal behaviour around STP ?

**Sol.**  $T_c = \frac{8a}{27Rb}$  Since, R is constant, higher the value of  $a/b$ , higher will be critical temperature.

$V_c = 3b$  and  $V_c \propto V_m$  (for a particular gas) therefore higher the value of  $V_c$ , higher will be molar volume of the gas.

If the critical temperature is close to 273 K, gas will behave ideally around the STP. Let us illustrate the result in a tabular form.

Gas	$a/\text{dm}^6 \text{ KPa mol}^{-2}$	$b/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$T_c$	$V_c$	$a/b$
A	405.3	0.027	534.97 K	0.081	$1.501 \times 10^4$
B	1215.9	0.030	1444.42 K	0.09	$4.053 \times 10^4$
C	607.95	0.032	677.07 K	0.096	$1.89 \times 10^4$

- B gas has the largest critical temperature.
- C gas has the largest molecular volume.
- A gas has the most ideal behaviour around STP

**Ex-7.** Under critical states of a gas for one mole of a gas, compressibility factor is :

- (A)  $3/8$  (B)  $8/3$  (C) 1 (D)  $1/4$

**Sol.** For 1 mole of gas  $Z = \frac{P_c V_c}{RT_c}$  (Under critical condition)

But,  $P_c = \frac{a}{27b^2}$ ,  $V_c = 3b$ ,  $T_c = \frac{8a}{27Rb}$

$$Z = \left( \frac{a}{27b^2} \right) \times \frac{3b}{R} \times \frac{27Rb}{8a} = \frac{3}{8}$$

Hence, Ans. (A)

# CHECK LIST

## Theories (Th)

- Th-1** Critical constant of a gas ☐
- Th-2** Real Gases ☐
- Th-3** Vander Waal Equation of real gases ☐
- Th-4** Verification of Vander Waal's Equations ☐

## Formulae (F)

- F-1.**  $Z = \frac{(PV)_{real}}{(PV)_{ideal}}$  ☐
- F-2.**  $Z = \frac{PV}{nRT} = \frac{PV_m}{RT}$  ☐
- F-3.**  $Z = \frac{V_{m real}}{V_{m ideal}}$  ☐
- F-4.** Excluded volume per mole of gas (b) =  $N_A 4 \left\{ \frac{4}{3} \pi r^3 \right\}$  ☐
- F-5.** net correction term  $\propto \left( \frac{n}{V} \right) \left( \frac{n}{V} \right) = \frac{an^2}{V^2}$  ☐
- F-6.**  $Z = 1 - \frac{a}{V_m RT}$  ☐

**F-7.**  $Z = \frac{Pb}{RT} + 1$  ☐

**F-8**  $T_c = \frac{8a}{27Rb}$  ☐

**F-9**  $V_c = 3b$  ☐

**F-10**  $P_c = \frac{a}{27b^2}$  ☐

**F-11**  $T_c = \frac{8a}{27Rb}$  ☐

**F-12**  $\left( P_r + \frac{3}{V_r^2} \right) (3V_r - 1) = 8 T_r$  ☐

## Derivation (Deri.)

**Deri-1.** Derivation of Vander Waal Equation of real gases ☐

**Deri-2.** Derivation of Virial Equation of state ☐

**Deri-3.** Derivation of Critical constant using vander waals' equations ☐

**Deri-4.** Derivation of Reduced Equation of state ☐

## Exercise-1

✎ Marked questions are recommended for Revision.

✎ चिह्नित प्रश्न दोहराने योग्य प्रश्न है।

### PART - I : SUBJECTIVE QUESTIONS

#### भाग - I : विषयात्मक प्रश्न (SUBJECTIVE QUESTIONS)

#### Section (A) : Experimental Observation and critical state

खण्ड (A) : प्रायोगिक प्रेक्षण तथा क्रांतिक अवस्था

##### Commit to memory :

**Critical point** : At this point, all the physical properties of liquid phase will be equal to physical properties in vapour such that density of liquid = density of vapour.

**$T_c$  or critical temperature** : Temperature above which a gas can not be liquified.

**$P_c$  or critical pressure** : Minimum pressure which must be applied at critical temperature to convert the gas into liquid.

**$V_c$  or critical volume** : Volume occupied by one mole of gas at  $T_c$  &  $P_c$ .

##### याद रखने हेतु :

**क्रान्तिक बिन्दु** : इस बिन्दु पर द्रव अवस्था के सभी भौतिक गुण, वाष्प के भौतिक गुण के बराबर होते हैं, इसलिए द्रव का घनत्व = वाष्प का घनत्व

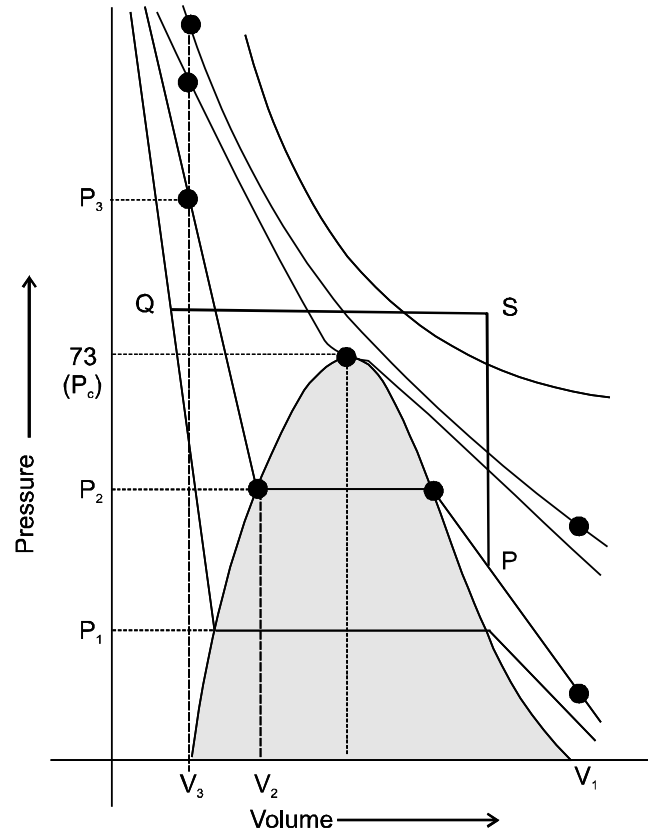
**$T_c$  अथवा क्रांतिक ताप** : वह तापमान जिसके ऊपर एक गैस द्रवीकृत नहीं की जा सकती है।

**$P_c$  अथवा क्रांतिक दाब** : क्रांतिक ताप पर लगाया गया वह न्यूनतम दाब जो गैस को द्रव में बदल देता है।

**$V_c$  अथवा क्रांतिक आयतन** :  $T_c$  तथा  $P_c$  पर गैस के एक मोल द्वारा प्राप्त किया गया आयतन

**A-1.** ✎ Identify true and false statements for fixed amount of gas in following isotherm of real gas.

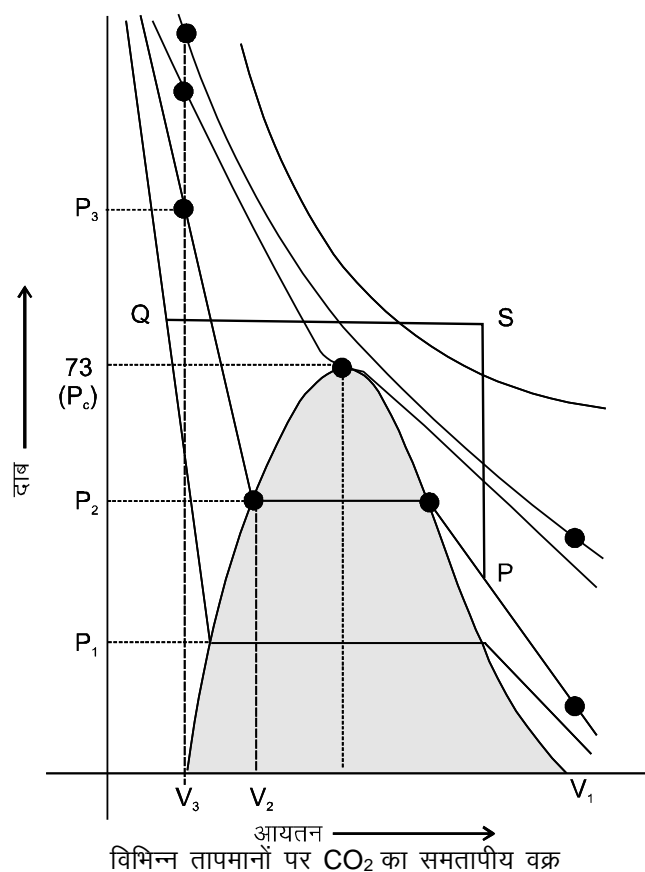
- (i) From point P to point S volume is constant and temperature is increasing.
- (ii) From point S to point Q pressure is constant and temperature is decreasing.
- (iii) Through path P, S, Q we can convert gas into liquid through continuity of state.



Isotherms of  $\text{CO}_2$  at various temperatures

वास्तविक गैस के निम्न समतापी में गैस की निश्चित मात्रा हेतु सत्य तथा असत्य कथनों को पहचानें :

- (i) बिन्दु P से S तक आयनत स्थिर है तथा ताप बढ़ रहा है।
- (ii) बिन्दु S से Q तक दाब स्थिर है तथा तापमान घट रहा है।
- (iii) P, S, Q पथ द्वारा हम गैस को द्रव में अवस्था की सतत्ता द्वारा परिवर्तित कर सकते हैं।



Sol. (i) T (ii) T (iii) T

### Section (B) : Vander waal equation and virial equation of state

खण्ड (B) : वाण्डर वॉल समीकरण तथा अवस्था की विरियल समीकरण

#### Commit to memory :

**Critical point :** At this point, all the physical properties of liquid phase will be equal to physical properties in vapour such that

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad V_c = 3b \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$Z = 1$  for ideal gas; at all pressures for He/H<sub>2</sub> ( $Z = \frac{Pb}{RT} + 1$ );  $Z < 1$  at low pressure (for all other gases)

( $Z = 1 - \frac{a}{V_m RT}$ );  $Z > 1$  at high pressure (for all other gases) ( $Z = \frac{Pb}{RT} + 1$ )

Vander waal's equation is  $\left(P + \frac{an^2}{v^2}\right)(v - nb) = nRT$ ; Boyles' temperature  $T_B = \frac{a}{Rb}$

#### याद रखने हेतु :

**क्रान्तिक बिन्दु :** वह बिन्दु जिस पर द्रव प्रवस्था की सभी भौतिक गुणधर्म वाष्प प्रवस्था में भौतिक गुणधर्म के समान होते हैं।

इस प्रकार  $P_c = \frac{a}{27b^2} \quad V_c = 3b \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}$

आदर्श गैस के लिए  $Z = 1$ ; He/H<sub>2</sub> के लिए सभी दाब पर ( $Z = \frac{Pb}{RT} + 1$ ); न्यून दाब पर  $Z < 1$  (अन्य सभी गैस के लिए)

( $Z = 1 - \frac{a}{V_m RT}$ ); उच्च दाब पर  $Z > 1$  (अन्य सभी गैस के लिए) ( $Z = \frac{Pb}{RT} + 1$ )

$$\text{वॉण्डर वाल्स समीकरण } \left( P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT; \text{ बॉयल ताप } T_B = \frac{a}{Rb}$$

**B-1.** Explain the physical significance of van der waals parameters.

वाण्डर वाल प्राचल की भौतिक सार्थकता को समझाइये।

**Ans.** **Significance of constant 'b'.** The constant 'b' is called co-volume or excluded volume per mole of a gas. Its units are litre mol<sup>-1</sup>. The volume of 'b' is four times the actual volume of the molecules.

**Significance of constant 'a'.** The value of constant 'a' gives the idea of magnitude of attractive forces between the molecules of the gas. Its units are atm L<sup>2</sup> mol<sup>-2</sup>. Larger the value of a, larger will be the intermolecular attraction among the gas molecules.

**Ans.** **'b' स्थिरांक की सार्थकता :** 'b' स्थिरांक को गैस के प्रति मोल के सापेक्ष असम्मिलित आयतन या सहआयतन कहते हैं। इसकी इकाई लीटर मोल<sup>-1</sup> है। तथा 'b' का आयतन अणु के वास्तविक आयतन का चार गुना होता है।

**'a' स्थिरांक की सार्थकता :** 'a' स्थिरांक का मान गैस के अणुओं के मध्य आकर्षण बल के परिमाण का मापन करता है। इसकी इकाई atm L<sup>2</sup> mol<sup>-2</sup> है। जितना a का मान उच्च होगा, गैस के अणुओं के मध्य आकर्षण बल भी अधिक होगा।

**B-2.** The critical temperature and critical pressure of a gas are 31°C and 728 atmospheres respectively. Calculate the constants 'a' and 'b'.

एक गैस के क्रांतिक ताप व क्रांतिक दाब क्रमशः 31°C तथा 728 atm है। गैस के लिए नियतांक 'a' तथा 'b' की गणना कीजिए?

**Ans.** a = 0.36 atm litre<sup>2</sup> mole<sup>-2</sup>, b = 4.28 × 10<sup>-3</sup> litre/mole

**Sol.** T<sub>c</sub> = 273 + 31 = 304 K, P<sub>c</sub> = 728 atm

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad \text{and (तथा)} \quad P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$\therefore \frac{T_c}{P_c} = \frac{8a}{27Rb} \times \frac{27b^2}{a} = \frac{8b}{R}$$

$$\text{On substitution (प्रतिस्थापित करने पर)} \quad \frac{304}{728} = \frac{8b}{0.082}$$

$$\therefore b = \frac{304 \times 0.082}{728 \times 8} = 4.28 \times 10^{-3} \text{ litre/mole}$$

$$\text{Now, अब } T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$\therefore a = \frac{27RbT_c}{8} = \frac{27 \times 0.082 \times 4.28 \times 10^{-3} \times 304}{8} = 0.36 \text{ atm litre}^2 \text{ mole}^{-2} \text{ Ans.}$$

**B-3.** Calculate the volume occupied by 2.0 mole of N<sub>2</sub> at 200 K and 8.21 atm pressure, if  $\frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8}$  and

$$\frac{P_r V_r}{T_r} = 2.4.$$

200 K एवं 8.21 atm दाब पर 2.0 मोल N<sub>2</sub> द्वारा घेरा गया आयतन ज्ञात करो। यदि  $\frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8}$  एवं  $\frac{P_r V_r}{T_r} = 2.4$  हों।

**Ans.** 3.6 L

$$\text{Sol. } \frac{P_r V_r}{T_r} = \frac{P}{P_c} \cdot \frac{V_m}{V_c} \cdot \frac{T_c}{T} = \frac{PV_m}{RT} \cdot \frac{RT_c}{P_c V_c}$$

$$Z = \frac{PV_m}{RT} = 2.4 \times \left( \frac{3}{8} \right)$$

$$\text{so } V_{m, \text{real}} = \frac{0.0821 \times 200}{8.21} \times 0.9 = 1.8 \text{ L}$$

so volume of two moles = 3.6 L.

**Sol.** 
$$\frac{P_r V_r}{T_r} = \frac{P}{P_c} \cdot \frac{V_m}{V_c} \cdot \frac{T_c}{T} = \frac{P V_m}{RT} \cdot \frac{RT_c}{P_c V_c}$$
$$Z = \frac{P V_m}{RT} = 2.4 \times \left(\frac{3}{8}\right)$$

इसलिए  $V_{m, वास्तविक} = \frac{0.0821 \times 200}{8.21} \times 0.9 = 1.8$  लीटर

इसलिए दो मोल का आयतन = 3.6 लीटर

**B-4.** Using the van der Waals equation, calculate the pressure of 10.0 mol  $\text{NH}_3$  gas in a 10.0 L vessel at  $27^\circ\text{C}$ .

