Teoría Cinética de los Gases Ideales

Repaso

Energía Cinética (Para una partícula)

$$\mathcal{E}_c = \frac{1}{2} m \cdot v^2$$

masa molecular

Ecuación de Estado de los Gases Ideales

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

donde

n = # moles

R = constante de los gases

$\left(\sim 0{,}08205 \frac{\quad}{\text{mol}}\right.$

p = Presión (

V = Volumen (dm^3)

T = Temperatura (K)

$1\,K = 274{,}15\,°C$

Presión Total (Gases Ideales)

Suma de Presiones Parciales : $\sum_i p_i$

Presión parcial del gas i

Donde $p_i = y_i \cdot P$

Fracción molar

(entre 0 y 1
"proporción
del gas i")

Presión Total

Notar:

Como son gases ideales:

- Las interacciones entre partículas son despreciables
- La presión parcial p_i es la presión que ejercería el gas si estuviera solo en el mismo recipiente a la misma Temp. (Ley de Dalton)

Teoría Cinética de los Gases Ideales

- Intenta explicar propiedades macro a partir de micro

Premisas

1) Las moléculas son partículas puntuales de masa m_i
2) Las moléculas se mueven al azar en todas direcciones, chocando con las paredes del recipiente.
3) Las moléculas no interactúan entre sí (energía potencial del gas es cero)

Energía Cinética Media

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m \cdot \langle v^2 \rangle$$

velocidad cuadrática media

masa molecular

E. Cinética de 1 mol de gas

- Multiplico $\langle \varepsilon_c \rangle$ por número de Avogadro (N_A)

$$E_c = N_A \cdot \langle \varepsilon_c \rangle$$

$$E_c = N_A \cdot \frac{1}{2} \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle$$

A partir de esta ecuación y usando que la presión de un sistema macroscópico es:

$P = \frac{F}{A}$ donde F es la fuerza que se ejerce sobre el área A

Se puede deducir que (no lo vemos):

$$\underbrace{P \cdot V}_{\text{Propiedades Macro}} = \underbrace{N_A \cdot \frac{1}{3} \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle}_{\text{Propiedades Micro}}$$

Ahora es $\frac{1}{3}$!

Ec. de Gases Ideales

$$R \cdot T = N_A \cdot \frac{1}{3} \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle$$

n = 1 mol

Juntando ambas

$$E_c = N_A \cdot \frac{1}{2} \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle$$

$$R \cdot T = N_A \cdot \frac{1}{3} \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle$$

$$3RT = N_A \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle = 2\,E_c$$

$$\Rightarrow \quad E_c = \frac{3}{2} R \cdot T = \frac{3}{2} p \cdot V$$

$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ con $n = 1$

$$\boxed{E_c = \underbrace{\frac{3}{2} R}_{\text{Fijo}} \cdot T = \frac{3}{2} p \cdot V}$$

E_c solo depende de la temp. T

Idea MUY IMPORTANTE!

La TEMPERATURA (absoluta) es la manifestación macroscópica de la ENERGÍA CINÉTICA

En sólidos:
La energía cinética es casi totalmente vibracional

En líquidos y gases:
hay contribuciones traslacionales, rotacionales y vibracionales

1.2 SERIE DE PROBLEMAS

1.2.1 Teoría cinética y Gases Ideales

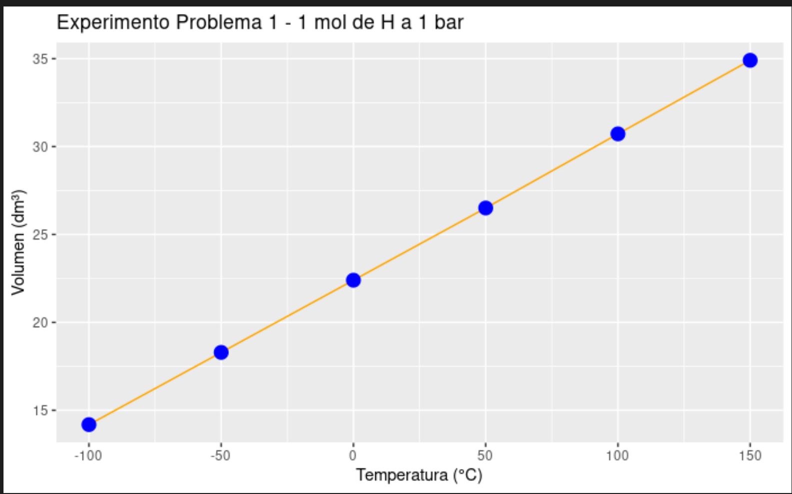
Problema 1 (Para resolver de forma autónoma)

