

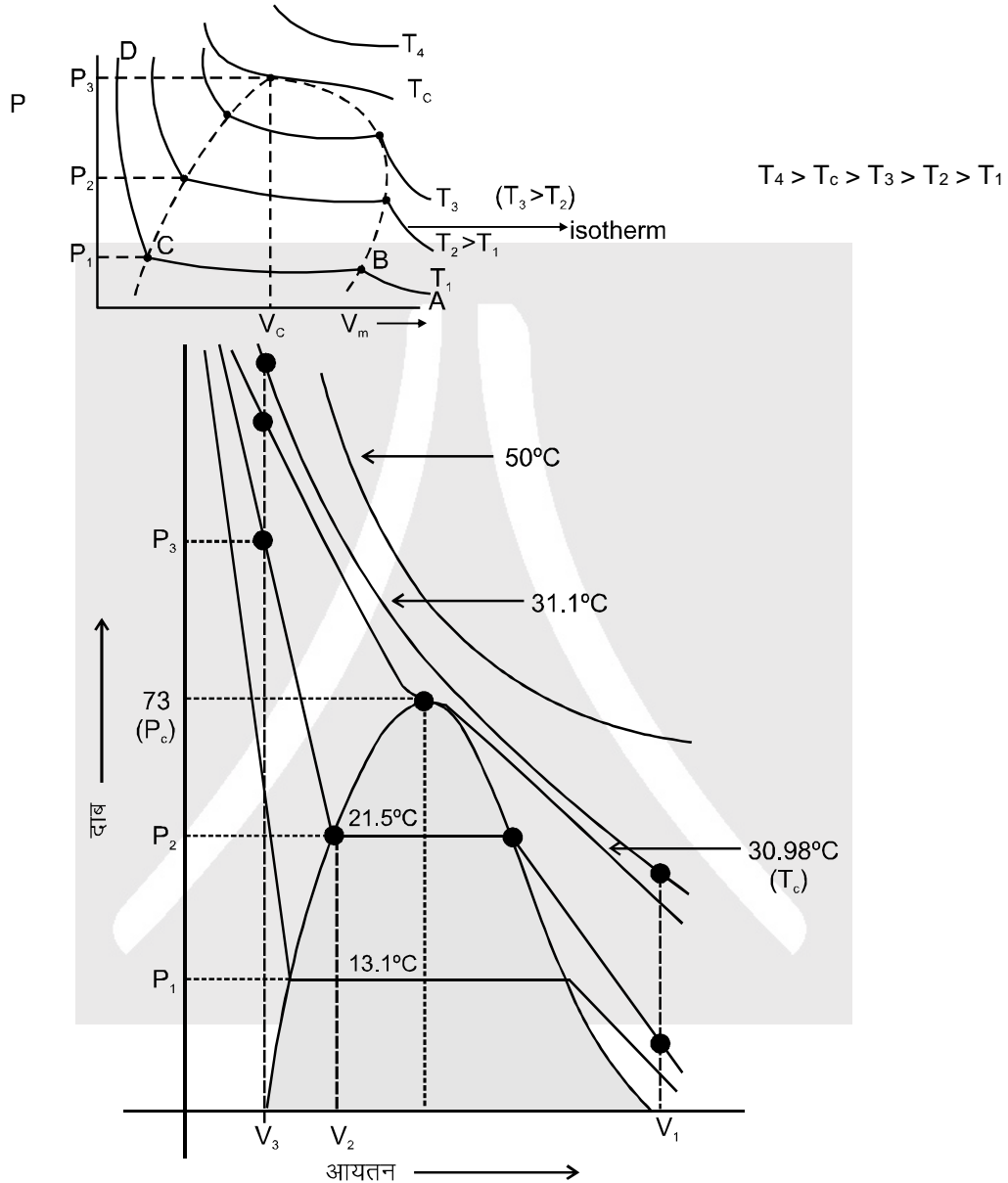


वास्तविक गैसों

खण्ड (A) : प्रायोगिक प्रेक्षण तथा क्रान्तिक अवस्था

Th1 गैस के क्रान्तिक नियतांक :