$27^\circ\text{C}$  ताप पर 10.0 लीटर के पात्र में 10.0 मोल  $\text{NH}_3$  के दाब की गणना कीजिए ? (वाण्डरवाल समीकरण का उपयोग करते हुये।)

$$\left(P + n^2 \frac{a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT \quad a = 4.2 \text{ L}^2 \cdot \text{atm/mol}^2 \quad b = 0.037 \text{ L/mol}$$

**Ans.** 21.37 atm.

**Sol.** 
$$\left(P + \frac{n^2 \times 4.2}{(10)^2}\right) (V - nb) = nRT$$

$$\left(P + \frac{(10)^2 \times 4.2}{(10)^2}\right) (10 - 10 \times 0.037) = 10 \times 0.082 \times 300$$

**B-5.** If density of vapours of a substance of molar mass 18 g at 1 atm pressure and 500 K is  $0.36 \text{ kg m}^{-3}$ , then calculate the value of Z for the vapours. (Take  $R = 0.082 \text{ L atm mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

यदि किसी पदार्थ, जिसके एक मोल का द्रव्यमान 18 ग्राम है, की वाष्प का घनत्व  $500 \text{ K}$  एवं  $1 \text{ atm}$  दाब पर  $0.36 \text{ kg m}^{-3}$  है तब इस पदार्थ के लिए (सम्पीड्यता गुणांक) Z का मान क्या होगा ? ( $R = 0.082 \text{ L atm mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

**Ans.**  $\frac{50}{41}$

**Sol.** Volume of one mole of given vapour =  $\frac{18}{0.36} \text{ L} = 50 \text{ L}$

volume of one mole of an ideal gas =  $\frac{RT}{P} = \frac{0.082 \times 500}{1} = 41 \text{ L}$

so value of.  $Z = \frac{V_{m, \text{real}}}{V_{m, \text{ideal}}} = \frac{50}{41}$

**हल.** दी गई वाष्प के एक मोल का आयतन =  $\frac{18}{0.36} \text{ L} = 50$  लीटर

आदर्श गैस के एक मोल का आयतन =  $\frac{RT}{P} = \frac{0.082 \times 500}{1} = 41$  लीटर

इसलिए Z का मान =  $\frac{V_{m, \text{वास्तविक}}}{V_{m, \text{आदर्श}}} = \frac{50}{41}$

**B-6.** One litre gas at 400 K and 300 atm pressure is compressed to a pressure of 600 atm and 200 K. The compressibility factor is changed from 1.2 to 1.6 respectively. Calculate the final volume of the gas.

एक लीटर गैस को  $400 \text{ K}$  से  $200 \text{ K}$  तक तथा  $300 \text{ atm}$  से  $600 \text{ atm}$  तक सम्पीडित किया जाता है। यदि सम्पीड्यता गुणांक 1.2 से 1.6 तक क्रमशः परिवर्तित होता है तो गैस के अन्तिम आयतन की गणना करो।

**Ans.**  $\frac{1}{3}$  litre

**Sol.**  $Z_1 = \frac{P_1 V_1}{RT_1}$  and  $Z_2 = \frac{P_2 V_2}{RT_2}$

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{P_1}{P_2} \times \frac{T_2}{T_1} \times \frac{V_1}{V_2} \quad V_2 = \frac{1}{3} \text{ litre}$$

**B-7.** Reduced temperature for benzene is 0.7277 and its reduced volume is 0.40. Calculate the reduced pressure of benzene.

बेन्जीन के लिए समानीत ताप, 0.7277 तथा इसका समानीत आयतन, 0.40 है। बेन्जीन के समानीत दाब की गणना कीजिए।

**Ans.** 10.358 atm

**Sol.**  $\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right) (3V_r - 1) = 8 T_r$

## PART - II : ONLY ONE OPTION CORRECT TYPE

### भाग - II : केवल एक सही विकल्प प्रकार (ONLY ONE OPTION CORRECT TYPE)

#### Section (A) : Experimental Observation and critical state

##### खण्ड (A) : प्रायोगिक प्रेक्षण तथा क्रांतिक अवस्था

**A-1.** Consider a real gas placed in a container. If the intermolecular attractions are supposed to disappear suddenly which of the following would happen ?

- (A) The pressure decreases (B\*) The pressure increases  
(C) The pressure remains unchanged (D) The gas collapses

एक पात्र में वास्तविक गैस उपस्थित है यदि अन्तर आण्विक आकर्षण बल को अचानक हटा दे तो निम्न में से क्या घटित होगा।

- (A) दाब घटता है। (B\*) दाब बढ़ता है।  
(C) दाब अपरिवर्तित रहता है। (D) गैस घटती है।

**A-2.** The pressure of real gases is less than the pressure of an ideal gas because of :

- (A) Increase in number of collisions (B) Finite size of molecule  
(C) Increases in KE of molecules (D\*) Intermolecular forces of attraction

वास्तविक गैस का दाब, आदर्श गैस के दाब से कम होता है।

- (A) टक्करों की संख्या में वृद्धि (B) अणुओं का निश्चित आकार  
(C) अणुओं की KE में वृद्धि (D\*) अन्तरआण्विक आकर्षण बल

**A-3.** The critical temperature of water is higher than that of O<sub>2</sub> because the water molecule has

- (A) Fewer electrons than O<sub>2</sub> (B) two covalent bonds  
(C) V-shape (D\*) dipole moment

जल का क्रांतिक ताप O<sub>2</sub> से अधिक है क्योंकि जल का अणु :

- (A) O<sub>2</sub> की तुलना में कम इलेक्ट्रॉन रखता है। (B) दो सहसंयोजक बंध रखता है।  
(C) V-आकृति रखता है। (D\*) द्विध्रुव आद्युर्ण रखता है।

**A-4.** Select incorrect statement :

- (A) we can condense vapour simply by applying pressure  
(B) to liquefy a gas one must lower the temperature below T<sub>C</sub> and also apply pressure  
(C) at critical point there is no distinction between liquid and vapour state hence density of the liquid is nearly equal to density of the vapour  
(D\*) However great the pressure applied, a gas cannot be liquified below its critical temp.

असत्य कथन का चयन कीजिए।

- (A) केवल दाब बढ़ाकर हम वाष्प को संघनित कर सकते हैं।  
(B) गैस को द्रवित करने हेतु, ताप को T<sub>C</sub> से कम रखकर, दाब को भी बढ़ाना पड़ेगा।  
(C) क्रांतिक बिन्दु पर द्रव तथा वाष्प, अवस्था में कोई अंतर नहीं रहता। अतः द्रव का घनत्व, वाष्प के घनत्व के लगभग समान रहता है।  
(D\*) एक गैस को इसके क्रांतिक ताप से कम ताप पर, दाब बढ़ाकर द्रवीकृत नहीं कर सकते।



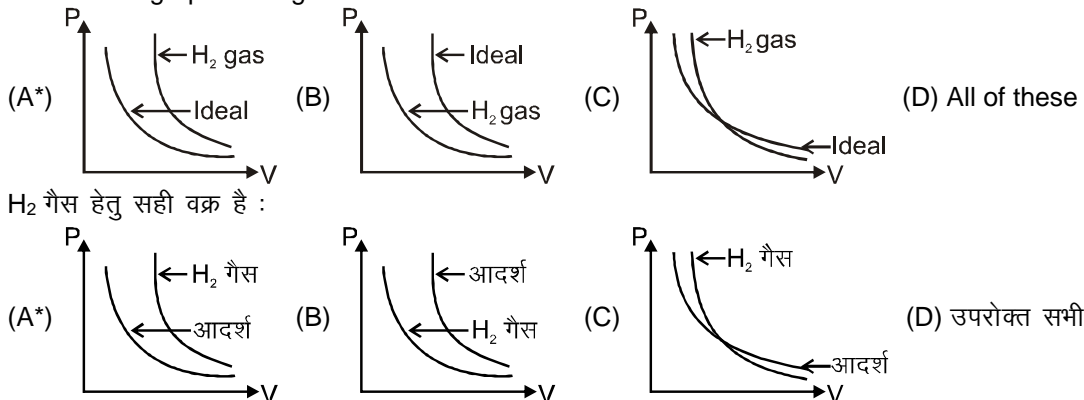
## Section (B) : Vander waal equation and virial equation of state

### खण्ड (B) : वाण्डर वॉल समीकरण तथा अवस्था की विरियल समीकरण

- B-1.** A real gas obeying Vander Waal's equation will resemble ideal gas, if the :  
 (A\*) constants a & b are small (B) a is large & b is small  
 (C) a is small & b is large (D) constant a & b are large  
 एक वास्तविक गैस, जो वाण्डरवाल्स समीकरण का पालन करती है, आदर्श गैस के सदृश होती है जब :  
 (A\*) नियतांक a तथा b छोटे होते हैं। (B) a बड़ा होता है तथा b छोटा होता है।  
 (C) a छोटा होता है तथा b बड़ा होता है। (D) नियतांक a तथा b दोनों बड़े होते हैं।

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

- B-2.** The correct graph to  $H_2$  gas is :



- B-3.** If temperature and volume are same, the pressure of a gas obeying Vander Waals equation is :  
 (A\*) Smaller than that of an ideal gas (B) Larger than that of an ideal gas  
 (C) same as that of an ideal gas (D) none of these  
 यदि ताप तथा आयतन समान है, तो वाण्डर वाल्स समीकरण का पालन करने वाली गैस का दाब—  
 (A\*) आदर्श गैस से कम होगा। (B) आदर्श गैस से अधिक होगा।  
 (C) आदर्श गैस के समान होगा। (D) उपरोक्त में से कोई नहीं

- B-4.** At 273 K temperature and 9 atm pressure, the compressibility for a gas is 0.9. The volume of 1 milli-mole of gas at this temperature and pressure is :  
 273 K ताप तथा 9 atm दाब पर, एक गैस का संपीड्यता गुणांक 0.9 है। इस ताप व दाब पर 1 मिली-मोल गैस का आयतन है:

- (A) 2.24 litre (B) 0.020 mL (C\*) 2.24 mL (D) 22.4 mL

**Sol.**  $Z = \frac{PV}{nRT}; \quad V = \frac{0.9 \times 0.0821 \times 273}{9} = 2.24 \text{ litre/mol}$

∴ Volume of 1 milli-mole of gas = 2.24 mL

- B-5.** For the non-zero values of force of attraction between gas molecules, gas equation will be :  
 गैस अणुओं के बीच आकर्षण बल के अशून्य होने के लिए, गैस समीकरण निम्न होगी :

- (A\*)  $PV = nRT - \frac{n^2a}{V}$  (B)  $PV = nRT + nbP$  (C)  $PV = nRT$  (D)  $P = \frac{nRT}{V - b}$

**Sol.** (P)  $(V - nb) = nRT$

$P = \frac{nRT}{V - nb}$

- B-6.** Compressibility factor for  $H_2$  behaving as real gas is :  
 $H_2$  के लिए संपीड्यता गुणांक जो वास्तविक गैस की तरह कार्य करता है :

- (A) 1 (B)  $\left(1 - \frac{a}{RTV}\right)$  (C\*)  $\left(1 + \frac{Pb}{RT}\right)$  (D)  $\frac{RTV}{(1 - a)}$

**Sol.**  $PV = Pb + RT$   
 $\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{Pb}{RT}$

**B-7.** At low pressures (For 1 mole), the Vander Waal's equation is written as

$$\left[p + \frac{a}{V^2}\right] V = RT$$

The compressibility factor is then equal to :

न्यून दाब पर (1 मोल के लिए), वान्डरवाल्स समीकरण को इस प्रकार लिखा जाता है।

$$\left[p + \frac{a}{V^2}\right] V = RT$$

तब संपीड्यता गुणांक निम्न के बराबर है।

(A\*)  $\left(1 - \frac{a}{RTV}\right)$  (B)  $\left(1 - \frac{RTV}{a}\right)$  (C)  $\left(1 + \frac{a}{RTV}\right)$  (D)  $\left(1 + \frac{RTV}{a}\right)$

**Sol.**  $\left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V) = RT$

$$PV + \frac{a}{V} = RT$$

$$\frac{PV}{RT} = 1 - \frac{a}{VRT}$$

**B-8.** Calculate the radius of He atoms if its Vander Waal's constant 'b' is 24 ml mol<sup>-1</sup>.

(Note: 1 ml = 1 cubic centimeter)

He परमाणु की त्रिज्या परिकलित कीजिए, यदि इसका वान्डरवाल्स नियतांक 'b' 24 ml mol<sup>-1</sup> है।

(नोट: 1 ml = 1 सेन्टीमीटर<sup>3</sup>)

(A\*) 1.355 Å (B) 1.314 Å (C) 1.255 Å (D) 0.355 Å

**Sol.**  $4 \times \frac{4}{3} \pi r^3 \times N_A = 24$

**B-9.** In vander Waal's equation of state for a non ideal gas the term that accounts for intermolecular forces is:

एक अनादर्श गैस के लिए वान्डरवाल्स समीकरण में वह पद जो अन्तर्णविक बल को दर्शाता है :

(A) nb (B) nRT (C\*)  $n^2a/V^2$  (D) (nRT)<sup>-1</sup>

**Sol.** Factual question  
 तथ्यात्मक प्रश्न है।

**B-10.** The values of Vander Waal's constant "a" for the gases O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> & CH<sub>4</sub> are 1.36, 1.39, 4.17, 2.253 L<sup>2</sup> atm mol<sup>-2</sup> respectively. The gas which can most easily be liquified is:

O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> तथा CH<sub>4</sub> के लिए वान्डरवाल्स नियतांक "a" के मान क्रमशः 1.36, 1.39, 4.17, 2.253 L<sup>2</sup> atm mol<sup>-2</sup> है।

गैस जिसको सबसे आसानी से द्रवित किया जा सकता है, वह है :

(A) O<sub>2</sub> (B) N<sub>2</sub> (C\*) NH<sub>3</sub> (D) CH<sub>4</sub>

**Sol.** Ease of liquification a.  
 द्रवीकरण का आसानी से होना a.

**B-11.** The correct order of normal boiling points of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> and CH<sub>4</sub>, for whom the values of vander Waal's constant 'a' are 1.360, 1.390, 4.170 and 2.253 L<sup>2</sup>. atm. mol<sup>-2</sup> respectively, is :

O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> तथा CH<sub>4</sub> के लिए सामान्य क्वथनांक का सही क्रम कौनसा है? जबकि इनके लिए वान्डरवाल्स नियतांक 'a'

क्रमशः 1.360, 1.390, 4.170 तथा 2.253 L<sup>2</sup>. atm. mol<sup>-2</sup> हो :

(A) O<sub>2</sub> < N<sub>2</sub> < NH<sub>3</sub> < CH<sub>4</sub> (B\*) O<sub>2</sub> < N<sub>2</sub> < CH<sub>4</sub> < NH<sub>3</sub>  
 (C) NH<sub>3</sub> < CH<sub>4</sub> < N<sub>2</sub> < O<sub>2</sub> (D) NH<sub>3</sub> < CH<sub>4</sub> < O<sub>2</sub> < N<sub>2</sub>

**Sol.** Boiling point ∝ a  
 क्वथनांक बिन्दु ∝ a

**B-12.** A gas obeys the equation of state  $P(V - b) = RT$  (The parameter  $b$  is a constant). The slope for an isochore will be :

- (A) Negative (B) Zero (C\*)  $R/(V - b)$  (D)  $R/P$

एक गैस अवस्था समीकरण  $P(V - b) = RT$  का पालन करती है। ( $b$  स्थिरांक है।) एक सम आयतनी के ढाल होगा।

- (A) ऋणात्मक (B) शून्य (C\*)  $R/(V - b)$  (D)  $R/P$

**Sol.**  $P(V - b) = RT$ ;  $P = \frac{RT}{(V - b)}$ ;

$$P = \left( \frac{R}{(V - b)} \right) T + 0$$

**B-13.** If  $v$  is the volume of one molecule of a gas, then van der Waals constant ' $b$ ' is : ( $N_0$  = Avogadro's number)

यदि गैस के एक अणु का आयतन  $v$  है तो वाण्डर वॉल्स नियतांक ' $b$ ' होगा। ( $N_0$  = आवागाद्रो संख्या)

- (A)  $\frac{4V}{N_0}$  (B)  $4V$  (C)  $\frac{N_0}{4V}$  (D\*)  $4VN_0$

**B-14.** In van der Waal's equation of state for a non-ideal gas, the term that accounts for intermolecular forces is :

एक अनादर्श गैस के लिए वाण्डरवॉल्स समीकरण में वह पद जो अन्तर्णविक बल को दर्शाता है :

- (A)  $(V - b)$  (B)  $RT$  (C\*)  $\left( P + \frac{a}{V^2} \right)$  (D)  $(RT)^{-1}$

**B-15.** On heating vapours of  $S_8(g)$  decomposes to  $S_2(g)$ . Due to this, the van-der Waal's constant ' $b$ ' for the resulting gas

- (A) increases (B\*) decreases (C) remains same (D) changes unpredictably

$S_8(g)$  की वाष्प को गर्म करने पर  $S_2(g)$  में विघटित हो जाती है। इस कारण परिणामी गैस के लिए वाण्डर वॉल्स नियतांक ' $b$ '.