El volumen ocupado por un mol de hidrógeno a 1 bar fue medido a varias temperaturas, obteniéndose estos resultados:

T / ºC	-100	- 50	0	50	100	150
$\overline{V}$ /dm^3	14,182	18,291	22,398	26,505	30,722	34,908

a) Grafique $\overline{V}$ vs. T utilizando una escala adecuada
b) Discuta la forma de la curva obtenida. ¿Qué valor le asigna a la pendiente?
c) Suponiendo que el H_2 permanece como gas en todo el intervalo de temperatura, obtenga el valor de T para el cuál $\overline{V}$ = 0. ¿Es correcto utilizar la ecuación de estado del gas ideal en estas condiciones? ¿Puede reducirse a cero el volumen de un gas por compresión?
d) Comente la utilidad práctica de la linealidad entre $\overline{V}$ y T a presión constante para la confección de un termómetro. Busque en libros o en internet el diseño de un termómetro que aproveche ese principio.

Rta: b) 0,0829 dm^3/mol ºC; c) T = - 271 ºC




```r
```{r}
library(ggplot2)

data <- data.frame(
    x = seq(-100, 150, by=50),
    y = c(14.182, 18.291, 22.398, 26.505, 30.722, 34.908 )
)

plot <- ggplot(data, aes(x=x, y=y)) +
    geom_line(aes(group=1), color="orange") +
    geom_point(size=4, color="blue")+
    labs(title="Experimento Problema 1 - 1 mol de H a 1 bar",
         x="Temperatura (°C)",
         y="Volumen (dm³)")
print(plot)
```
```

b) Verifico que efectivamente sea una recta:

$\Delta y_{12} = 18.291 - 14,182 = 4,109$

$\Delta y_{23} = 22,398 - 18,291 = 4,107$

$\Delta y_{34} = 26,505 - 22,398 = 4,107$

$\Delta y_{45} = 30,722 - 26,505 = 4,217$

$\Delta y_{56} = 34,908 - 30,722 = 4,186$

Con $\Delta x_{ij} = 50 \quad \forall x_{ij}$

La curva obtenida NO es una recta. Aunque se aproxima, se ven cambios de pendiente en casi todos los intervalos

La pendiente para cada intervalo ij se calcula como

$$a_{ij} = \frac{\Delta y_{ij}}{\Delta x_{ij}} = \frac{\Delta y_{ij}}{50}$$

$$a_{12} = \frac{4,109}{50} = 0,08218$$

$$a_{23} = 0,08214$$

$$a_{34} = 0,08214$$

$$a_{45} = 0,08434$$

$$a_{56} = 0,08372$$

Para el valor de la pendiente puedo usar el promedio o mediana, aunque se puede notar que es similar a la constante de los gases ideales $R = 0,08205$, pues

$$p.V = n.R.T \quad \text{con} \quad n = 1 \text{ mol}$$
$$p = 1 \text{ bar}$$

Como $\frac{V}{T}$ es la pendiente

$$\frac{V}{T} = R.\frac{\text{mol}}{\text{bar}}$$

∴ en el caso ideal, puedo usar como pendiente

$$R = 0,08205$$

b) $y = \underset{\text{pendiente}}{a} \cdot \underset{\text{Temp}}{x} + \underset{\text{ordenada}}{b}$