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



विभिन्न ताप पर CO_2 का समातापीय आरेख

AB → गैस BC → वाष्प + द्रव CD → द्रव

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 क्रान्तिक ताप : वह तापमान जिसके ऊपर एक गैस द्रवीकृत नहीं की जा सकती है।

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

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



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

Th2 वास्तविक गैसों :

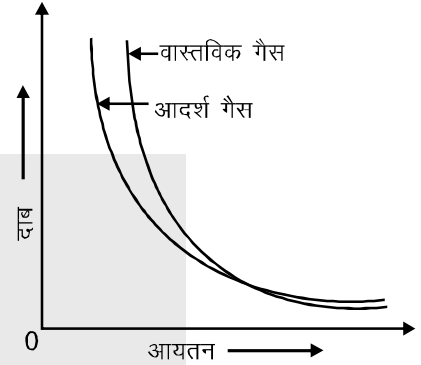
- सभी ताप व दाब परिस्थितियों में वास्तविक गैस आदर्श गैस नियम का निश्चित रूप से पालन नहीं करती है
- वास्तविक गैसों आदर्श व्यवहार से विचलन दर्शाती है क्योंकि
 - वास्तविक गैसीय अणुओं का परिमित आयतन होता है
{क्योंकि वास्तविक गैस द्रवीकरण पर परिमित आयतन ग्रहण करती है}
 - वास्तविक गैस अणुओं के बीच अन्तर्णविक आकर्षण शून्य नहीं होता है
{वास्तविक गैसों को द्रव में बदला जा सकता है जबकि आदर्श गैस को नहीं}
- संपीड्यता गुणांक द्वारा आदर्श व्यवहार से वास्तविक गैस का विचलन निकाला जाता है।

$$F1 \quad Z = \frac{(PV)_{\text{वास्तविक}}}{(PV)_{\text{आदर्श}}} \quad (PV)_{\text{आदर्श}} = nRT$$

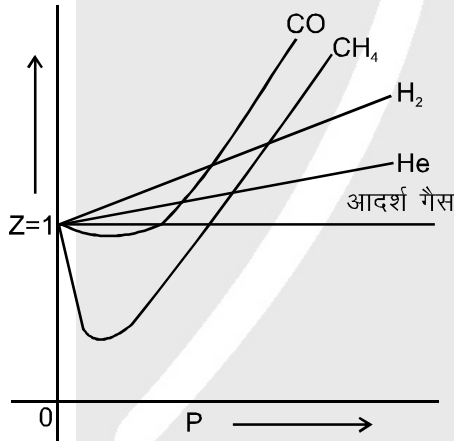
$$F2 \quad Z = \frac{PV}{nRT} = \frac{PV_m}{RT},$$

V_m एक मोल का आयतन अथवा मोलर आयतन है।

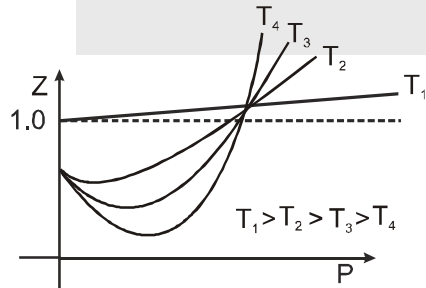
$$F3 \quad Z = \frac{V_m \text{ वास्तविक}}{V_m \text{ आदर्श}}$$



नियत ताप पर दाब के साथ Z के लिए परिवर्तन :



समान गैस के लिए स्थिर दाब पर ताप के साथ Z का परिवर्तन :



निष्कर्ष : आदर्श गैस के लिए $Z = 1$

He/H₂ के लिए सभी दाब पर $Z > 1$

निम्न दाब पर $Z < 1$ (अन्य सभी गैसों के लिए)

उच्च दाब पर $Z > 1$ (अन्य सभी गैसों के लिए)





Th3 वास्तविक गैसों के लिए वान्डर वाल्स समीकरण :

आदर्श गैस समीकरण में आण्विक आयतन तथा आकर्षण बल के प्रभाव का अवलोकन नहीं किया जाता है :
निम्न के प्रभाव को लेकर वान्डरवाल्स ने आदर्श गैस समीकरण को संशोधित किया :

(a) आण्विक आयतन (b) आण्विक आकर्षण

Der.1

● आयतन संशोधन :

आदर्श गैस समीकरण :