- (A) बढ़ता है। (B\*) घटता है। (C) समान है। (D) परिवर्तन अज्ञातनीय है।

**B-16.** What is the compressibility factor ( $Z$ ) for 0.02 mole of a van der Waals' gas at pressure of 0.1 atm. Assume the size of gas molecules is negligible.

Given :  $RT = 20 \text{ L atm mol}^{-1}$  and  $a = 1000 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$

0.01 atm दाब पर 0.02 मोल वाण्डर वाल्स गैस के लिए सम्पीड्यता गुणांक क्या है। माना गैस के अणुओं का आकार नगण्य है। दिया गया है :  $RT = 20 \text{ L atm mol}^{-1}$  तथा  $a = 1000 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$

- (A) 2 (B) 1 (C) 0.02 (D\*) 0.5

**B-17.** The van der Waals parameters for gases W, X, Y and Z are

गैस W, X, Y तथा Z के लिए वाण्डर वाल्स प्राचाल निम्न है :

Gas (गैस)	$a(\text{atm L}^2 \text{ mol}^{-2})$	$b(\text{L mol}^{-1})$
W	4.0	0.027
X	8.0	0.030
Y	6.0	0.032
Z	12.0	0.027

Which one of these gases has the highest critical temperature ?

कौनसी गैस उच्चतम क्रांतिक दाब रखती है ?

- (A) W (B) X (C) Y (D\*) Z

**B-18.** One way of writing the equation of state for real gases is  $PV = RT \left[ 1 + \frac{B}{V} + \dots \right]$ , where  $B$  is a constant.

An approximate expression for  $B$  in terms of the van der Waals constant ' $a$ ' and ' $b$ ' is :

वास्तविक गैस के लिए अवस्था समीकरण  $PV = RT \left[ 1 + \frac{B}{V} + \dots \right]$  है, जहाँ  $B$  स्थिरांक है। वाण्डर वाल्स नियतांक  $a$  व  $b$  के पदों में  $B$  के लिए उचित व्यंजक होगा।

- (A)  $B = a - \frac{b}{RT}$  (B\*)  $B = b - \frac{a}{RT}$  (C)  $B = RT - \frac{a}{b}$  (D)  $B = \frac{b}{a}$

## PART - III : MATCH THE COLUMN

### भाग - III : कॉलम को सुमेलित कीजिए (MATCH THE COLUMN)

1. ✎

Match the column :

[DRN1354]

	Column-I		Column-II
(A)	H <sub>2</sub> gas at NTP	(p)	Molar volume = 22.4 L
(B)	O <sub>2</sub> gas having density more than $\frac{10}{7}$ g/L at NTP	(q)	Molar volume > 22.4 L
(C)	SO <sub>2</sub> gas at NTP having density more than $\frac{20}{7}$ g/L	(r)	More compressible with respect to ideal gas
(D)	He gas at NTP having density less than $\frac{1}{5.6}$ g/L	(s)	Less compressible with respect to ideal gas

निम्नलिखित कॉलम का मिलान कीजिए।

	कॉलम-I		कॉलम-II
(A)	NTP पर H <sub>2</sub> गैस	(p)	मोलर आयतन = 22.4 L
(B)	NTP पर O <sub>2</sub> गैस का घनत्व $\frac{10}{7}$ g/L से अधिक होता है।	(q)	मोलर आयतन > 22.4 L
(C)	NTP पर SO <sub>2</sub> गैस का घनत्व $\frac{20}{7}$ g/L से अधिक होता है।	(r)	आदर्श गैस के सापेक्ष अधिक संपीडित होती है।
(D)	NTP पर He गैस का घनत्व $\frac{1}{5.6}$ g/L से कम होता है।	(s)	आदर्श गैस के सापेक्ष कम संपीडित होती है।

Ans. (A) – q,s ; (B) – r ; (C) – r ; (D) – q,s

2.

Match the column :

	Column-I		Column-II
(A)	At low pressure	(p)	$Z = 1 + \frac{pb}{RT}$
(B)	At higher pressure	(q)	$Z = 1 - \frac{a}{V_m RT}$
(C)	At low density of gas	(r)	gas is more compressible
(D)	For H <sub>2</sub> and He at 0°C	(s)	gas is less compressible

निम्नलिखित कॉलम का मिलान कीजिए।

	कॉलम-I		कॉलम-II
(A)	न्यून दाब पर	(p)	$Z = 1 + \frac{pb}{RT}$
(B)	उच्च दाब पर	(q)	$Z = 1 - \frac{a}{V_m RT}$
(C)	गैस के न्यून घनत्व पर	(r)	गैस अधिक संपीड्य है।
(D)	H <sub>2</sub> तथा He के लिए 0°C पर	(s)	गैस कम संपीड्य है।

Ans. (A) - q,r (B) - p,s ; (C) - q,r ; (D) - p,s

## Exercise-2

Marked questions are recommended for Revision.

चिह्नित प्रश्न दोहराने योग्य प्रश्न है।

### PART - I : ONLY ONE OPTION CORRECT TYPE

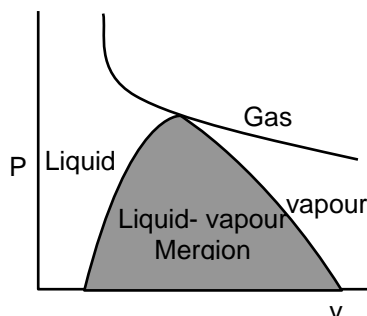
भाग - I : केवल एक सही विकल्प प्रकार (ONLY ONE OPTION CORRECT TYPE)

#### Section (A) : Experimental Observation and critical state

##### खण्ड (A) : प्रायोगिक प्रेक्षण तथा क्रांतिक अवस्था

1. Which of following statement (s) is true
- I – Slope of isotherm at critical point is maximum.  
 II – Larger is the value of  $T_c$  easier is the liquification of gas.  
 III – Vander waals equation of state is applicable below critical temperature at all pressure.
- (A) only I (B\*) I & II (C) II & III (D) only II
- निम्न में से कौनसा वक्तव्य सत्य है।
- I – क्रांतिक ताप पर समतापीय वक्र का ढाल अधिकतम होता है।  
 II –  $T_c$  का मान जितना अधिक होता है उतना ही गैस का द्रवीकरण आसानी से होता है।  
 III – अवस्था की वान्डरवाल्स समीकरण सभी दाब पर क्रांतिक ताप से नीचे प्रयुक्त की जाती है।
- (A) केवल I (B\*) I तथा II (C) II तथा III (D) केवल II

- Sol.** I – Slope of isotherm below critical point  $< 0$ .  
 Slope of isotherm above critical point  $< 0$ .  
 Slope of isotherm at critical point  $= 0$ .  
 So slope of isotherm at critical point is maximum.



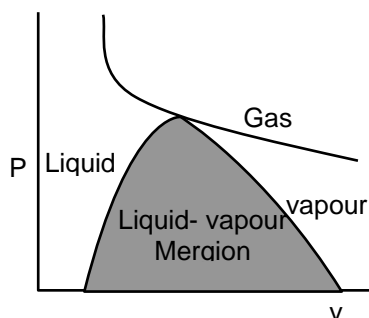
II –  $T_c = \frac{8a}{27Rb}$

$T_c \propto a$

Larger value of  $T_c$  It means less decreases in temperature is required to liquify the gas. Gas will liquify at higher temperature. So, easier'll be liquification.

- III – When gas is below critical temperature. It is 'liquid' so vander waal equation of state is not valid. So, Answer (B).

- हल :** I – क्रांतिक बिन्दु के नीचे समतापी वक्र का ढाल  $< 0$ .  
 क्रांतिक बिन्दु के ऊपर समतापी वक्र का ढाल  $< 0$ .  
 अतः क्रांतिक बिन्दु पर समतापी वक्र का ढाल अधिकतम होता है।



II –  $T_c = \frac{8a}{27Rb}$

$T_c \propto a$

$T_c$  के अधिक मान का अर्थ है कि गैस के द्रवीकरण के लिए ताप में कम कमी आवश्यक है। अतः गैस उच्च ताप पर भी द्रवीकृत हो सकती है। अतः गैस आसानी से द्रवीकृत की जा सकती है।

III – जब गैस क्रांतिक ताप के नीचे हो, तब ये द्रव अवस्था में होती है इसलिए अवस्था की वॉण्डर वॉल समीकरण प्रयुक्त नहीं होती है।

इसलिए, विकल्प (B) सही है।

2. Consider the following statements: If the van der Waal's parameters of two gases are given as

	a (atm lit <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> )	b (lit mol <sup>-1</sup> )
Gas X	6.5	0.056
Gas Y	8.0	0.011

then (i) :  $V_c(X) < V_c(Y)$  (ii) :  $P_c(X) < P_c(Y)$  (iii) :  $T_c(X) < T_c(Y)$

Select correct alternate:

(A) (i) alone (B) (i) and (ii) (C) (i), (ii) and (iii) (D\*) (ii) and (iii)

निम्न कथनों का अवलोकन कीजिए, यदि दो गैसों के वान्डरवाल्स मानक (parameters) निम्न प्रकार से दिये गये हों।

	a (atm lit <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> )	b (lit mol <sup>-1</sup> )
गैस X	6.5	0.056
गैस Y	8.0	0.011

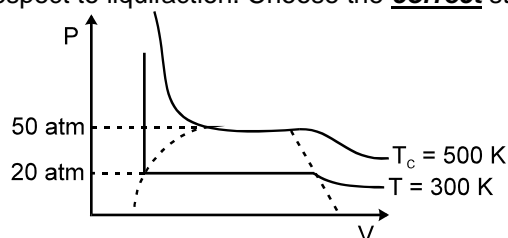
तो (i) :  $V_c(X) < V_c(Y)$  (ii) :  $P_c(X) < P_c(Y)$  (iii) :  $T_c(X) < T_c(Y)$

सही विकल्प चुनिये।

(A) केवल (i) (B) (i) तथा (ii) (C) (i), (ii) तथा (iii) (D\*) (ii) तथा (iii)

Sol.  $T_c \propto \frac{a}{b}$

3. ✖ For a real gas the P-V curve was experimentally plotted and it had the following appearance. With respect to liquifaction. Choose the correct statement.



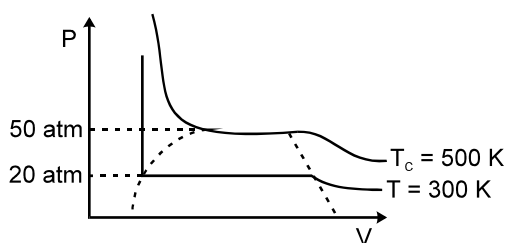
(A) At  $T = 500$  K,  $P = 40$  atm, the state will be liquid.

(B) At  $T = 300$  K,  $P = 50$  atm, the state will be gas

(C) At  $T < 300$  K,  $P > 20$  atm, the state will be gas

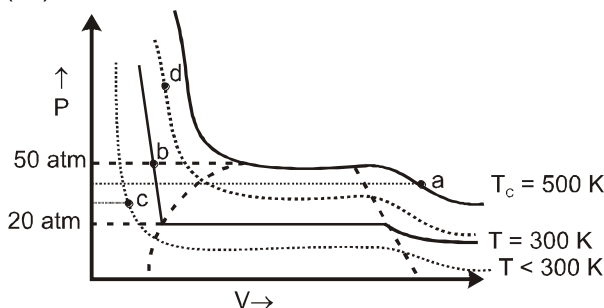
(D\*) At  $300$  K  $< T < 500$  K,  $P > 50$  atm, the state will be liquid.

एक परमाण्विक वास्तविक गैस के लिए P-V वक्र को प्रयोगात्मक रूप से आरेखित किया जाता है तथा इसे निम्न प्रकार से दर्शाया गया है। द्रवीकरण के संदर्भ में सही कथन को चुनिये।



- (A)  $T = 500\text{ K}$ ,  $P = 40\text{ atm}$  पर, अवस्था द्रव होगी।  
 (B)  $T = 300\text{ K}$ ,  $P = 50\text{ atm}$  पर, अवस्था गैसीय होगी।  
 (C)  $T < 300\text{ K}$ ,  $P > 20\text{ atm}$  पर, अवस्था गैसीय होगी।  
 (D\*)  $300\text{ K} < T < 500\text{ K}$ ,  $P > 50\text{ atm}$  पर अवस्था द्रवीय होगी।

**Sol.**



- (a) at  $T = 500\text{ K}$ ,  $P = 40\text{ atm}$  corresponds to 'a' substance - gas  
 (b) at  $T = 300\text{ K}$ ,  $P = 50\text{ atm}$  corresponds to 'b' substance - liquid  
 (c) at  $T < 300\text{ K}$ ,  $P > 20\text{ atm}$  corresponds to 'c' substance - liquid  
 (d) at  $T < 500\text{ K}$ ,  $P > 50\text{ atm}$  corresponds to 'd' substance - liquid  
 So, Answer **(D)**

#### Section (B) : Vander waal equation and virial equation of state

#### खण्ड (B) : वाण्डर वॉल समीकरण तथा अवस्था की विरियल समीकरण

4. A real gas most closely approaches the behaviour of an ideal gas at -  
 (A) 15 atm and 200 K (B) 1 atm and 273 K (C\*) 0.5 atm and 500 K (D) 15 atm and 500 K  
 एक वास्तविक गैस एक आदर्श गैस जैसा व्यवहार किन परिस्थितियों में सबसे ज्यादा दर्शाएगी।  
 (A) 15 atm तथा 200 K (B) 1 atm तथा 273 K (C\*) 0.5 atm तथा 500 K (D) 15 atm तथा 500 K

**Sol.** High T, low P

उच्च ताप T, निम्न दाब P

5. Calculate the compressibility factor for  $\text{CO}_2$ , if one mole of it occupies 0.4 litre at 300 K and 40 atm. Comment on the result.  
 (A) 0.40,  $\text{CO}_2$  is more compressible than ideal gas (B\*) 0.65,  $\text{CO}_2$  is more compressible than ideal gas  
 (C) 0.55,  $\text{CO}_2$  is more compressible than ideal gas (D) 0.62,  $\text{CO}_2$  is more compressible than ideal gas  
 $\text{CO}_2$  के लिए संपीड्यता गुणांक परिकलित कीजिए, यदि इसका एक मोल 300 K तथा 40 atm पर 0.4 लीटर घेरता है, परिणाम पर वक्तव्य दीजिए।  
 (A) 0.40,  $\text{CO}_2$  आदर्श गैस की अपेक्षा अधिक संपीडित होती है।  
 (B\*) 0.65,  $\text{CO}_2$  आदर्श गैस की अपेक्षा अधिक संपीडित होती है।  
 (C) 0.55,  $\text{CO}_2$  आदर्श गैस की अपेक्षा अधिक संपीडित होती है।  
 (D) 0.62,  $\text{CO}_2$  आदर्श गैस की अपेक्षा अधिक संपीडित होती है।

**Sol.** 
$$Z = \frac{(PV)_{\text{real}}}{(PV)_{\text{ideal}}}$$

6. Consider the following statements:  
 The coefficient B in the virial equation of state  
 (i) is independent of temperature

(ii) is equal to zero at Boyle temperature

$$PV_m = RT \left( 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right)$$

(iii) has the dimension of molar volume

Which of the above statements are correct.