Veo el intervalo 23 (el de pendiente más cercana a R)

$$18,291\ dm^3 = R \cdot \underset{-50°C}{223,15\ K} + b$$

$$b = -0,0184575\ dm^3$$

La ec de la recta es

$$y = R \cdot x - 0,0184575\ dm^3$$

busco $y = 0$ (Vol = 0)

$$R \cdot x = 0,0184575\ dm^3$$

$$x = \frac{0,0184575\ dm^3}{R} \approx 0,22495\ K \quad \text{¡!}$$

$$\approx -272,93\ °C$$

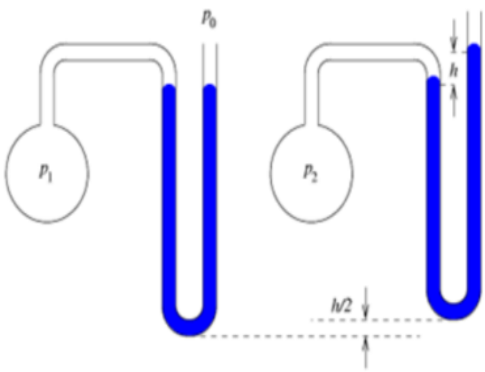
(Puede dar distinto a la rta por usar otro intervalo o pendiente)

Estas ya no son CNPT! la curva cambiará, no se puede extrapolar.

No se puede reducir a cero.

La Ley de Gases Ideales no es válida a temperaturas tan bajas. ¿Cuánto representa la temperatura obtenida en K? Por otro lado, no es posible reducir el volumen de un gas a 0 dm^3 por compresión, ya que llegado un cierto punto, las moléculas se encontrarán lo suficientemente cerca como para pasar a una fase condensada.

d) En un termómetro de gas, la temperatura se determina por una variación de presión o de volumen del gas. Son muy precisos y tienen un amplio rango de aplicabilidad que va desde -27 °C hasta 1477 °C. Comúnmente se utilizan como elementos de referencia para estandarizar otros termómetros. Trabajando a volumen constante, se expone una ampolla con el gas a la temperatura que se desea medir y por medio de un manómetro se mide el cambio en la presión.



Problema 2 **(Puede requerir alguna guía extra, en clase)**

Un recipiente de un litro se evacua desde una presión de 740 Torr hasta 10^{-6} Torr a 20 °C. Calcular:

a) la masa de aire extraída.

b) el número de moléculas que quedan en el recipiente.

Suponga que la composición volumétrica del aire es 78% N_2, 21% O_2 y 1% Ar y comportamiento ideal.

Rta: a) 1,17 g; b) $3{,}30 \times 10^{13}$ moléculas

$\boxed{760 \text{ Torr} = 1 \text{ atm}}$ $\boxed{273{,}15 \text{ K} = 0\,°C}$

Suponiendo que vale la Ley de Gases Ideales.

Suponiendo T constante.

$$\begin{cases} P_1 \cdot V = n_1 \cdot R \cdot T \\ P_2 \cdot V = n_2 \cdot R \cdot T \end{cases}$$

$V = 1 \text{ dm}^3$

$T = 20\,°C = 293{,}15 \text{ K}$

$$P_1 = 740 \text{ Torr} = \frac{740}{760} \approx 0{,}9737$$

$$P_2 = 10^{-6} \text{ Torr} = \frac{10^{-6}}{760}$$

$$n_1 = \frac{P_1 \cdot V}{R \cdot T} = 0{,}04048 \text{ mol}$$

$$\frac{P_1}{n_1} = \frac{R \cdot T}{V} = \frac{P_2}{n_2} \qquad n_1, n_2 \neq 0$$

$$\frac{n_1}{P_1} = \frac{n_2}{P_2} \qquad P_1, P_2 \neq 0$$

$n_2 = \frac{n_1}{P_1} \cdot P_2$ hago la cuenta dejando 10^{-6} afuera para que la calc. no lo redondee.

$n_2 = 5{,}47 \cdot 10^{-11}$ mol (quedan en el recipiente)