$P_i V_i = nRT$; इस समीकरण में ' V_i ' वह आयतन है जो अणु की स्वतंत्र गति के लिए उपलब्ध है।

$V_{\text{आदर्श}} =$ गैसीय अणु की स्वतंत्र गति के लिए उपलब्ध आयतन

अतः $V_i = V - \{\text{स्वतंत्र रूप से उपलब्ध न होने वाला आयतन}\}$

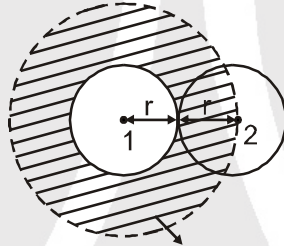
एक आदर्श गैस के लिए, $V_i = V$ { $V =$ पात्र का आयतन}

लेकिन वास्तविक गैस के लिए $V_i \neq V$, क्योंकि स्वतंत्र गति के लिए पूर्ण आयतन उपलब्ध नहीं होता है।

अणु परिमित आयतन रखते हैं :

$$\text{प्रति अणु असम्मिलित आयतन} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{4}{3} \pi (2r)^3 \right\} = \text{प्रति अणु सह आयतन}$$

वह आयतन जो स्वतंत्र गति के लिए उपलब्ध नहीं होता है, असम्मिलित आयतन (वर्जित आयतन) कहलाता है। हमें देखना है कि किस तरह यह असम्मिलित आयतन परिकल्पित (गणना) किया जाता है।



असम्मिलित आयतन

(स्वतंत्र गति के लिए जो उपलब्ध नहीं है)

दिये गये उदाहरण के लिए, सम्पूर्ण छायांकित क्षेत्र असम्मिलित रहता है, क्योंकि द्रव्यमान केन्द्र इस क्षेत्र में प्रवेश नहीं कर सकता है। यदि दोनो अणु आदर्श अणु होते तो, उनको असम्मिलित आयतन के होने का अनुभव नहीं होता लेकिन वास्तविक गैस की परिस्थितियों में '2' का द्रव्यमान केन्द्र और आगे नहीं किया जा सकता है।

$$\text{अतः वास्तविक गैस अणु के इस युग्म के लिए प्रति अणु असम्मिलित आयतन} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{4}{3} \pi (2r)^3 \right\} = 4 \left\{ \frac{4}{3} \pi r^3 \right\}$$

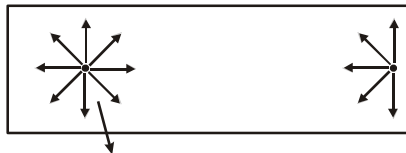
F4

(b) गैस का प्रति मोल असम्मिलित आयतन $= N_A \times 4 \times \left\{ \frac{4}{3} \pi r^3 \right\} = 4 \times N_A \times$ व्यक्तिगत अणु का आयतन

n मोल के लिए असम्मिलित आयतन $= nb$

$V_i = V - nb$ आयतन संशोधन

● दाब संशोधन अथवा आण्विक आकर्षण बल का प्रभाव :



पात्र के मध्य में अणु

इस आकर्षण के कारण संघट्ट के दौरान गति घट जाती है।

⇒ संवेग कम हो जाता है।

⇒ लगाया गया बल कम हो जाता है।

⇒ दाब कम हो जाता है।

$P_{\text{आदर्श}} = P + \{\text{संशोधित पद}\}$



संशोधित पद \propto टकराएँ गये अणु को आकर्षित करने वाले अणुओं की संख्या (n/V)
 \Rightarrow संशोधित पद \propto अणुओं का घनत्व (n/V) .