(A) i and ii

(B) i and iii

(C\*) ii and iii

(D) i, ii and iii

निम्न कथनों का अवलोकन कीजिए।

अवस्था की विरीयल समीकरण में B गुणांक :

(i) ताप पर निर्भर नहीं करता है।

(ii) बॉयल ताप पर शून्य के बराबर है।

$$PV_m = RT \left( 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right)$$

(iii) मोलर आयतन की विमा है।

उपरोक्त में से कौनसे कथन सही हैं :-

(A) i तथा ii

(B) i तथा iii

(C\*) ii तथा iii

(D) i, ii तथा iii

**Sol.**

It is factual question

यह तथ्य आधारित प्रश्न है।

**7.**

At Boyle's temperature, the value of compressibility factor  $Z = (PV_m / RT = V_{\text{real}}/V_{\text{ideal}})$  has a value of 1, over a wide range of pressure. This is due to the fact that in the van der Waal's equation

(A) the constant 'a' is negligible and not 'b'

(B) the constant 'b' is negligible and not 'a'

(C) both the constant 'a' and 'b' are negligible

(D\*) the effect produced due to the molecular attraction compensates the effect produced due to the molecular volume

बॉयल ताप पर दाब के अधिक परास के लिए संपीड्यता गुणांक  $Z = (PV_m / RT = V_{\text{वास्तविक}}/V_{\text{आदर्श}})$  का मान 1 होता है, इसका कारण वान्डरवाल्स समीकरण में निम्न कारक का होना है—

(A) नियतांक 'a' नगण्य है लेकिन 'b' नहीं

(B) नियतांक 'b' नगण्य है लेकिन 'a' नहीं

(C) नियतांक 'a' तथा 'b' दोनों नगण्य है

(D\*) आण्विक आकर्षण के कारण उत्पन्न प्रभाव आण्विक आयतन के कारण उत्पन्न प्रभाव को संतुलित करता है।

**Sol.**

It is factual question

यह तथ्य आधारित प्रश्न है।

**8.**

The critical density of the gas  $\text{CO}_2$  is  $0.44 \text{ g cm}^{-3}$  at a certain temperature. If  $r$  is the radius of the molecule,  $r^3$  in  $\text{cm}^3$  is: (N is Avogadro number)

एक निश्चित ताप पर  $\text{CO}_2$  गैस का क्रान्तिक घनत्व  $0.44 \text{ ग्राम cm}^{-3}$  हैं। यदि अणु की त्रिज्या  $r$  हो तब,  $r^3 (\text{cm}^3)$  में होगा। (N आवोगाद्रो संख्या हैं)

(A)  $\frac{25}{\pi N}$

(B)  $\frac{100}{\pi N}$

(C)  $\frac{6}{\pi N}$

(D\*)  $\frac{25}{4N\pi}$

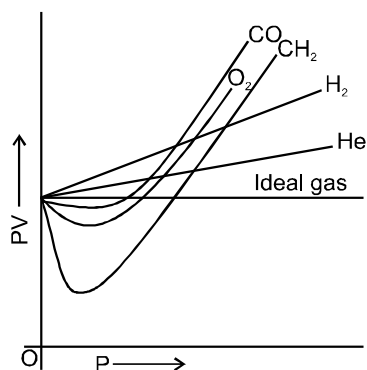
**Sol.**

$$V_c = 3 \times N \times \frac{4}{3} \pi r^3 \times 0.44$$

**9.**

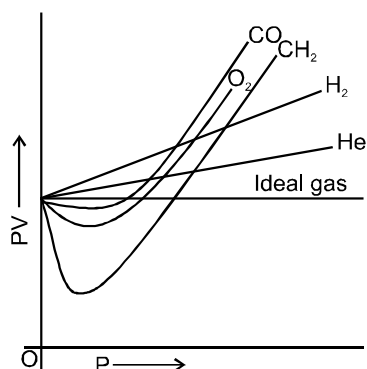
The curve of pressure volume (PV) against pressure (P) of the gas at a particular temperature is as shown, according to the graph which of the following is incorrect (in the low pressure region):





- (A)  $H_2$  and He shows +ve deviation from ideal gas equation.  
 (B) CO,  $CH_4$  and  $O_2$  show negative deviation from ideal gas equation.  
 (C\*)  $H_2$  and He show negative deviation while CO,  $CH_4$  and  $O_2$  show positive deviation.  
 (D)  $H_2$  and He are less compressible than that of an ideal gas while CO,  $CH_4$  and  $O_2$  more compressible than that of ideal gas.

किसी निश्चित ताप पर दाब-आयतन (PV) व गैस के दाब (P) के मध्य वक्र नीचे दिया है। आरेख के अनुसार निम्न में से कौनसा असत्य है। (न्यून दाब क्षेत्र में)



- (A)  $H_2$  व He आदर्श गैस समीकरण से धनात्मक विचलन दर्शाते हैं।  
 (B) CO,  $CH_4$  व  $O_2$  आदर्श गैस समीकरण से ऋणात्मक विचलन दर्शाते हैं।  
 (C\*)  $H_2$  व He ऋणात्मक विचलन तथा CO,  $CH_4$  व  $O_2$  धनात्मक विचलन प्रदर्शित करते हैं।  
 (D)  $H_2$  व He आदर्श गैस की अपेक्षा कम संपीड्य है, जबकि CO,  $CH_4$  व  $O_2$  आदर्श गैस की अपेक्षा अधिक संपीड्य हैं।

**Sol.** If  $Z > 1$  positive deviation  
 $Z < 1$  negative deviation

**Sol.** यदि  $Z > 1$  धनात्मक विचलन  
 $Z < 1$  ऋणात्मक विचलन

## PART - II : SINGLE OR DOUBLE INTEGER TYPE

### भाग - II : एकल या द्वि-पूर्णांक मान प्रकार (SINGLE OR DOUBLE INTEGER TYPE)

#### Section (B) : Vander waal equation and virial equation of state

#### खण्ड (B) : वाण्डर वॉल समीकरण तथा अवस्था की विरियल समीकरण

1. The vander waals constant 'b' of a gas is  $4\pi \times 10^{-4}$  L/mol. The radius of gas atom can be expressed in scientific notation as  $z \times 10^{-9}$  cm. Calculate the value of z. (Given  $N_A = 6 \times 10^{23}$ )  
 गैस के लिए वाण्डर वॉल्स नियतांक 'b',  $4\pi \times 10^{-4}$  L/mol है। गैस परमाणु की त्रिज्या को वैज्ञानिक संकेत  $z \times 10^{-9}$  cm के रूप में व्यक्त करते हैं। z का मान ज्ञात कीजिए। (दिया गया है:  $N_A = 6 \times 10^{23}$ )

**Ans.** 5

**Sol.**  $b = 4N_A \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \right)$

$$(4\pi \times 10^{-4}) \times 10^3 = 4 \times 6.0 \times 10^{23} \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \right)$$

$$r = \frac{10^{-8}}{2} \text{ m}$$

$$\therefore r = 5 \times 10^{-9} \text{ cm}$$

$$\therefore z = 5$$

2. For a fixed amount of real gas when a graph of  $z$  v/s  $P$  was plotted then at very high pressure slope was observed to be  $0.01 \text{ atm}^{-1}$ . At the same temperature if a graph is plotted b/w  $PV$  v/s  $P$  then for 2 moles of the gas 'Y' intercept is found to be  $40 \text{ atm-liter}$ . Calculate excluded volume in litres for 20 moles of the real gas.

वास्तविक गैस की निश्चित मात्रा के लिए जब  $z$  व  $P$  के मध्य आरेख किया गया है तो अति उच्च दाब पर ढाल  $0.01 \text{ atm}^{-1}$  प्राप्त हुआ। समान ताप पर यदि  $PV$  व  $P$  के मध्य आरेख आलेखित किया जाता है तो गैस 'Y' के दो मोल के लिए अन्तःखण्ड  $40 \text{ atm लीटर}$  में प्राप्त हुआ। वास्तविक गैस के 20 मोल के लिए वर्जित आयतन ज्ञात करें।

**Ans.**

4

**Sol.**

$\therefore$  Very high pressure (अति उच्च ताप)  $\therefore$  neglect नगण्य (a)

$$\therefore Z = 1 + \frac{Pb}{RT} \quad \dots(1)$$

comparing above equation with  $y = mx + c$

उपरोक्त समीकरण की तुलना करने पर  $y = mx + c$

$$\therefore m = \frac{b}{RT}$$

$$\Rightarrow \frac{b}{RT} = 0.01 \text{ (given (दिया गया है), } m = 0.01)$$

$$b = 0.01 RT \quad \dots(2)$$

$$Z = \frac{(PV)_{\text{real}}}{(PV)_{\text{ideal}}}$$

$$Z = \frac{(PV)_{\text{real}}}{nRT} \text{ (given for दिया गया है : } n = 2, PV = 40)$$

$$Z = \frac{40}{2RT}$$

$$Z = \frac{20}{RT} \quad \dots(3)$$

$$\text{as, } Z = 1 + \frac{Pb}{RT}$$

from equation (3)

$$\frac{20}{RT} = 1 + \frac{Pb}{RT} \quad \dots(4)$$

$$10 = RT + Pb$$

$$Pb = 20 - RT \quad \dots(5)$$

$$(PV)_{\text{real}} = 40 = ZnRT = \left(1 + \frac{Pb}{2RT}\right) 2RT$$

$$\Rightarrow 40 = \left(1 + \frac{20 - RT}{2RT}\right) 2RT$$

$$40 = 2RT + 20 - RT$$

$$20 = RT \quad \dots(6)$$

From (2) & (4)

$$b = 0.01 \times 20$$

$$b = 0.2$$

excluded volume for 20 moles (20 मोल के लिए निकाला गया आयतन)

$$nb = 20 \times 0.2$$

$$nb = 4$$

3. If C & D are the third & fourth virial coefficients. If  $\frac{D}{C} = \frac{V_C}{x}$  then find the value of x.

यदि  $\frac{D}{C} = \frac{V_C}{x}$  में C व D तृतीयक व चतुर्थ विरियल गुणांक है तो तब x का मान ज्ञात कीजिए।

**Ans.** 3

**Sol.**  $D = b^3, C = b^2$

$$\frac{D}{C} = \frac{b^3}{b^2} = b = \frac{V_C}{3} = \frac{V_C}{x}$$

$$\therefore x = 3.$$

4. Calculate molecular diameter for a gas if its molar excluded volume is  $3.2 \pi$  ml. (in nanometer). Give the answer by multiplying with 10. (Take  $N_A = 6.0 \times 10^{23}$ )

गैस के लिए आण्विक व्यास (नैनोमीटर) ज्ञात कीजिए यदि इसका मोलर वर्जित आयतन  $3.2 \pi$  ml है। अपना उत्तर 10 से गुणा करके दें। (लिजिए  $N_A = 6.0 \times 10^{23}$ )

**Ans.** 2

**Sol.**  $4N \frac{4}{3} \pi r^3 = 3.2 \times \pi \times 10^{-6}$

$$4 \times 6 \times 10^{23} \times \frac{4}{3} \pi r^3 = 3.2 \pi \times 10^{-6}$$

$$r^3 = 10^{-10} \text{ m}$$

$$r = 0.1 \text{ nm}$$

$$d = 2r = 0.2 \text{ nm}$$

5. If the ratio of  $PV_m$  &  $RT$  for a real gas is  $\frac{x}{24}$  at a temp where  $\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right) = 0$ . The find value of  $10x$ .

ताप जहाँ  $\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right) = 0$  पर और वास्तविक गैस के लिए  $PV_m$  व  $RT$  का अनुपात  $\frac{x}{24}$  है।  $10x$  का मान ज्ञात करो।

**Ans.** 90

**Sol.**  $\therefore Z_C = \frac{3}{8}; \quad \frac{3}{8} = \frac{x}{24}; x = 3 \times 3; x = 9.$

6. 1 mole of  $\text{CCl}_4$  vapours at  $77^\circ\text{C}$  occupies a volume of 35.0 L. If van der Waal's constant are  $a = 20.39 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$  and  $b = 0.1383 \text{ L mol}^{-1}$ , calculate compressibility factor Z under,

(a) low pressure region

(b) high pressure region

Report your answer as nearest whole number of  $(a + b) \times 10$ .

$\text{CCl}_4$  का 1 मोल  $77^\circ\text{C}$  पर वाष्पित होकर 35.0 L का आयतन घेरता है। यदि वाण्डरवाॅल नियतांक  $a = 20.39 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$  तथा  $b = 0.1383 \text{ L mol}^{-1}$  है तो निम्न परिस्थितियों में सम्पीड्यता गुणांक Z की गणना करो।

(a) कम दाब परास

(b) अधिक दाब परास

अपना उत्तर  $(a + b)$  के निकटतम पूर्णांक  $\times 10$  के रूप में दीजिए।

**Ans.** 20

**Sol.** (a) Under low pressure region, V is high

$$(V - b) \approx V \quad \left(P + \frac{a}{V^2}\right) V = RT \quad PV + \frac{a}{V} = RT$$

$$\frac{PV}{RT} + \frac{a}{RTV} = 1 \quad \therefore Z = \frac{PV}{RT} = \left(1 - \frac{a}{RTV}\right)$$

$$Z = 1 - \frac{20.39}{0.0821 \times 350 \times 35} = 0.98$$

(b) Under high pressure region, P is high,

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \approx P \quad \therefore P(V - b) = RT$$

$$PV - P_b = RT \quad \frac{PV}{RT} - \frac{P_b}{RT} = 1$$

$$\therefore Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{P_b}{RT}$$

$$Z = 1 + \frac{b}{V} = 1 + \frac{0.1383}{35} = 1 + 0.004 = 1.004$$

by approximation  $\left( \because \frac{PV}{RT} = 1, \frac{P}{RT} = \frac{1}{V} \right)$ .

**Sol.** (a) कम दाब परास में V अधिक होता है।

$$(V - b) \approx V \quad \left( P + \frac{a}{V^2} \right) V = RT \quad PV + \frac{a}{V} = RT$$

$$\frac{PV}{RT} + \frac{a}{RTV} = 1 \quad \therefore Z = \frac{PV}{RT} = \left( 1 - \frac{a}{RTV} \right)$$

$$Z = 1 - \frac{20.39}{0.0821 \times 350 \times 35} = 0.98$$

(b) अधिक दाब परास में P अधिक होता है।

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) \approx P \quad \therefore P(V - b) = RT$$

$$PV - P_b = RT \quad \frac{PV}{RT} - \frac{P_b}{RT} = 1$$

$$\therefore Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{P_b}{RT}$$

$$Z = 1 + \frac{b}{V} = 1 + \frac{0.1383}{35} = 1 + 0.004 = 1.004$$

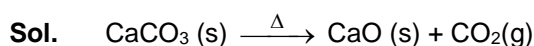
लगभग द्वारा  $\left( \because \frac{PV}{RT} = 1, \frac{P}{RT} = \frac{1}{V} \right)$ .

7. To an evacuated 504.2 mL steel container is added 25 g  $\text{CaCO}_3$  and the temperature is raised to 1500 K causing a complete decomposition of the salt. If the density of CaO formed is 3.3 g/cc, find the accurate pressure developed in the container using the vander Waals equation of state. The van der waals constants for  $\text{CO}_2(\text{g})$  are  $a = 4 \frac{\text{L}^2 - \text{atm}}{\text{mol}^2}$ ,  $b = 0.04 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$ . (Ca - 40, C - 12, O - 16). Report your answer as nearest whole number.