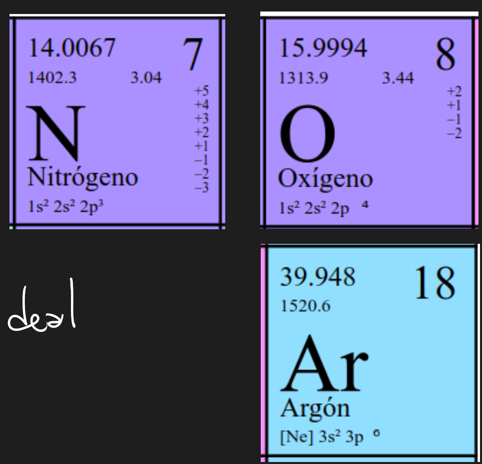
Me piden masa extraída

$$\underset{\text{inicial}}{n_1} - \underset{\text{final}}{n_2} = \underbrace{0{,}04048 - 5{,}47 \cdot 10^{-11} \text{ mol}}_{\text{se extrajo casi todo.}}$$

$$= 0{,}04048 \text{ mol}$$

Masa molar (M_r) :

$$M_r = \frac{m \leftarrow \text{masa}}{n \leftarrow \text{num. moles}}$$



Compo. Volumétrica

78 % N_2
21 % O_2
1 % Ar

} Comportamiento Ideal

$0{,}04048 \text{ mol} \cdot 0{,}78 \cdot Mr_{N_2} = 0{,}8845 \text{ g}$

$0{,}04048 \text{ mol} \cdot 0{,}21 \cdot Mr_{O_2} = 0{,}272 \text{ g}$

$0{,}04048 \text{ mol} \cdot 0{,}01 \cdot Mr_{Ar} = 0{,}6792 \text{ g}$

Suma Total : 1,8357 g del gas.

b) Tengo moles en el recipiente

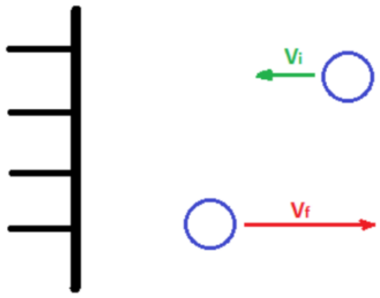
$$n_2 = 5,47 \cdot 10^{-11} \text{ mol}$$

Nro de Avogadro : $6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$

$$\Rightarrow n_2 \cdot N_A = 3,4023 \cdot 10^{13} \text{ moléculas.}$$

Problema 3 **(Desafíos Adicionales)**

Suponga un recipiente conteniendo un gas a 20 ºC y 1 bar. Bruscamente se eleva la temperatura de las paredes del recipiente a 50 ºC. Al cabo de un cierto tiempo el gas contenido en el mismo alcanza dicha temperatura. Describa microscópicamente cómo adquiere el sistema esa temperatura.



Las partículas que forman las paredes del recipiente al estar a una dada temperatura, tienen una energía cinética vibracional media. Un aumento de la temperatura de las paredes, implica un aumento en su energía cinética. Cuando las partículas de gas colisionan con las paredes, parte de la energía cinética se transfiere desde la pared a las partículas de gas, haciendo que la energía cinética de estas aumente. Y en consecuencia, produciendo el aumento en la temperatura del gas.

Problema 4 **(Puede requerir alguna guía extra, en clase)**

Considere un recipiente de nitrógeno a 20 ºC y 1 bar, y diga en qué condiciones experimentales debe estar un recipiente con oxígeno para que las velocidades cuadráticas medias sean iguales.

Rta: T = 334,8 K

El problema me da ciertas condiciones sobre un recipiente con Nitrógeno, y pide unas NUEVAS CONDICIONES para que (en el mismo recipiente, o sea, mismo volumen) las velocidades cuadráticas medias sean iguales.

Como las velocidades dependerán en gran medida de la masa (algo más pesado "rebota más lentamente", y algo más liviano más rapido) debe darse que si el nuevo compuesto es más liviano, se necesita menos temperatura para alcanzar la misma velocidad media (es más facil moverlo),
y si el compuesto es más pesado, se necesitará aumentar la temperatura (pues es más difícil moverlo).

$$E_c = \frac{1}{2} N_A \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle$$

$$R \cdot T = \frac{1}{3} N_A \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle$$

$T = 20°C = 293{,}15\,k$

$P = 1\ bar = 0{,}9869\ atm$

$$N_A \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle = 2\,E_c = 3 \cdot R \cdot T$$

$$M_r = \frac{m}{n}$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3RT}{N_A \cdot m} = \frac{2\,E_c}{N_A \cdot m}$$

