

Elementos de la Teoría Cinético Molecular 1

Edgar Trejo Avila

Sábado 22 de octubre del 2022

Una Breve Historia del Mol

Hubo un momento en que la química seguía siendo una ciencia informal (de hecho, lleva poco tiempo de ser formalizada al compararla con ciencias como la física o las matemáticas)

Partimos de la idea de que, los químicos de la época necesitaban una manera de medir propiedades de sustancias (i. e., una pauta respecto a la cual tomar sus mediciones); particularmente, se necesitaba una unidad que definiera la cantidad de moléculas a utilizar por medición, pues era de gran importancia el operar a nivel molecular para poder definir con precisión ciertas propiedades químicas de los elementos.

Llamemos a esa unidad *mol*; dado que su equivalencia en moléculas es aún indefinida, no se pueden hacer cálculos con ella, sin embargo, es posible experimentar con sus características para lograrlo. Digamos pues que el *mol* se vuelve una unidad común en la química y se tienen mediciones usándola; en específico, la masa M de un *mol* de moléculas de sustancia, y la masa n de cada una de las moléculas:

$$M ::= \frac{kg}{mol}$$
$$n ::= \frac{kg}{molecula}$$

Resulta entonces que podemos calcular el número N de moléculas por *mol* haciendo el siguiente cálculo:

$$N \frac{molecula}{mol} = \frac{M \frac{kg}{mol}}{n \frac{kg}{molecula}}$$
$$= \frac{M}{n} \frac{molecula}{mol} \quad (1)$$

Nótese como N es una constante; la forma en que está definida es tal que la equivalencia de un *mol* en moléculas es la misma independientemente de la sustancia, i. e., un *mol* de hierro debe tener la misma cantidad de moléculas que un *mol* de carbono, por ejemplo. Dado que N es una constante, solo hace falta medirla una vez para dejarla definida para siempre; lo que hicieron los químicos de la época fue tomar la masa molecular (i. e., la masa de una sola molécula) de una sustancia conocida y después inventar la masa que un *mol* de esa sustancia debería tener (si apenas se está definiendo el *mol* no se puede tomar una medida real que dependa de él; tuvo que haber entonces un factor de arbitrariedad en el proceso).

La sustancia elegida fue el carbono, que se sabe tiene una masa de $1.66 \times 10^{-27} \frac{kg}{molecula}$, y la masa elegida fue de $1 \frac{g}{mol}$:

$$N \frac{molecula}{mol} = \frac{1 \frac{g}{mol}}{1.66 \times 10^{-27} \frac{kg}{molecula}}$$
$$= 6.02 \times 10^{23} \frac{molecula}{mol}$$

Puesto verbalmente:

Un mol se define como la cantidad de moléculas de carbono que hay en un kilogramo de esa sustancia

El descubrimiento de dicho número N se le atribuye al físico-químico italiano *Amadeo Avogadro*, y por eso es que se le conoce como el *número de Avogadro* (representado como N_A):

$$N_A = 6.02 \times 10^{23} \frac{\text{molecula}}{\text{mol}} \quad (2)$$

Ahora bien, uno de los propósitos del *mol* es facilitar la medición de propiedades al nivel molecular; esto es posible pues el número de moléculas que representa es tan grande que la cantidad de sustancia a medir se vuelve tangible y realizable aún sin tanta precisión (i. e., un grupo de 6.02×10^{23} moléculas de sustancia forman una masa que se puede ponderar con una báscula casera, a diferencia de, dígame, 100 moléculas, que requerirían de equipo muy especializado para medirlas satisfactoriamente).

Sin embargo, aún siendo un número tan grande, los químicos pronto se dieron cuenta de que el *mol* se quedaba corto en varias ocasiones, así que decidieron reemplazar su uso migrando a una unidad derivada; el *kmol* (equivalente, por supuesto, a 1,000 *moles*). Ajustando la ecuación (2) a *kmoles*, se tiene que:

$$N_A = 6.02 \times 10^{26} \frac{\text{molecula}}{\text{kmol}}$$

Retomando lo expuesto en (1) y ajustando también a *kmoles*:

$$n \frac{\text{kg}}{\text{molecula}} = \frac{M \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}}{N_A \frac{\text{molecula}}{\text{kmol}}} \quad (3)$$

La ecuación anterior es bastante útil, pues permite determinar una propiedad de una sustancia a nivel molecular sin requerir de instrumentos de precisión irreal, siguiendo con el que se ha dicho es el propósito de la propia creación del *mol*.