एक 504.2 mL के निर्वातित स्टील के बर्तन में  $\text{CaCO}_3$  के 25 ग्राम को रखा गया और तापमान को 1500 K करने पर लवण का सम्पूर्ण वियोजन हो जाता है। यदि निर्मित CaO का घनत्व 3.3 g/cc हो जाता है, तो वाण्डरवाल अवस्था समीकरण का उपयोग कर बर्तन में उत्पन्न सही दाब की गणना करो।  $\text{CO}_2(\text{g})$  के लिए वाण्डरवाल नियतांक  $a =$

$$4 \frac{\text{L}^2 - \text{atm}}{\text{mol}^2}, b = 0.04 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \text{ है। (Ca - 40, C - 12, O - 16) अपना उत्तर निकटतम पूर्णांक के रूप में दीजिए।}$$

**Ans.** 62 atm.



$$\text{Moles of CaCO}_3 \text{ used} = \frac{25}{100}$$

$$\text{Moles of CaO formed} = \frac{25}{100} = \text{moles of CO}_2 \text{ formed}$$

$$\text{Mass of CaO formed} = \frac{25}{100} \times 56 \text{ g} = 14 \text{ g}$$

$$\text{Volume occupied by CaO} = \frac{14}{3.3} \text{ cc} \approx 4.2 \text{ mL}$$

∴ Volume available for CO<sub>2</sub>(g) = 504.2 – 4.2 mL = 0.5 L  
Now applying the vander Waals equation of state

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

$$\left[p + \frac{4 \times (0.25)^2}{(0.5)^2}\right][0.5 - 0.25 \times 0.04] = 0.25 \times 0.082 \times 1500$$

$$\Rightarrow p = 62.83 - \frac{4 \times (0.25)^2}{(0.5)^2} = 61.83 \text{ atm.}$$

**Sol.** CaCO<sub>3</sub>(ठोस)  $\xrightarrow{\Delta}$  CaO(ठोस) + CO<sub>2</sub>(गैस)

CaCO<sub>3</sub> के मोल प्रयोग के लिए गए =  $\frac{25}{100}$

CaO के मोल बने =  $\frac{25}{100}$  = CO<sub>2</sub> के मोल बने

CaO का भार =  $\frac{25}{100} \times 56 \text{ ग्राम} = 14 \text{ ग्राम}$

CaO के द्वारा घेरा गया आयतन =  $\frac{14}{3.3} \text{ cc} \approx 4.2 \text{ mL}$

∴ CO<sub>2</sub>(g) के लिए उपलब्ध आयतन = 504.2 – 4.2 mL = 0.5 L  
वान्दरवॉल समीकरण प्रयोग करने पर

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

$$\left[p + \frac{4 \times (0.25)^2}{(0.5)^2}\right][0.5 - 0.25 \times 0.04] = 0.25 \times 0.082 \times 1500$$

$$\Rightarrow p = 62.83 - \frac{4 \times (0.25)^2}{(0.5)^2} = 61.83 \text{ atm.}$$

### PART - III : ONE OR MORE THAN ONE OPTION CORRECT TYPE

#### भाग - III : एक या एक से अधिक सही विकल्प प्रकार (ONE OR MORE THAN ONE OPTION CORRECT TYPE)

#### Section (A) : Experimental Observation and critical state

##### खण्ड (A) : प्रायोगिक प्रेक्षण तथा क्रान्तिक अवस्था

- Which of the following statements are correct ?  
(A) It is not possible to compress a gas at a temperature below T<sub>C</sub>  
(B\*) At a temperature below T<sub>C</sub>, the molecules are close enough for the attractive forces to act and condensation occurs  
(C\*) No condensation takes place above T<sub>C</sub>  
(D\*) Boyle's temperature always greater than T<sub>C</sub>.  
निम्न में से कौनसा कथन सही है।  
(A) क्रान्तिक ताप T<sub>C</sub> के नीचे गैस को संपीड़न संभव नहीं है।  
(B\*) क्रान्तिक ताप T<sub>C</sub> के नीचे अणु आकर्षण बल के कारण अधिक पास-पास आ जाते हैं। इस प्रकार इनका संघनन होता है।  
(C\*) T<sub>C</sub> ताप के ऊपर संघनन नहीं होता है।  
(D\*) बॉयल तापमान हमेशा T<sub>C</sub> से अधिक होता है।
- Which of the following is correct for critical temperature ?  
(A\*) It is the highest temperature at which liquid and vapour can coexist  
(B\*) At a certain point on isotherm graph, slope is zero.  
(C) At this temperature, the gas and the liquid phases have different critical densities

(D) All are correct

क्रान्तिक ताप के लिए निम्न में से कौनसा कथन सही है।

(A\*) यह उच्चतम तापमान है जिस पर द्रव व वाष्प साथ-साथ रहती है।

(B\*) समतापीय आरेख पर किसी बिन्दु पर ढाल शून्य होता है।

(C) इस ताप पर, गैस तथा द्रव प्रावस्था भिन्न क्रान्तिक घनत्व रखती है।

(D) उपरोक्त सभी सही है।

### Section (B) : Vander waal equation and virial equation of state

#### खण्ड (B) : वाण्डर वॉल समीकरण तथा अवस्था की विरियल समीकरण

3. The vander waal gas constant 'a' is given by

वाण्डरवाल गैस नियतांक 'a' द्वारा दिया गया है।

(A)  $\frac{1}{3} V_C$

(B\*)  $3P_C V_C^2$

(C)  $\frac{1}{8} \frac{RT_C}{P_C}$

(D\*)  $\frac{27}{64} \frac{R^2 T_C^2}{P_C}$

Sol.

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

$$T_C^2 = \frac{64a^2}{27 \times 27R^2b^2}$$

$$V_C = 3b$$

$$\frac{T_C^2}{P_C} = \frac{64a^2}{27 \times 27R^2b^2} \times \frac{27b^2}{a}$$

$$T_C = \frac{8a}{27Rb}$$

$$a = \frac{27R^2T_C^2}{64P_C}$$

4. Which of the following are correct statements ?

(A\*) vander Waals constant 'a' is a measure of attractive force

(B\*) van der Waals constant 'b' is also called co-volume or excluded volume

(C\*) 'b' is expressed in  $L \text{ mol}^{-1}$

(D\*) 'a' is expressed in  $\text{atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$

निम्न में से सही कथन कौनसा है ?

(A\*) वाण्डरवाल्स नियतांक 'a' आकर्षण बल का मापन करता है।

(B\*) वाण्डरवाल्स नियतांक 'b' को सह-आयतन अथवा असम्मिलित आयतन (निकाला गया आयतन) भी कहते हैं।

(C\*) 'b' को  $L \text{ mol}^{-1}$  में व्यक्त करते हैं

(D\*) 'a' को  $\text{atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$  में व्यक्त करते हैं।

5. Select the correct statement(s) :

(A\*) At Boyle's temperature a real gas behaves like an ideal gas at low pressure

(B) Above critical conditions, a real gas behave like an ideal gas

(C) For hydrogen gas 'b' dominates over 'a' at all temperature

(D\*) At high pressure van der Waals' constant 'b' dominates over 'a'

सही कथन/कथनों का चयन कीजिए।

(A\*) बॉयल ताप पर वास्तविक गैस, न्यून दाब पर आदर्श गैस की तरह व्यवहार करती है।

(B) क्रान्तिक परिस्थितियों के ऊपर वास्तविक गैस, एक आदर्श गैस की तरह व्यवहार करती है।

(C) हाइड्रोजन गैस के लिए अधिक तापमान पर वाण्डर वाल्स नियतांक 'b', 'a' पर प्रभावी होता है।

(D\*) उच्च दाब पर वाण्डर वाल्स नियतांक 'b', 'a' पर प्रभावी होता है।

6. Select incorrect statements for real gas.

(A\*) In low pressure region repulsive forces dominates

(B\*) Volume of gas particles is not negligible in low pressure region

(C\*) Gas behaves ideally at low pressure & low temperature

(D\*) In high pressure region attractive forces dominates

वास्तविक गैस के लिए गलत कथन का चयन कीजिए।

(A\*) न्यून दाब क्षेत्र में प्रतिकर्षण बल प्रभावी होता है।

(B\*) न्यून दाब क्षेत्र में गैस कणों का आयतन नगण्य नहीं होता है।

(C\*) न्यून दाब व न्यून तापमान पर गैस आदर्श व्यवहार करती है।

(D\*) उच्च दाब क्षेत्र में आकर्षण बल प्रभावी होता है।

7. Compressibility of real gas will be less than ideal gas when ( $T = \text{temp. of gas } T_b = \text{Boyle's temperature of gas}$ )

(A\*) At very high pressure when  $T > T_b$

(B\*) At very high pressure when  $T < T_b$

(C\*) At low pressure when  $T > T_b$

(D) At low pressure when  $T < T_b$

वास्तविक गैस की सम्पीड्यता, आदर्श गैस की तुलना कम होता है जब

(जब  $T = \text{गैस का तापमान } T_b = \text{गैस का बॉयल तापमान}$ )

(A\*) अति उच्च दाब पर जब  $T > T_b$

(B\*) अति उच्च दाब पर जब  $T < T_b$

(C\*) न्यून दाब पर जब  $T > T_b$

(D) न्यून दाब पर जब  $T < T_b$

## PART - IV : COMPREHENSION

### भाग - IV : अनुच्छेद (COMPREHENSION)

Read the following passage carefully and answer the questions.

निम्न अनुच्छेद को ध्यानपूर्वक पढ़िये तथा प्रश्नों के उत्तर दीजिए।

#### Comprehension # 1

One of the important approach to the study of real gases involves the analysis of a parameter  $Z$  called the compressibility factor  $Z = \frac{PV_m}{RT}$  where  $P$  is pressure,  $V_m$  is molar volume,  $T$  is absolute temperature

and  $R$  is the universal gas constant. Such a relation can also be expressed as  $Z = \left( \frac{V_{m, \text{real}}}{V_{m, \text{ideal}}} \right)$  (where

$V_{m, \text{ideal}}$  and  $V_{m, \text{real}}$  are the molar volume for ideal and real gas respectively). Gas corresponding  $Z > 1$  have repulsive tendencies among constituent particles due to their size factor, whereas those corresponding to  $Z < 1$  have attractive forces among constituent particles. As the pressure is lowered or temperature is increased the value of  $Z$  approaches 1. (Reaching the ideal behaviour)

#### अनुच्छेद # 1

आदर्श गैस के अध्ययन में उसका विश्लेषण करने के लिये एक महत्वपूर्ण कारक बहुत जरूरी है जिसे मापांक  $Z$  अर्थात् सम्पीड्यता गुणांक कहते हैं,  $Z = \frac{PV_m}{RT}$  यहाँ  $P$  दाब,  $V_m$  मोलर आयतन,  $T$  ताप तथा  $R$  सार्वत्रिक गैस नियतांक है इस

सम्बन्ध को निम्न प्रकार भी दर्शाया जा सकता है  $Z = \left( \frac{V_{m, \text{वास्तविक}}}{V_{m, \text{आदर्श}}} \right)$  (जहाँ  $V_{m, \text{आदर्श}}$  एवं  $V_{m, \text{वास्तविक}}$  क्रमशः आदर्श और

वास्तविक गैस का मोलर आयतन है). गैस जिसमें  $Z > 1$  होगा इसके अवयवी कणों के मध्य प्रतिकर्षण की प्रकृति होगी और जहाँ  $Z < 1$  होगा उसके अवयवी कणों में अधिक आकर्षण का बल लगेगा। जैसे ही दाब कम करते हैं या ताप बढ़ाते हैं तो  $Z$  का मान 1 तक पहुँचेगा। (ये आदर्श गैस की तरह व्यवहार करने लगती है)

1. Choose the conclusions which are appropriate for the observation stated.

Observation	Conclusion
I. $Z = 1$	I. The gas need not be showing the ideal behaviour
II. $Z > 1$	II. On applying pressure the gas will respond by increasing its volume
III. $Z < 1$	III. The gas may be liquefied.
IV. $Z \rightarrow 1$ for low $P$	IV. The gas is approaching the ideal behaviour.

(A) All conclusions are true

(B) Conclusions I, II & IV are true

(C) Conclusions I, III & IV are true

(D\*) Conclusions III & IV are true

दिये गये प्रेक्षणों के लिए उन निष्कर्षों का चयन कीजिए जो सही (appropriate) है :

प्रेक्षित	निष्कर्ष
I. $Z = 1$	I. गैस को आदर्श व्यवहार दर्शाने की कोई आवश्यकता नहीं
II. $Z > 1$	II. दाब लगाने पर गैस का आयतन बढ़ जायेगा।
III. $Z < 1$	III. गैस द्रवीकृत हो सकती है।
IV. न्यून $P$ के लिए $Z \rightarrow 1$	IV. गैस आदर्श व्यवहार तक पहुँच जायेगी।

(A) सभी निष्कर्ष सही है।

(B) निष्कर्ष I, II एवं IV सही है।

(C) निष्कर्ष I, III एवं IV सही है।

(D\*) निष्कर्ष III एवं IV सही है।

**Sol.**

(I)  $Z = 1 \rightarrow$  Ideal behaviour.

(II)  $Z > 1 \rightarrow$  On applying pressure, volume decreases.

(III)  $Z < 1 \rightarrow$  Gas can easily liquefied.

(VI) At low P,  $Z \rightarrow 1$  means gas is approaching to ideal behaviour.

**हल.**

(I)  $Z = 1 \rightarrow$  आदर्श व्यवहार।

(II)  $Z > 1 \rightarrow$  दाब लगाने पर आयतन कम होता है।

(III)  $Z < 1 \rightarrow$  गैस सरलता से द्रवीकृत होती है।

(VI) निम्न दाब पर,  $Z \rightarrow 1$  अर्थात् गैस आदर्श व्यवहार की ओर अग्रसर होती है।

2. For a real gas 'G'  $Z > 1$  at STP, then for 'G' :

Which of the following is true :

(A) 1 mole of the gas occupies 22.4 L at NTP

(B\*) 1 mole of the gas occupies 22.4 L at pressure higher than that at STP (keeping temperature constant)

(C) 1 mole of the gas occupies 22.4 L at pressure lower than that at STP (keeping temperature constant)

(D) None of the above

STP पर वास्तविक गैस 'G', के लिये  $Z > 1$  है, तब 'G' के लिए :

निम्न में से कौनसा कथन सत्य है :

(A) NTP पर गैस के 1 मोल का आयतन 22.4 लीटर है।

(B\*) STP की तुलना में ज्यादा दाब पर 1 मोल गैस 22.4 लीटर का आयतन रखेगी। (ताप नियत रखते हुये)।

(C) STP की तुलना में कम दाब पर 1 मोल गैस 22.4 लीटर का आयतन रखेगी। (ताप नियत रखते हुये)।

(D) इनमें से कोई नहीं।

**Sol.**

$$Z = \frac{PV_m}{RT} > 1$$

$$\frac{PV_m}{RT} = \frac{1 \times 22.4}{R \times T}$$

At same pressure = 1 atm.

$$\frac{1 \times V_m}{RT} > \frac{1 \times 22.4}{R \times T}$$

$\Rightarrow V_m > 22.4$  L at STP for real gas.

For,  $V_m = 22.4$  L of real gas, we have to increase the pressure.

**हल.**

$$Z = \frac{PV_m}{RT} > 1$$

$$\frac{PV_m}{RT} = \frac{1 \times 22.4}{R \times T}$$

समान दाब पर = 1 atm.

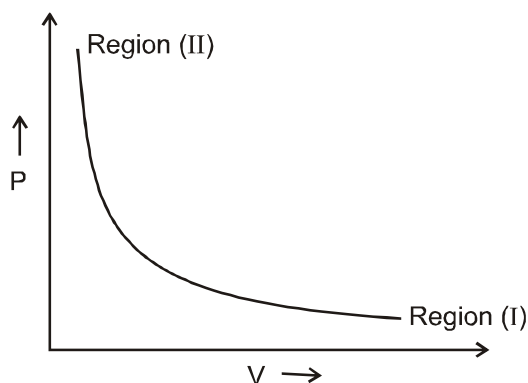
$$\frac{1 \times V_m}{RT} > \frac{1 \times 22.4}{R \times T}$$

$\Rightarrow$  STP पर वास्तविक गैस के लिए,  $V_m > 22.4$  L

वास्तविक गैस के लिए,  $V_m = 22.4$  L हमें दाब बढ़ाना पड़ेगा।

3. Following graph represents a pressure (P) volume (V) relationship at a fixed temperature (T) for n moles of a real gas. The graph has two regions marked (I) and (II). Which of the following options is true.