N_A partículas por la masa de UNA partícula es la masa de UN MOL de partículas

$$\Rightarrow N_A \cdot m = M_r$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3RT}{M_r} = \frac{2\,E_c}{M_r}$$

Inicialmente había Nitrógeno

$$\boxed{R = 0{,}08206 \ \frac{\text{atm} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}}$$

$$\langle v_{N_2}^2 \rangle = \frac{3RT_{N_2}}{Mr_{N_2}}$$

$$\langle v_{O_2}^2 \rangle = \frac{3RT_{O_2}}{Mr_{O_2}}$$

Como quiero que $\langle v_{N_2}^2 \rangle = \langle v_{O_2}^2 \rangle$

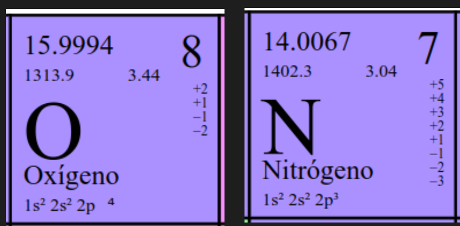
$$\Rightarrow \quad \frac{3RT_{N_2}}{Mr_{N_2}} = \frac{3RT_{O_2}}{Mr_{O_2}}$$

Busco

$$\frac{T_{N_2}}{Mr_{N_2}} = \frac{T_{O_2}}{Mr_{O_2}}$$

$$T_{O_2} = T_{N_2} \cdot \frac{Mr_{O_2}}{Mr_{N_2}}$$

$$T_{O_2} = 293{,}15 \text{ K} \cdot \frac{2 \cdot 15{,}9994 \ \frac{g}{mol}}{2 \cdot 14{,}0067 \ \frac{g}{mol}}$$



$$T_{O_2} = 293{,}15 \text{ K} \cdot \underbrace{1{,}1423}_{>1 \Rightarrow \text{Temp. crece}}$$

$$\boxed{T_{O_2} = 334{,}86 \text{ K} = 61{,}71 \, ^\circ C}$$

Problema 5 **(Puede requerir alguna guía extra, en clase)**

Se tienen 4 recipientes idénticos de 10 dm^3, conteniendo cada uno 1 mol de nitrógeno a 27 ºC. Se realizan los siguientes cambios:

a) En el primer recipiente el gas se comprime hasta un volumen de 1 dm^3 a *T* constante.

b) En el segundo recipiente se aumenta la temperatura del gas a 327 ºC a *V* constante.

c) En el tercer recipiente se introduce un mol más de nitrógeno a *T* y *V* constantes.

d) En el cuarto recipiente se agrega un mol de hidrógeno a *T* y *V* constantes.

Indicar cualitativamente qué efecto tiene cada uno de esos cambios sobre:

i) la energía cinética molecular media.
ii) la velocidad molecular media.
iii) la presión parcial de nitrógeno
iv) la presión total del sistema

Asumo condiciones de gases ideales

i) $E_c = \underbrace{\frac{3}{2} RT}_{(1)} = \underbrace{\frac{1}{2} N_A \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle}_{(2)}$ y $\underbrace{p \cdot V = n \cdot R \cdot T}_{(3)}$

a) $\boxed{10\ dm^3 \quad 27°C}$ $\downarrow V$

i) E_c no varía
ii) $\langle v^2 \rangle$ no varía
iii) p_{N_2} aumenta por (3)
iv) p aumenta por (3)

b) $\boxed{10\ dm^3 \quad 27°C}$ $\uparrow T$

i) E_c aumenta por (1)
ii) $\langle v^2 \rangle$ aumenta por (1) (2)
iii) p_{N_2} aumenta por (3)
iv) p aumenta por (3)

c) $\boxed{10\ dm^3 \quad 27°C}$ $+ N_2$

i) E_c no varía
ii) $\langle v^2 \rangle$ no varía
iii) p_{N_2} aumenta por (3)
iv) p aumenta por (3)

d) $\boxed{10\ dm^3 \quad 27°C}$

i) E_c no varía
ii) $\langle v^2 \rangle$ aumenta! pues H_2 es más liviano $\Rightarrow$ aumenta $\langle v^2 \rangle$
iii) p_{N_2} no varía
iv) p aumenta por (3)