संघट्ट की संख्या \propto अणुओं का घनत्व $\left(\frac{n}{V}\right)$

F5 कुल संशोधित पद $\propto \left(\frac{n}{V}\right) \left(\frac{n}{V}\right) = \frac{an^2}{V^2}$

'a' समानुपात का नियतांक है तथा यह आकर्षण के बल पर निर्भर करता है। आकर्षण का बल जितना प्रबल होगा उतना ही 'a' (नियतांक) अधिक होगा।

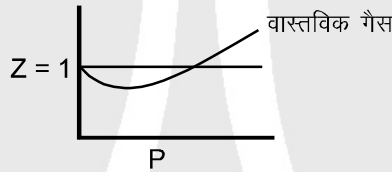
$$P_i = P + \frac{an^2}{V^2}$$

वान्डर वाल्स समीकरण निम्न है :

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

Th4 वान्डरवॉल्स समीकरण का सत्यापन :

किसी ताप पर वान्डरवाल्स समीकरण के लिए P के साथ Z का परिवर्तन



1 मोल के लिए वान्डरवाल्स समीकरण

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

$V_m = 1$ मोल गैस का आयतन

● **कम दाब पर** (पृथक् ताप पर)

कम दाब पर V_m उच्च होता है। अतः V_m की तुलना में b को नगण्य किया जा सकता है। लेकिन $\frac{a}{V_m^2}$ को दाब निम्न होने

के कारण नगण्य नहीं माना जा सकता है

अतः समीकरण निम्न होगी

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

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

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

F6 $Z = 1 - \frac{a}{V_m RT}$ $Z < 1$

एक आदर्श गैस की तुलना में वास्तविक गैस आसानी से सम्पीडित होती है।

● **उच्च दाब पर** (माध्यमिक तापमान)

\Rightarrow V_m का मान कम हो जायेगा

इसलिए b को V_m की तुलना में नगण्य नहीं माना जा सकता है।

लेकिन P के उच्च मानों की तुलना में $\frac{a}{V_m^2}$ नगण्य माना जा सकता है।



तब वान्डरवाल्स समीकरण निम्न होगी :

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

$$PV_m - Pb = RT$$

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

$$F7 \quad Z = \frac{Pb}{RT} + 1 \quad (Z > 1)$$

यदि $Z > 1$ तो आदर्श गैस की तुलना में वास्तविक गैस को सम्पीडित करना कठिन होता है।

- निम्न दाब तथा बहुत उच्च ताप पर V_m बहुत अधिक होगा

अतः 'b' को नगण्य माना जा सकता है तथा V_m का मान बहुत अधिक होने के कारण $\frac{a}{V_m^2}$ को भी नगण्य माना जा सकता है।

$$PV_m = RT \text{ (आदर्श गैस परिस्थिति)}$$

- H_2 अथवा He के लिए $a \approx 0$ क्योंकि अणु आकार में छोटे हैं अथवा वाल्डरवाल्स बल बहुत दुर्बल होगा, यह अध्रुवीय होते हैं। इसलिए क्रिया में कोई द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्तःक्रिया नहीं होती है।

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

- 'a' कारक अन्तःणविक आकर्षण बल पर निर्भर करता है।
 - ध्रुवीय अणु के लिए 'a' कारक > अध्रुवीय अणु के लिए 'a' कारक

Solved Examples

उदा-1 निम्न 'a' कारक अवरोही क्रम में हैं (H_2O , CO_2 , Ar)

$$H_2O > CO_2 > Ar$$

ध्रुवीय

- अध्रुवीय अणु के लिए :

पृष्ठीय क्षेत्रफल का आकार जितना अधिक होगा तो उतना ही वान्डरवाल्स बल भी अधिक होगा इसलिए 'a' नियतांक भी अधिक होगा।

गैस	a, liters ² atm mole ⁻²	b, liters mole ⁻¹
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 ₅ H ₁₂	19.01	0.1460
CH ₃ OH	9.52	0.0670
CCl ₄	20.4	0.1383
C ₆ H ₆	18.0	0.1154
H ₂ O	5.46	0.0305

उदा-2 निम्न गैसों को 'a' के अनुसार व्यवस्थित कीजिए

हल.

$$a_{Kr} > a_{Ar} > a_{Ne} > a_{He}$$

- 'a' कारक अधिक अर्थात् उच्च क्वथनांक।





वीरियल रूप में वान्डर वाल्स समीकरण

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

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

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

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

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

वान्डर वाल्स समीकरण की वीरियल समीकरण से तुलना करने पर

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

निम्न दाब पर, V_m अपेक्षाकृत अधिक होगा

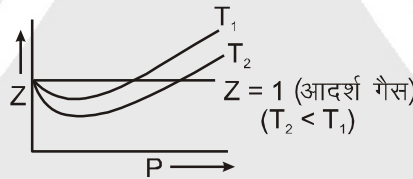
अतः $\frac{1}{V_m^2}, \frac{1}{V_m^3}$ को नगण्य माना जा सकता है।