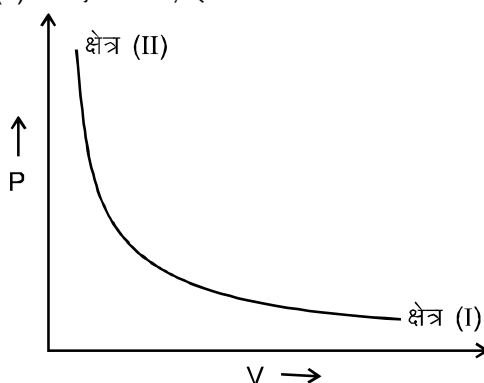
(A)  $Z < 1$  in the region (II)

(B)  $Z = 1$  in the region (II)

(C)  $Z = 1$  for the curve

(D\*)  $Z$  approaches 1 as we move from region (II) to region (I)

वास्तविक गैस के  $n$  मोल के लिये नियत ताप  $T$  तथा दाब ( $P$ ) और आयतन ( $V$ ) के बीच सम्बन्ध का आरेख (वक्र) निम्न है। आरेख के दो क्षेत्र (I) और (II) दर्शाए जाते हैं, इनमें से कौनसा कथन सत्य है।



(A) क्षेत्र (II) में  $Z < 1$

(B) क्षेत्र (II) में  $Z = 1$

(C) वक्र के लिये  $Z = 1$

(D\*) जैसे ही हम क्षेत्र (II) से (I) की ओर बढ़ते हैं,  $Z, 1$  की ओर जाने लगता है।

**Sol.** On moving from region (II) to region (I), pressure tends to zero. So,  $Z \rightarrow 1$ .

**हल.** क्षेत्र (II) से (I) पर जाने पर दाब शून्य की ओर अग्रसर होता है। इसलिए,  $Z \rightarrow 1$ ।

## Comprehension # 2

### Critical constant of A gas

When pressure is incrases at constant temp volume of gas decreases

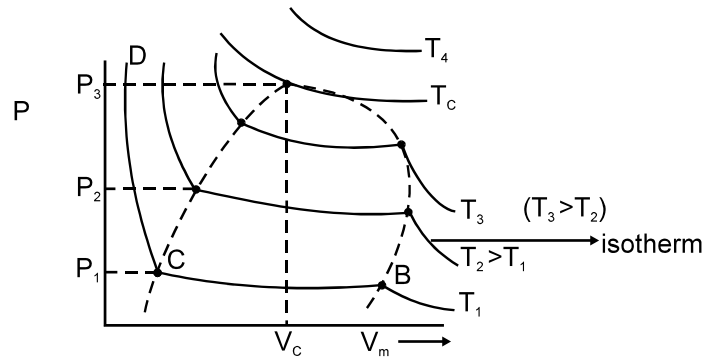
AB  $\rightarrow$  gases, BC  $\rightarrow$  vapour + liquid, CD  $\rightarrow$  liquid

critical point : At this point all the physical properties of liquid phase will be same as the physical properties in vapour such as, density of liquid = density of vapour

**$T_c$  or critical temp :** Temperature above which a gas can not be liquified

**$P_c$  or critical pressure :** minimum pressure which must be applied at critical temp to convert the gas into liquid.

**$V_c$  or critical volume :** volume occupied by one mole of gas at  $T_c$  &  $P_c$



### CRITICAL CONSTANT USING VANDER WAAL EQUATIONS :

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad \Rightarrow \quad (PV_m^2 + a)(V_m - b) = RT V_m^2$$

$$PV_m^3 + aV_m - PbV_m^2 - ab - RTV_m^2 = 0 \quad \Rightarrow \quad V_m^3 + V_m^2 \left(b + \frac{RT}{P}\right) + \frac{a}{P}V_m - \frac{ab}{P} = 0$$

Since equation is cubic in  $V_m$  hence there will be three roots of equation at any temperature and pressure.

At critical point all three roots will coincide and will give single value of  $V_m = V_c$

at critical point, Vander Waal equation will be

$$V_m^3 - V_m^2 \left(b + \frac{RT_c}{P_c}\right) + \frac{a}{P_c}V_m - \frac{ab}{P_c} = 0 \quad \dots(1)$$

But at critical point all three roots of the equation should be equal, hence equation should be :

$$V_m = V_c$$

$$(V_m - V_c)^3 = 0$$

$$V_m^3 - 3V_m^2 V_c + 3V_m V_c^2 - V_c^3 = 0 \quad \dots(2)$$

comparing with equation (1)

$$b + \frac{RT_c}{P_c} = 3V_c \quad \dots(i) \quad \frac{a}{P_c} = 3V_c^2 \quad \dots(ii) \quad \frac{ab}{P_c} = V_c^3 \quad \dots(iii)$$

From (ii) and (iii),  $V_c = 3b$

$$\text{From (ii)} \quad P_c = \frac{a}{3V_c^2} \quad \text{substituting} \quad P_c = \frac{a}{3(3b)^2} = \frac{a}{27b^2}$$

$$\text{From (i)} \quad \frac{RT_c}{P_c} = 3V_c - b = 9b - b = 8b \quad \Rightarrow \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

At critical point, the slope of PV curve (slope of isotherm) will be zero at all other point slope will be negative

zero is the maximum value of slope.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_{T_c} = 0 \quad \dots(i) \quad \frac{\partial}{\partial V_m} \left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_{T_c} = 0 \quad \dots(ii)$$

{Mathematically such points are known as point of inflection (where first two derivatives become zero)}

using the two  $T_c$ ,  $P_c$  and  $V_c$  can be calculated by  $V_c$ ,  $T_c$  &  $P_c$ .

### अनुच्छेद # 2

एक गैस का क्रान्तिक नियतांक :

जब नियत ताप पर दाब बढ़ता है तो गैस का आयतन घटता है।

AB → गैस, BC → वाष्प + द्रव, CD → द्रव

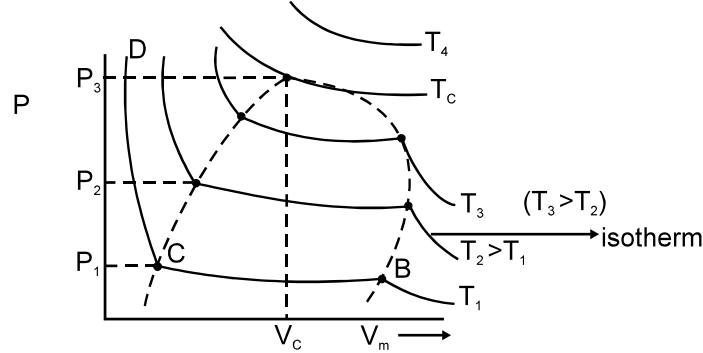
क्रान्तिक बिन्दु : इस बिन्दु पर द्रव अवस्था के सभी भौतिक गुण, वाष्प के भौतिक गुणों के समान होते हैं इसलिए

द्रव घनत्व = वाष्प घनत्व

**$T_c$  क्रांतिक ताप :** वह तापमान जिसके ऊपर एक गैस द्रवीकृत नहीं की जा सकती है।

**$P_c$  क्रांतिक दाब :** क्रांतिक ताप पर लगाया गया वह न्यूनतम दाब जो गैस को द्रव में बदल देता है।

**$V_c$  क्रांतिक आयतन :**  $T_c$  तथा  $P_c$  पर गैस के एक मोल द्वारा प्राप्त किया गया आयतन



**वाल्डरवॉल्स समीकरण का उपयोग कर क्रांतिक स्थिरांक :**

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad \Rightarrow \quad (PV_m^2 + a)(V_m - b) = RT V_m^2$$

$$PV_m^3 + aV_m - PbV_m^2 - ab - RTV_m^2 = 0 \quad \Rightarrow \quad V_m^3 + V_m^2 \left(b + \frac{RT}{P}\right) + \frac{a}{P}V_m - \frac{ab}{P} = 0$$

घात तीन होने के कारण यहाँ किसी दाब तथा किसी ताप पर इस समीकरण में तीन मूल आयेगें, क्रांतिक ताप पर सभी मूल समान हो जायेंगे तथा  $V = V_c$  एक ही मूल देंगे।

क्रांतिक ताप पर वाल्डरवॉल्स समीकरण निम्न होगी।

$$V_m^3 - V_m^2 \left(b + \frac{RT_c}{P_c}\right) + \frac{a}{P_c}V_m - \frac{ab}{P_c} = 0 \quad \dots(1)$$

लेकिन क्रांतिक ताप पर समीकरण के तीनों मूल बराबर होने चाहिए, अतः समीकरण निम्न होनी चाहिए।

$$\Rightarrow V_m^3 - 3V_m^2 V_c + 3V_m V_c^2 - V_c^3 = 0 \quad \dots(2)$$

समीकरण (1) से तुलना करने पर

$$b + \frac{RT_c}{P_c} = 3V_c \quad \dots(i) \quad \frac{a}{P_c} = 3V_c^2 \quad \dots(ii) \quad \frac{ab}{P_c} = V_c^3 \quad \dots(iii)$$

(ii) तथा (iii) से,  $V_c = 3b$

$$(ii) \text{ से } P_c = \frac{a}{3V_c^2} \quad \text{घटाने पर} \quad P_c = \frac{a}{3(3b)^2} = \frac{a}{27b^2}$$

$$(i) \text{ से } \frac{RT_c}{P_c} = 3V_c - b = 9b - b = 8b \quad \Rightarrow \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

क्रांतिक ताप पर PV वक्र का ढाल (समतापीय ढाल) शून्य होगा, अन्य बिन्दु पर ढाल ऋणात्मक होगा, ढाल का अधिकतम मान शून्य है :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_{T_c} = 0 \quad \dots(i) \quad \frac{\partial}{\partial V_m} \left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_{T_c} = 0 \quad \dots(ii)$$

{गणितीय रूप से इस प्रकार के बिन्दु को नतिपरिवर्तन बिन्दु (point of inflection) कहते हैं (जहाँ प्रथम दो अवकलन शून्य होते हैं) इन दोनों का उपयोग कर  $T_c$ ,  $P_c$  तथा  $V_c$  की गणना की जा सकती है}

$$\begin{array}{c} a \\ \uparrow \uparrow \\ V_c \quad T_c \quad \& \quad P_c \\ \downarrow \downarrow \\ a \end{array}$$

4. A scientist proposed the following equation of state  $P = \frac{RT}{V_m} - \frac{B}{V_m^2} + \frac{C}{V_m^3}$ . If this equation leads to the critical behaviour then critical temperature is :

(A)  $\frac{8B}{27RC}$  (B)  $\frac{B}{8RC}$  (C\*)  $\frac{B^2}{3RC}$  (D) None of these

एक वैज्ञानिक ने अवस्था की समीकरण को  $P = \frac{RT}{V_m} - \frac{B}{V_m^2} + \frac{C}{V_m^3}$  बताया। यदि यह समीकरण क्रांतिक व्यवहार को बताती है तब क्रांतिक ताप क्या होगा।

(A)  $\frac{8B}{27RC}$  (B)  $\frac{B}{8RC}$  (C\*)  $\frac{B^2}{3RC}$  (D) इनमें से कोई नहीं

**Sol.** At critical point,  
क्रांतिक बिन्दु पर,

$$\frac{\partial p}{\partial V_m} = 0 \Rightarrow -\frac{RT_c}{V_m^2} + \frac{2B}{V_m^3} - \frac{3C}{V_m^4} = 0 \Rightarrow -RT_c + \frac{2B}{V_m} - \frac{3C}{V_m^2} = 0 \Rightarrow RT_c V_m^2 - 2BV_m + 3C = 0$$

as equation will have repeated root then  $D = 0 \Rightarrow T_c = \frac{B^2}{3RC}$

अतः समीकरण के पुनरावृत्ती मूल प्राप्त होते हैं तब  $D = 0 \Rightarrow T_c = \frac{B^2}{3RC}$  है।

5. If the critical constants for a hypothetical gas are  $V_c = 150 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $P_c = 50 \text{ atm}$  and  $T_c = 300 \text{ K}$ . Then the radius of the molecule is : [Take  $R = \frac{1}{12} \text{ Ltr atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ]

यदि एक काल्पनिक गैस के लिये क्रांतिक स्थिरांक  $V_c = 150 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $P_c = 50 \text{ atm}$  तथा  $T_c = 300 \text{ K}$  है तब अणु की त्रिज्या ज्ञात करो। [ $R = \frac{1}{12} \text{ Ltr atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  लेने पर]

(A)  $\left(\frac{75}{2\pi N_A}\right)^{1/3}$  (B)  $\left(\frac{75}{8\pi N_A}\right)^{1/3}$  (C)  $\left(\frac{3}{\pi N_A}\right)^{1/3}$  (D\*)  $\left(\frac{3}{256\pi N_A}\right)^{1/3}$

**Sol.**  $P_c$ ,  $V_c$  and  $T_c$  are given hence 'a' and 'b' should be calculated using  $P_c$  and  $T_c$  as it is more reliable.

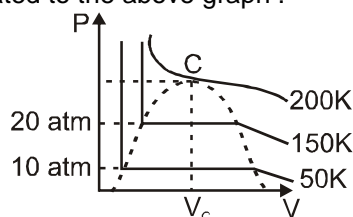
$P_c$ ,  $V_c$  तथा  $T_c$  का मान दिया गया है तब  $P_c$  तथा  $T_c$  का उपयोग कर 'a' और 'b' की गणना की जाती है।

$$P_c = \frac{a}{27b^2}, T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$\frac{P_c}{T_c} = \frac{R}{8b} \Rightarrow b = \frac{300 \times 1/12}{8 \times 50} = \frac{1}{16}$$

$$4 \times \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot N_A = \frac{1}{16} \Rightarrow r = \left(\frac{3}{256\pi N_A}\right)^{1/3}$$

6. Identify the wrong statement related to the above graph :

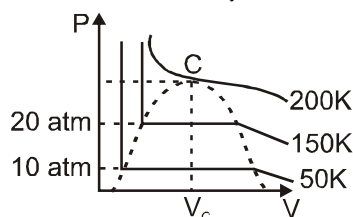


- (A) between 50 K and 150 K temperature and pressure ranging from 10 atm to 20 atm matter may have liquid state.  
(B) zero is the maximum value of the slope of P-V Curve

(C) If vander waal equation of state is applicable above critical temperature then cubic equation of  $V_m$  will have one real and two imaginary roots.

(D\*) At 100 K and pressure below 20 atm it has liquid state only

उपरोक्त आरेख से सम्बन्धित गलत कथन को प्रदर्शित कीजिए।

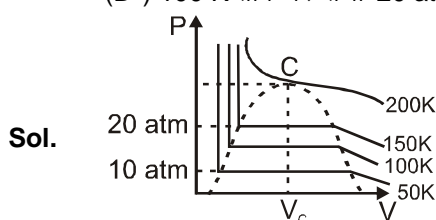


(A) जब ताप 50 K तथा 150 K के बीच तथा दाब परास 10 atm से 20 atm तक हो तब पदार्थ द्रव अवस्था रख सकता है।

(B) P-V ग्राफ के ढाल का अधिकतम मान शून्य है।

(C) यदि वॉण्डरवाॅल समीकरण को क्रांतिक ताप के ऊपर उपयोग लिया जाये तब  $V_m$  की त्रिधात समीकरण में एक मूल, वास्तविक तथा दो मूल, काल्पनिक प्राप्त होते हैं।

(D\*) 100 K ताप पर तथा 20 atm के नीचे दाब पर यह केवल द्रव अवस्था रखती है।

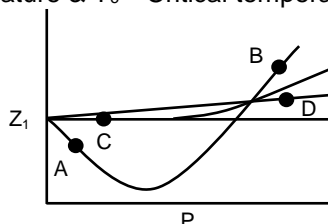


At 100 K and pressure below 20 atm it may have liquid or gaseous state depending on the pressure. 100 K ताप पर तथा 20 atm के नीचे दाब पर यह द्रव या गैसी अवस्था रख सकता है जो कि दाब पर निर्भर करेगी।

### Comprehension # 3

Answer Q.7, Q.8 and Q.9 by appropriately matching the information given in the three columns of the following table.