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

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

इसलिए $T = \frac{a}{Rb}$ पर, गैस एक आदर्श गैस की तरह व्यवहार करेगी (अथवा बॉयल नियम का पालन करती है)

लेकिन नियत तापमान पर आदर्श गैस समीकरण बॉयल नियम का पालन करती है, इसलिए इस तापमान ($T = \frac{a}{Rb}$) को बॉयल तापमान कहते हैं।



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

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

एक ही गैस के लिए यदि ऊपर की तरह हमारे पास दो ग्राफ हैं, तो हम $T_2 < T_1$ निष्कर्ष निकालते हैं। बॉयल तापमान पर b कारक द्वारा 'a' कारक की क्षतिपूर्ति की जाती है, इसलिए $Z = 1$ ।

Der.3 वाल्डरवॉल्स समीकरण से क्रांतिक स्थिरांक :

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

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

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

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



उपरोक्त समीकरण की घात तीन होने के कारण यहाँ किसी ताप व दाब पर इस समीकरण में आयतन के तीन मूल आएंगे। क्रांतिक बिन्दु पर सभी मूल संपाती होते हैं तथा $V = V_C$ एक ही मूल देंगे।
 क्रांतिक बिन्दु पर वान्डरवॉल्स 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 बिन्दु पर समीकरण के तीनों मूल बराबर होने चाहिए, अतः समीकरण निम्न होनी चाहिए।

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

समीकरण (1) से तुलना करने पर

$$b + \frac{RT_C}{P_C} = 3V_C \quad \dots(i)$$

F9

$$\left. \begin{aligned} \frac{a}{P_C} &= 3V_C^2 & \dots(ii) \\ \frac{ab}{P_C} &= V_C^3 & \dots(iii) \end{aligned} \right\} V_C = 3b$$

F10

$$P_C = \frac{a}{3V_C^2} \quad V_C \text{ का मान रखने पर} \quad P_C = \frac{a}{3(3b)^2} = \frac{a}{27b^2}$$

(i) द्वारा $\frac{RT_C}{P_C} = 3V_C - b = 9b - b = 8b$

F11

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

क्रांतिक बिन्दु पर PV वक्र का ढाल (समतापीय ढाल) शून्य होगा।

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

अन्य सभी बिन्दुओं पर ढाल ऋणात्मक होगा। ढाल का अधिकतम मान शून्य है।

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

{गणितीय रूप से इस प्रकार के बिन्दु को नतिपरिवर्तन कहते हैं (जहाँ प्रथम दो अवकलन शून्य होते हैं)}

T_C, P_C तथा V_C में से दो को उपयोग कर} V_C , T_C & P_C द्वारा 'a' की गणना की जा सकती है।

लेकिन V_C तथा T_C के द्वारा प्राप्त 'a' और T_C तथा P_C के द्वारा प्राप्त 'a' अलग हो सकते हैं क्योंकि यह प्रायोगिक मान है तथा V_C की बिल्कुल सही गणना नहीं की जा सकती है इसलिए जब हमारे पास V_C, T_C तथा P_C दिये हों तो P_C तथा T_C का उपयोग कर 'a' निकाला जा सकता है, जो ज्यादा सही है।

Der.4 अवस्था की समानीत समीकरण :

समानीत ताप : गैस के क्रांतिक ताप के संदर्भ में किसी गैस की एक अवस्था में ताप निम्न है -

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

समानीत दाब : $P_r = \frac{P}{P_C}$



समानीत आयतन : $V_r = \frac{V_m}{V_C}$

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

मान को रखने पर : $\left(P_r P_C + \frac{a}{V_r^2 V_C^2}\right) (V_r V_C - b) = R T_r T_C$

$P_C T_C$ तथा V_C का मान रखने पर

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

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

F12

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right) (3V_r - 1) = 8 T_r \quad (\text{अवस्था की समानीत समीकरण})$$

उपरोक्त समीकरण a , b तथा R पर निर्भर नहीं करती है, इसलिए प्रत्येक गैस इस समीकरण का पालन करेगी जो इसकी प्रकृति पर निर्भर नहीं करती है।

Solved Examples

उदा-5. HCl के लिये वॉन्डर वॉल नियतांक $a = 371.843 \text{ KPa} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ तथा $b = 40.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ है। इस पदार्थ के लिये क्रान्तिक नियतांक ज्ञात कीजिए।

हल. क्रान्तिक दाब, $P_C = \frac{a}{27b^2} = \frac{371.843 \times 10^3}{27 \times (40.8)^2 \times 10^{-6}} = \frac{371.843 \times 10^9}{27 \times (40.8)^2} = 8.273 \times 10^6 \text{ Pa} = 8.273 \text{ MPa}$

क्रान्तिक ताप, $T_C = \frac{8a}{27Rb}$

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

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

क्रान्तिक आयतन, $V_C = 3b = 3 \times 40.8 = 122.4 \text{ cm}^3$

उदा-6. गैस A, B तथा C के लिये वॉन्डर वॉल नियतांक निम्न है।

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

कौनसी गैस –

(i) उच्चतम क्रान्तिक ताप रखती है

(ii) अधिकतम आण्विक द्रव्यमान रखती है

(iii) STP के आस पास अधिकतम आदर्श व्यवहार दर्शाती है।

हल. $T_C = \frac{8a}{27Rb}$ चूंकि R नियतांक है, a/b का उच्च मान होने पर क्रान्तिक ताप भी उच्च होगा

$V_C = 3b$ तथा $V_C \propto V_m$ (एक निश्चित गैस के लिए) इस प्रकार V_C का उच्च मान होने पर गैस का मोलर आयतन भी उच्च होगा।

यदि क्रान्तिक ताप 273 K के नजदीक है तब STP के आस पास गैस आदर्श व्यवहार दर्शायेगी



इन परिणामों को दी गई सारणी द्वारा निश्चित करते हैं—

गैस	a/dm ⁶ KPa mol ⁻²	b/dm ³ mol ⁻¹	T _c	V _c	a/b
A	405.3	0.027	534.97 K	0.081	1.501 × 10 ⁴
B	1215.9	0.030	1444.42 K	0.09	4.053 × 10 ⁴
C	607.95	0.032	677.07 K	0.096	1.89 × 10 ⁴

- (i) B गैस उच्चतम क्रांतिक ताप रखती है
 (ii) C गैस अधिकतम आण्विक द्रव्यमान रखती है
 (iii) A गैस STP के आस पास अधिकतम आदर्श व्यवहार दर्शाती है।

उदा-7. एक गैस के लिये क्रांतिक अवस्था पर गैस के एक मोल के लिये सम्पीड्यता गुणांक है।

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

हल. गैस के एक मोल के लिये, $Z = \frac{P_c V_c}{RT_c}$ (कान्तिक परिस्थियों में)

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

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

Hence, Ans. (A)

CHECK LIST

Theories (Th)

- Th-1 गैस के क्रांतिक नियतांक
- Th-2 वास्तविक गैस
- Th-3 वास्तविक गैसों के लिए वान्डर वाल्स समीकरण
- Th-4 वान्डरवॉल्स समीकरण का सत्यापन

Formulae (F)

- F-1. $Z = \frac{(PV)_{\text{वास्तविक}}}{(PV)_{\text{आदर्श}}}$
- F-2. $Z = \frac{PV}{nRT} = \frac{PV_m}{RT}$
- F-3. $Z = \frac{V_m \text{ वास्तविक}}{V_m \text{ आदर्श}}$
- F-4. गैस का प्रति मोल असम्भिलित आयतन $(b) = N_A 4 \left\{ \frac{4}{3} \pi r^3 \right\}$
- F-5. कुल संशोधित पद $\propto \left(\frac{n}{V} \right) \left(\frac{n}{V} \right) = \frac{an^2}{V^2}$
- F-6. $Z = 1 - \frac{a}{V_m RT}$

F-7. $Z = \frac{P_b}{RT} + 1$

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. आदर्श गैस समीकरण
- Deri-2. अवस्था की वीरीयल समीकरण
- Deri-3. वान्डरवॉल्स समीकरण से क्रांतिक स्थिरांक
- Deri-4. अवस्था की समानीत समीकरण