For a hypothetical real gas Z (Compressibility factor) v/s pressure curves are given at different temperatures, ( $T_b$  = Boyle's temperature &  $T_c$  = Critical temperature)

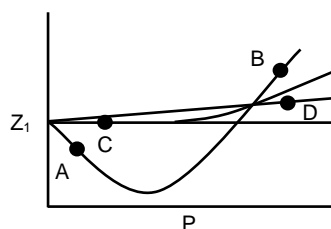


Column-1		Column-2		Column-3	
(I)	Point A	(i)	$T < T_b$	(P)	$Z = 1$
(II)	Point B	(ii)	$T > T_b$	(Q)	$Z > 1$
(III)	Point C	(iii)	$T = T_b$	(R)	$Z < 1$
(IV)	Point D	(iv)	$T = T_c$	(S)	Z is negative

### अनुच्छेद # 3

नीचे दी गयी टेबल के तीन कॉलमों में उपलब्ध सूचना का उपयुक्त ढंग से सुमेल कर प्रश्नों Q.7, Q.8 और Q.9 के उत्तर दीजिये।

एक काल्पनिक वास्तविक गैस (Z) (सम्पीड्यता गुणांक)  $v/s$  दाब का आरेख विभिन्न ताप पर निम्न प्रकार दिया है, ( $T_b$  = बॉयल ताप &  $T_c$  = क्रांतिक ताप)



कॉलम-1		कॉलम-2		कॉलम -3	
(I)	बिन्दु A	(i)	$T < T_b$	(P)	$Z = 1$
(II)	बिन्दु B	(ii)	$T > T_b$	(Q)	$Z > 1$
(III)	बिन्दु C	(iii)	$T = T_b$	(R)	$Z < 1$
(IV)	बिन्दु D	(iv)	$T = T_c$	(S)	Z ऋणात्मक है।

7. Select correct combination when gas is more compressible than ideal gas  
जब गैस, आदर्श गैस की तुलना में अधिक सम्पीड्यता रखती है तब सही संयोजन है।  
(A\*) I (i) R                      (B) I (ii) R                      (C) I (iii) P                      (D) I (iv) P
8. Select correct combination when gas is less compressible than ideal gas  
जब गैस आदर्श गैस की तुलना में कम सम्पीड्यता है तब सही संयोजन है :  
(A) II (iii) R                      (B\*) II (i) Q                      (C) IV (iii) Q                      (D) IV (ii) S
9. Select correct combination when gas behaves ideally  
जब गैस आदर्श गैस समान व्यवहार करती है तब सही संयोजन है :  
(A) I (i) R                      (B\*) III (iii) P                      (C) II (i) Q                      (D) iv (ii) Q

**Sol.**

Point A	$T < T_b$	$Z < 1$	more compressible
Point B	$T < T_b$	$Z > 1$	less compressible
Point C	$T = T_b$	$Z = 1$	ideal behavior
Point D	$T > T_b$	$Z > 1$	less compressible

**Sol.**

बिन्दु A	$T < T_b$	$Z < 1$	अधिक सम्पीड्यता
बिन्दु B	$T < T_b$	$Z > 1$	कम सम्पीड्यता
बिन्दु C	$T = T_b$	$Z = 1$	आदर्श व्यवहार
बिन्दु D	$T > T_b$	$Z > 1$	कम सम्पीड्यता

## Exercise-3

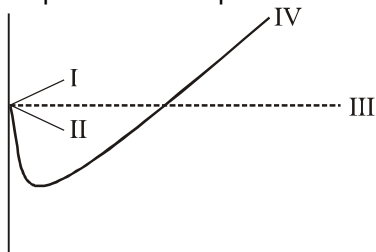
### PART - I : JEE (ADVANCED) / IIT-JEE PROBLEMS (PREVIOUS YEARS)

#### भाग - I : JEE (ADVANCED) / IIT-JEE (पिछले वर्षों) के प्रश्न

\* Marked Questions may have more than one correct option.

\* चिन्हित प्रश्न एक से अधिक सही विकल्प वाले प्रश्न हैं -

1.\* Figure displays the plot of the compression factor  $Z$  versus  $p$  for a few gases [JEE-2006, 5/184]

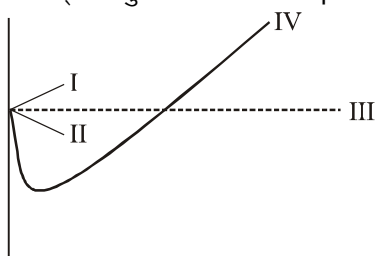


Which of the following statements is/are correct for a van-der waals gas :

- (A\*) The plot I is applicable provided the vander waals constant  $a$  is negligible.
- (B\*) The plot II is applicable provided the vander waals constant  $b$  is negligible.
- (C\*) The plot III is applicable provided the vander waals constants  $a$  and  $b$  are negligible.
- (D) The plot IV is applicable provided the temperature of the gas is much higher than its critical temperature.

कुछ गैसों के लिए सम्पीड्यता गुणांक  $Z$  तथा दाब  $p$  के मध्य आरेख दर्शाया गया है।

[JEE-2006, 5/184]



निम्न में से कौनसा/कौनसे कथन वाण्डरवाल गैसों के लिए सही है :

- (A\*) आरेख I मान्य है यदि दिया है, कि वाण्डरवॉल नियतांक  $a$  नगण्य है।
- (B\*) आरेख II मान्य है, यदि दिया है कि वाण्डरवॉल नियतांक  $b$  नगण्य है।
- (C\*) आरेख (III) मान्य है, यदि दिया है, कि वाण्डरवॉल नियतांक  $a$  तथा  $b$  दोनों नगण्य है।
- (D) आरेख (IV) मान्य है, यदि दिया है कि गैस का ताप, उसके क्रांतिक ताप की तुलना में बहुत अधिक है।

**Sol.** The vander waals equation of state is : (for 1 mole of gas)

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

When  $a$  is negligible, then

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{b}{RT} P$$

that is  $Z$  increases with increase in  $p$ .

when  $b$  is negligible, then

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = 1 - \frac{a}{VRT}$$

increasing  $p$  implies decrease in  $V$ , which in turn, implies increase in the value of  $a/VRT$  and hence decrease in the value of  $Z$ .

The curve IV is applicable provided temperature of the gas is near but larger than its critical temperature. Hence, the choice (A), (B) and (C) are correct.

**Sol.** वाण्डर वॉल समीकरण, (1 मोल गैस के लिए)

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

जब 'a' नगण्य है, तब

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{b}{RT} P$$

P बढ़ने के साथ Z भी बढ़ता है।

जब 'b' नगण्य है तब

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = 1 - \frac{a}{VRT}$$

p बढ़ाने पर V घटता है जो कि a/VRT को बढ़ाता है जिससे Z के मान में कमी आती है।

वक्र IV लागू होगा यदि गैस का तापमान क्रांतिक ताप के समीप है परन्तु उससे अधिक है।

इसलिए (A), (B) व (C) सही है।

2. Match gases under specified conditions listed in Column-I with their properties / laws in Column-II.

[JEE-2007, 6/162]

	Column-I		Column-II
(A)	Hydrogen gas (P = 200 atm, T = 273 K)	(p)	compressibility factor $\neq 1$
(B)	Hydrogen gas (P ~ 0, T = 273 K)	(q)	attractive forces are dominant
(C)	CO <sub>2</sub> (P = 1 atm, T = 273 K)	(r)	PV = nRT
(D)	Real gas with very large molar volume	(s)	P(V - nb) = nRT

कॉलम-I में निर्दिष्ट अवस्थाओं में दी गई गैसों को कॉलम-II में दिये गुणों/नियमों से सुमेलित कीजिए।

[JEE-2007, 6/162]

	कॉलम-I		कॉलम-II
(A)	H <sub>2</sub> गैस (P = 200 atm, T = 273 K)	(p)	संपीड्यता गुणांक $\neq 1$
(B)	H <sub>2</sub> गैस (P ~ 0, T = 273 K)	(q)	आकर्षण बल प्रभावी है।
(C)	CO <sub>2</sub> (P = 1 atm, T = 273 K)	(r)	PV = nRT
(D)	वास्तविक गैस जिसका मोलर आयतन अत्यधिक है	(s)	P(V - nb) = nRT

Ans. A - p, s ; B - r ; C - p, q ; D - r

Sol.

(A) For H<sub>2</sub> gas at high pressure Z > 1.

(B) For any gas at P ~ 0, Z ~ 1 i.e. ideal behaviour.

(C) For CO<sub>2</sub> gas at normal pressure and temperature Z < 1.

(D) For any gas at very large molar volume i.e. P ~ 0, Z ~ 1 i.e. ideal behaviour of gas.

हल.

(A) H<sub>2</sub> गैस के लिए उच्च दाब पर Z > 1 होता है।

(B) किसी भी गैस के लिए P ~ 0 पर Z ~ 1 अर्थात् आदर्श व्यवहार होता है।

(C) CO<sub>2</sub> गैस के लिए सामान्य दाब व ताप पर Z < 1 होता है।

(D) किसी भी गैस के लिए मोलर आयतन बहुत अधिक होने पर अर्थात् P ~ 0 पर गैस का व्यवहार आदर्श होता है अर्थात् Z ~ 1.

- 3.\* A gas described by van der Waals equation

[JEE-2008, 4/82]

(A\*) behaves similar to an ideal gas in the limit of large molar volumes

(B) behaves similar to an ideal gas is in limit of large pressures

(C\*) is characterised by van der Waals coefficients that are dependent on the identity of the gas but are independent of the temperature.

(D\*) has the pressure that is lower than the pressure exerted by the same gas behaving ideally

**Correct Answers : JEE Source iitg.ac.in AC or ACD**

एक गैस वाण्डर वॉल (van der Waals) समीकरण द्वारा वर्णित की जाती है —

[JEE-2008, 4/82]

(A\*) अधिक मोलर आयतन की सीमा में आदर्श गैस के समान व्यवहार करती है।

(B) अधिक दाब की सीमा में आदर्श गैस के समान व्यवहार करती है।

(C\*) वाण्डर वॉल गुणांकों द्वारा अभिलक्षित होती है जो कि गैस पर निर्भर करते हैं परन्तु तापमान पर निर्भर नहीं करते।

(D\*) गैस का दाब इसी गैस के आदर्श अवस्था में दर्शाये दाब से कम है।



**Sol.** (A) At very large molar volume  $P + \frac{a}{V_m^2} \approx P$  and  $V_m - b = V_m$ .

(C) According to van der Waals equation 'a' and 'b' are independent of temp.

**हल.** (A) बहुत अधिक मोलर आयतन पर  $P + \frac{a}{V_m^2} \approx P$  तथा  $V_m - b = V_m$

(C) वॉण्डर वॉल समीकरण के अनुसार 'a' तथा 'b' ताप से स्वतंत्र है।

**4.** The term that corrects for the attractive forces present in a real gas in the vander Waals equation is : [JEE-2009, 3/80]

वास्तविक गैस के लिये वान्डर वॉल (vander Waals) समीकरण में, जो पद आकर्षण बल (attractive forces) को संशोधित करता है, वह है : [JEE-2009, 3/80]

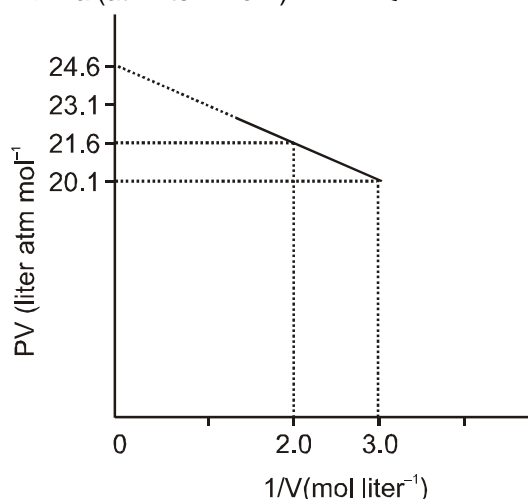
- (A) nb                      (B\*)  $\frac{an^2}{V^2}$                       (C)  $-\frac{an^2}{V^2}$                       (D) -nb

**Sol.** Correction factor for attractive force in to the real gas is given by  $\frac{an^2}{V^2}$ .

**हल.** वास्तविक गैस के लिए वान्डर वॉल समीकरण में  $\frac{an^2}{V^2}$  पद आकर्षण बल को संशोधित करता है।

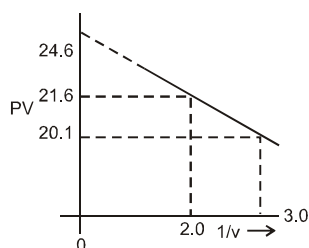
**5.** For one mole of a van der Waals gas when  $b = 0$  and  $T = 300$  K, the PV vs.  $1/V$  plot is shown below. The value of the vanderWaals constant  $a$  (atm.liter<sup>2</sup> mol<sup>-2</sup>) : [JEE-2012, 3/136]

जब  $b = 0$  और  $T = 300$  K है, तब एक मोल वांडरवाल (van der Waals) गैस के लिए PV तथा  $1/V$  रेखाचित्र नीचे दिखाया गया है। वांडरवाल स्थिरांक  $a$  (atm.liter<sup>2</sup> mol<sup>-2</sup>) का मान है : [JEE-2012, 3/136]



- (A) 1.0                      (B) 4.5                      (C\*) 1.5                      (D) 3.0

**Sol.**



$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V) = RT$$

$$PV + a/V = RT$$

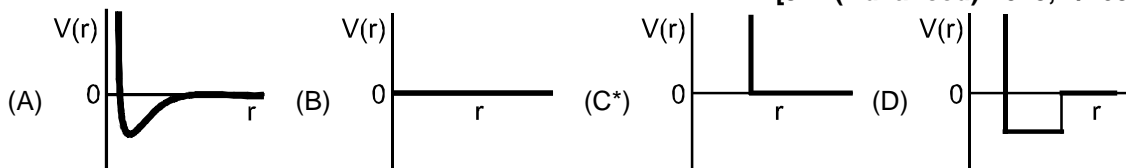
$$PV = RT - a/V$$

$$y = RT - a(x)$$

So, slope अतः ढाल =  $a = \frac{21.6 - 20.1}{3 - 2} = \frac{1.5}{1} = 1.5$

6. One mole of a monoatomic real gas satisfies the equation  $p(V - b) = RT$  where  $b$  is a constant. The relationship of interatomic potential  $V(r)$  and interatomic distance  $r$  for the gas is given by एक मोल एकपरमाणुक वास्तविक गैस समीकरण  $p(V - b) = RT$  को सन्तुष्ट करती है, जहाँ  $b$  एक नियतांक है। इस गैस के अंतरापरमाणुक (interatomic) विभव (potential)  $V(r)$  तथा अन्तरापरमाणुक दूरी  $r$  के बीच का सम्बन्ध है।

[JEE(Advanced)-2015, 4/168]



Sol.

$$\begin{aligned} P(V-b) &= RT \\ PV - Pb &= RT \\ \Rightarrow \frac{PV}{RT} &= \frac{Pb}{RT} + 1 \\ \Rightarrow Z &= 1 + \frac{Pb}{RT} \end{aligned}$$

Hence  $Z > 1$  at all pressures.

This means, repulsive tendencies will be dominant when interatomic distance are small.

This means, interatomic potential is never negative but becomes positive at small interatomic distances.

Hence answer is (C)

Sol.

$$\begin{aligned} P(V-b) &= RT \\ \Rightarrow PV - Pb &= RT \\ \Rightarrow \frac{PV}{RT} &= \frac{Pb}{RT} + 1 \\ \Rightarrow Z &= 1 + \frac{Pb}{RT} \end{aligned}$$

अतः सभी दाबों पर  $Z > 1$  है।

अर्थात् प्रतिकर्षण प्रवृत्ति प्रभावी होगी जब अन्तरपरमाण्वीय दूरी कम होती है।

अर्थात् अन्तरपरमाण्वीय विभव कभी भी ऋणात्मक नहीं होता है लेकिन कम अन्तरपरमाण्वीय दूरियों पर धनात्मक हो जाता है। अतः उत्तर (C) है।

## PART - II : JEE (MAIN) / AIEEE PROBLEMS (PREVIOUS YEARS)

### भाग - II : JEE (MAIN) / AIEEE (पिछले वर्षों) के प्रश्न

#### JEE(MAIN) OFFLINE PROBLEMS

1. In vander Waal's equation of state of the gas law, the constant ' $b$ ' is a measure of : [AIEEE-2004, 3/225]  
 (1) Intermolecular collisions per unit volume (2) Intermolecular attractions  
 (3\*) Volume occupied by the molecules (4) Intermolecular repulsions  
 वान्डर वाल की अवस्था समीकरण में नियतांक ' $b$ ' किसका मापक है। [AIEEE-2004, 3/225]  
 (1) प्रति इकाई आयतन के अन्तर्ण्विक टक्कर (2) अन्तर्ण्विक आकर्षण  
 (3\*) अणुओं द्वारा घेरा गया आयतन (4) अन्तराण्विक प्रतिकर्षण
- Sol.  $b = 4N_A \times v$  i.e., total volume occupied by molecules of one mole of gas in motion.  
 हल.  $b = 4N_A \times v$  अर्थात् एक गैस कि गतिमान अवस्था में एक मोल के अणुओं द्वारा घेरा गया कुल आयतन।
2. 'a' and 'b' are vander Waals' constants for gases. Chlorine is more easily liquefied than ethane because: [AIEEE-2011, 4/120]  
 (1) a and b for  $\text{Cl}_2 > a$  and b for  $\text{C}_2\text{H}_6$   
 (2) a and b for  $\text{Cl}_2 < a$  and b for  $\text{C}_2\text{H}_6$   
 (3) a and  $\text{Cl}_2 < a$  for  $\text{C}_2\text{H}_6$  but b for  $\text{Cl}_2 > b$  for  $\text{C}_2\text{H}_6$

(4\*) a for  $\text{Cl}_2 > a$  for  $\text{C}_2\text{H}_6$  but b for  $\text{Cl}_2 < b$  for  $\text{C}_2\text{H}_6$

गैसों के लिये 'a' तथा 'b' वाण्डर वाल्स स्थिरांक है। एथेन की अपेक्षा क्लोरीन का द्रवीकरण अधिक सुगमता से होता है क्योंकि :

[AIEEE-2011, 4/120]

(1)  $\text{Cl}_2$  के 'a' तथा 'b' के मान  $> \text{C}_2\text{H}_6$  के a तथा b के मान से

(2)  $\text{Cl}_2$  के 'a' तथा 'b' के मान  $< \text{C}_2\text{H}_6$  के a तथा b के मान से

(3)  $\text{Cl}_2$  के a का मान  $< \text{C}_2\text{H}_6$  के a के मान किन्तु  $\text{Cl}_2$  के b का मान  $> \text{C}_2\text{H}_6$  के b मान से

(4\*)  $\text{Cl}_2$  के a का मान  $> \text{C}_2\text{H}_6$  के a का मान किन्तु  $\text{Cl}_2$  के b का मान  $< \text{C}_2\text{H}_6$  के b मान से

Sol.

	a	b
$\text{Cl}_2$	$6.579 \text{ L}^2 \text{ bar mol}^{-2}$	$0.05622 \text{ L mol}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_6$	$5.562 \text{ L}^2 \text{ bar mol}^{-2}$	$0.06380 \text{ L mol}^{-1}$

3. The compressibility factor for a real gas at high pressure is :

[AIEEE-2012, 4/120]

उच्च दाब पर एक वास्तविक गैस का संपीड्यता गुणांक है :

[AIEEE-2012, 4/120]

(1)  $1 + RT/pb$

(2) 1

(3\*)  $1 + pb/RT$

(4)  $1 - pb/RT$

Sol.

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

at high pressure  $\frac{a}{V^2}$  can be neglected. (उच्च दाब पर  $\frac{a}{V^2}$  को नगण्य किया जा सकता है।)

$$PV - Pb = RT$$

$$PV = RT + Pb$$

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{Pb}{RT}$$

$$Z = 1 + \frac{Pb}{RT}; \quad Z > 1 \text{ at high pressure (उच्च दाब पर } Z > 1)$$

4. If Z is a compressibility factor, vander Waals equation at low pressure can be written as :

[JEE(Main) 2014, 4/120]

यदि Z संपीडन गुणक हो तो कम दाब पर वांडरवाल्स समीकरण को लिखा जा सकता है: [JEE(Main) 2014, 4/120]

$$(1) Z = 1 + \frac{RT}{Pb}$$

$$(2*) Z = 1 - \frac{a}{VRT}$$

$$(3) Z = 1 - \frac{Pb}{RT}$$

$$(4) Z = 1 + \frac{Pb}{RT}$$

Sol.

In low pressure region, vanderwaal equation becomes.

न्यून दाब क्षेत्र में, वाण्डरवाल समीकरण निम्न हो जाता है।

$$Z = 1 - \frac{a}{RTV_m}$$

### JEE(MAIN) ONLINE PROBLEMS

1. Vander Waal's equation for a gas is stated as,  $P = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$ .

This equation reduces to the perfect gas equation,  $P = \frac{nRT}{V}$  when,

[JEE(Main) 2014 Online (09-04-14), 4/120]

(1\*) temperature is sufficiently high and pressure is low.

(2) temperature is sufficiently low and pressure is high.

(3) both temperature and pressure are very high.

(4) both temperature and pressure are very low.

एक गैस के लिये वाण्डर वाल समीकरण,  $P = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$  होता है।

यह समीकरण आदर्श गैस समीकरण का रूप,  $P = \frac{nRT}{V}$  धारण कर लेगा जब :

[JEE(Main) 2014 Online (09-04-14), 4/120]

(1\*) ताप पर्याप्त उच्च होगा और दाब न्यून होगा।

(2) ताप पर्याप्त न्यून होगा और दाब उच्च होगा।

(3) ताप और दाब दोनों बहुत उच्च होंगे।

(4) ताप और दाब दोनों बहुत न्यून होंगे।

2. When does a gas deviate the most from its ideal behaviour ?

[JEE(Main) 2015 Online (11-04-15), 4/120]

(1) At low pressure and low temperature

(2) At low pressure and high temperature

(3\*) At high pressure and low temperature

(4) At high pressure and high temperature

जब एक गैस इसके आदर्श व्यवहार से सर्वाधिक विचलित होती है? [JEE(Main) 2015 Online (11-04-15), 4/120]

(1) निम्न दाब तथा निम्न ताप पर

(2) निम्न दाब तथा उच्च ताप पर

(3\*) उच्च दाब तथा निम्न ताप पर

(4) उच्च दाब तथा उच्च ताप पर

Sol. At high pressure and low temperature, size of molecules and inter molecular forces cannot be neglected.

उच्च दाब तथा निम्न ताप पर अणुओं का आकार तथा अन्तरअणुक बल नगण्य नहीं हो सकते हैं।

3. At very high pressures, the compressibility factor of one mole of a gas is given by :

[JEE(Main) 2016 Online (09-04-16), 4/120]

अधिक उच्च दाब पर गैस के एक मोल का सम्पीड्यता गुणांक निम्न द्वारा दिया जाता है:

[JEE(Main) 2016 Online (09-04-16), 4/120]

(1\*)  $1 + \frac{pb}{RT}$

(2)  $\frac{pb}{RT}$

(3)  $1 - \frac{b}{VRT}$

(4)  $1 - \frac{pb}{RT}$

Sol. According to Vander waal's equation for one mole of gas

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

at high pressure  $\frac{a}{V^2}$  can be neglected with respect to P,

$$\therefore P + \frac{a}{V^2} \simeq P$$

$$P(V - b) = RT$$

$$PV - Pb = RT$$

$$PV = RT + Pb$$

divided on RT on both side,

$$Z = 1 + \frac{Pb}{RT}$$

Sol. एक मोल गैस की वाण्डर वॉल समीकरण के अनुसार

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

उच्च दाब पर  $\frac{a}{V^2}$ , P के संगत नगण्य हो सकता है।

$$\therefore P + \frac{a}{V^2} \simeq P$$

$$P(V - b) = RT$$

$$PV - Pb = RT$$

$$PV = RT + Pb$$

दोनों तरफ RT पर से भाग देने पर,

$$Z = 1 + \frac{Pb}{RT}$$

4. The volume of gas A is twice than that of gas B. The compressibility factor of gas A is thrice than that of gas B at same temperature. The pressures of the gases for equal number of moles are :

गैस A का आयतन गैस B के आयतन का दो गुना है। एक ही ताप पर गैस A का संपीड्यता गुणांक गैस B के संपीड्यता गुणांक की तुलना में तीन गुना है। मोलों की समान संख्या के लिए गैसों का दाब होगा :

[JEE(Main) 2018 Online (12-01-19), 4/120]

(1\*)  $2P_A = 3P_B$

(2)  $P_A = 2P_B$

(3)  $3P_A = 2P_B$

(4)  $P_A = 3P_B$

**Sol.**  $PV = ZnRT$

$$P = \frac{ZnRT}{V}$$

at constant T and mol  $P \propto \frac{Z}{V}$

नियत T तथा मोल पर  $P \propto \frac{Z}{V}$

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{Z_A}{Z_B} \times \frac{V_B}{V_A} = \left(\frac{3}{1}\right) \times \left(\frac{1}{2}\right) = \frac{3}{2}$$

$$\therefore 2P_A = 3P_B$$

5. Consider the van der Waals constants, a and b, for the following gases.

Gas	Ar	Ne	Kr	Xe
a/(atm dm <sup>6</sup> mol <sup>-2</sup> )	1.3	0.2	5.1	4.1
b/(10 <sup>-2</sup> dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	3.2	1.7	1.0	5.0

Which gas is expected to have the highest critical temperature ?

[JEE(Main) 2019 Online (09-04-19)S1, 4/120]

निम्नलिखित गैसों के वान्डरवाल्स स्थिरांक a तथा b पर विचार कीजिए :

गैस	Ar	Ne	Kr	Xe
a/(atm dm <sup>6</sup> mol <sup>-2</sup> )	1.3	0.2	5.1	4.1
b/(10 <sup>-2</sup> dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	3.2	1.7	1.0	5.0

निम्नलिखित में से किसके लिए क्रांतिक ताप के सर्वाधिक होने की संभावना होगी ?

[JEE(Main) 2019 Online (09-04-19)S1, 4/120]

- (1) Kr (2) Xe (3) Ne (4) Ar

**Ans.**

(1)

**Sol.**  $T_c \propto \left(\frac{a}{b}\right)$

6. At a given temperature T, gases Ne, Ar, Xe and Kr are found to deviate from ideal gas behavior. Their equation of state is given as  $P = \frac{RT}{V-b}$  at T. Here, b is the van der Waals constant Which gas will exhibit steepest increase in the plot of Z (compression factor) vs p ?

[JEE(Main) 2019 Online (09-04-19)S2, 4/120]

दिये गये ताप T पर यह पाया गया कि Ne, Ar, Xe तथा Kr गैसों आदर्श गैस व्यवहार से विचलित होती है। उनका

अवस्था समीकरण इस प्रकार दिया है  $P = \frac{RT}{V-b}$  at T. यहां b वान्डर स्थिरांक है। कौन सी गैस Z (संपीड़नकारक) तथा p के प्लॉट में सर्वाधिक खड़ी वृद्धि प्रदर्शित करेगी?

[JEE(Main) 2019 Online (09-04-19)S2, 4/120]

- (1) Xe (2) Ar (3) Kr (4) Ne

**Ans.**

(1)

**Sol.**  $Z = 1 + \frac{Pb}{RT}$

At constant T, slope of Z vs P graph  $\propto b$

Xe has the maximum radius, maximum b & hence its graph will be steepest.

**Sol.**  $Z = 1 + \frac{Pb}{RT}$

नियत T पर Z vs P ग्राफ का ढाल  $\propto b$

Xe अधिकतम त्रिज्या रखता है तथा इसलिए अधिकतम b इसलिए इसका ग्राफ उच्चतम होगा।

7. Consider the following table :

Gas	a/(k Pa dm <sup>6</sup> mol <sup>-1</sup> )	b/(dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
A	642.32	005196

B	155.21	0.04136
C	431.91	0.05196
D	155.21	0.4382

a and b are van der Waals constants. The correct statement about the gases is :

[JEE(Main) 2019 Online (10-04-19)S1, 4/120]

- (1) Gas C will occupy more volume than gas A; gas B will be more compressible than gas D
- (2) Gas C will occupy more volume than gas A; gas B will be lesser compressible than gas D
- (3) Gas C will occupy lesser volume than gas A; gas B will be more compressible than gas D
- (4) Gas C will occupy lesser volume than gas A; gas B will be lesser compressible than gas D

निम्न तालिका पर विचार कीजिए :

गैस	a/(k Pa dm <sup>6</sup> mol <sup>-1</sup> )	b/(dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
A	642.32	0.05196
B	155.21	0.04136
C	431.91	0.05196
D	155.21	0.4382

a तथा b वान्डरवाल्स स्थिरांक हैं। गैसों के विषय में सही कथन है :

[JEE(Main) 2019 Online (10-04-19)S1, 4/120]

- (1) गैस C गैस A की तुलना में ज्यादा आयतन घेरेगी ; गैस B, गैस D की तुलना में ज्यादा संपीड्य होगी
- (2) गैस C गैस A की तुलना में ज्यादा आयतन घेरेगी ; गैस B, गैस D की तुलना में कम संपीड्य होगी
- (3) गैस C गैस A की तुलना में कम आयतन घेरेगी ; गैस B, गैस D की तुलना में ज्यादा संपीड्य होगी
- (4) गैस C गैस A की तुलना में कम आयतन घेरेगी ; गैस B, गैस D की तुलना में कम संपीड्य होगी

**Ans. (1)**

**Sol.** For gases A & C, 'b' value is same so gas having higher value of 'a' i.e. higher force of attraction will have lesser volume. Gas C will have higher volume.

For B & D, 'a' value is same, so gas having higher value of 'b' will be less compressible

$$\therefore Z = 1 - \frac{a}{VRT} + \frac{Pb}{RT} \therefore \text{gas B will be more compressible}$$

**Sol.** गैस A तथा C के लिए 'b' के मान समान है अतः 'a' का मान उच्च रखने वाली गैस के लिए आकर्षण का बल भी अधिक होगा तथा यह कम आयतन वाली गैस होगी। अतः गैस C अधिक आयतन रखती है।

गैस B तथा D के लिए 'a' का मान समान है अतः गैस जिसके लिए 'b' का मान अधिक है वह कम संपीड्य होगी

$$\therefore Z = 1 - \frac{a}{VRT} + \frac{Pb}{RT} \therefore \text{अतः गैस B अधिक संपीड्य होगी}$$

8. In which one of the following equilibria,  $K_P \neq K_C$ ?

[JEE(Main) 2019 Online (12-04-19)S2, 4/120]

निम्न किस एक साम्य में  $K_P \neq K_C$  है?

[JEE(Main) 2019 Online (12-04-19)S2, 4/120]

- (1)  $2\text{NO(g)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$
- (2)  $2\text{C(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{CO(g)}$
- (3)  $\text{NO}_2\text{(g)} + \text{SO}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{NO(g)} + \text{SO}_3\text{(g)}$
- (4)  $2\text{HI(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{(g)} + \text{I}_2\text{(g)}$

**Ans. (2)**

**Sol.**  $K_P = K_C(RT)^{\Delta n}$

$\Delta n_g \neq 0$  for  $2\text{C(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{CO(g)}$

$K_P = K_C(RT)^{\Delta n}$

$2\text{C(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{CO(g)}$  के लिए  $\Delta n_g \neq 0$

$\Delta n_g = 1$