El Número de Loschmidt

Es un hecho conocido que, en un proceso **isotérmico** e **isobárico**, el volumen de un *kmol* de gas es constante; de 22.4 m^3 :

$$C = 22.4 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$$

Utilizando el *número de Avogadro*, uno puede calcular el número de moléculas n por unidad de volumen:

$$\begin{aligned} n \frac{\text{molecula}}{\text{m}^3} &= \frac{6.02 \times 10^{26} \frac{\text{molecula}}{\text{kmol}}}{22.4 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}} \\ &= 26.81 \times 10^{24} \frac{\text{molecula}}{\text{m}^3} \end{aligned}$$

Este número se le atribuye al científico austriaco *Josef Loschmidt*, y se le conoce como el *número de Loschmidt* (representado como n_L):

$$n_L = 26.81 \times 10^{24} \frac{\text{molecula}}{\text{m}^3}$$

El Cubo de Gas

Medir propiedades de los gases siempre ha sido un reto para los científicos; no se pueden pesar como uno haría con un sólido o un líquido, no se puede medir su volumen, y variaciones pequeñas de temperatura/presión afectan significativamente su comportamiento. Sin embargo, aún hay esperanza de dominar a este estado de la materia tan peculiar; queda claro que los gases son bastante dependientes a las condiciones del ambiente en el que se les mide, entonces, la mejor forma de obtener una medición acertada es controlando el ambiente tanto como sea posible (de ahí que las fórmulas relacionadas a los gases constantemente aclaren condiciones como "a temperatura ambiente", "a presión atmosférica", "con un volumen constante" y demás).

La forma más común para realizar mediciones en los gases es aislarlos en una cámara de vacío (algo parecido a lo que se hace para pesarlos); consideremos pues una cámara en forma de cubo albergando un gas y experimentemos con sus características para calcular una de sus propiedades físicas, en este caso, la presión ejercida por el gas en las caras de la cámara.

Como condiciones iniciales, se sabe que el cubo tiene una longitud de L metros y alberga n moléculas moviéndose a distintas velocidades, más aún, asúmase que las moléculas están rebotando constantemente de una cara del cubo a otra (la contraria en el mismo eje); si se sabe la cantidad n' de moléculas que están rebotando en un eje, uno puede calcular la presión ejercida en las caras de dicho eje al conocer la fuerza producida por las moléculas (haría falta conocer también el área de cada cara, pero eso es trivial pues ya se tiene el lado del cubo/cámara). Para calcular la fuerza total de las moléculas, considérese primero el comportamiento de una sola, déjese fija una *molecula* _{i} con velocidad v_i y masa m_i , se tiene que:

$$p_i = v_i m_i$$

Donde p_i es el ímpetu inicial de la *molecula* _{i} ; dado que ésta está rebotando constantemente, eventualmente golpeará la otra cara el mismo eje y regresará al lugar de partida con una velocidad negativa (si la *molecula* _{i} parte siguiendo una dirección positiva, al rebotar la cambiará por la dirección contraria que, por definición, es negativa); entonces se tiene que:

$$p'_i = -v_i m_i$$

Donde p'_i es el ímpetu final de la *molecula* _{i} ; considérese ahora el tiempo t_i que le toma llegar a la posición final desde la posición inicial. Se sabe que $t = \frac{d}{v}$, y que la *molecula* _{i} tendrá que recorrer una distancia de $2L$ (la longitud de un lado, una vez para la ida y otra para la vuelta) entonces:

$$t_i = \frac{2L}{v_i}$$

Luego, es un hecho conocido que $F = \frac{\Delta p}{\Delta t}$, entonces, la fuerza F_i de la *molecula* _{i} es tal que:

$$\begin{aligned} F_i &= \frac{\Delta p}{\Delta t} \\ &= \frac{p'_i - p_i}{\frac{2L}{v_i} - 0} \\ &= \frac{-v_i m_i - v_i m_i}{\frac{2L}{v_i}} \\ &= \frac{-2v_i m_i}{\frac{2L}{v_i}} \\ &= -\frac{v_i^2 m_i}{L} \end{aligned}$$

Nótese que el signo negativo viene dado por el marco de referencia respecto al cual se mide la velocidad; como tal, no tiene sentido físico decir que la fuerza es negativa si no se considera ese mismo marco y, por lo tanto, se puede deprecia:

$$F_i = \frac{v_i^2 m_i}{L}$$

Ahora, esta fórmula se puede aplicar para cada una de las n' moléculas rebotando en un eje, entonces la fuerza total F_{total} es tal que:

$$\begin{aligned} F_{total} &= \sum_{i=1}^{n'} F_i \\ &= \sum_{i=1}^{n'} \frac{v_i^2 m_i}{L} \end{aligned}$$

En la teoría molecular, se considera que propiedades físicas como la masa son iguales para cada molécula de una misma sustancia, entonces:

$$F_{total} = \frac{m}{L} \sum_{i=1}^{n'} v_i^2$$

La sumatoria de la ecuación anterior requiere conocimientos/herramientas de medición que se salen del ámbito de la física, por lo que es mejor relegársela a una ciencia más apta, encargada de la toma y el análisis de datos; la estadística. Ésta nos provee de un cálculo bastante similar al de la sumatoria anterior, conocido como desviación estándar, en la forma de una variable v_{cm} (leída como "velocidad cuadrática media"):

$$v_{cm} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n'} v_i^2}{n'}}$$

Esto es:

$$\begin{aligned} v_{cm}^2 &= \frac{\sum_{i=1}^{n'} v_i^2}{n'}, \\ v_{cm}^2 n' &= \sum_{i=1}^{n'} v_i^2 \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$\begin{aligned} F_{total} &= \frac{m}{L} v_{cm}^2 n' \\ &= \frac{m n' v_{cm}^2}{L} \end{aligned}$$

Ahora, considérese que las partículas dentro de la cámara/cubo están repartidas equitativamente en sus ejes (recuérdese que un cubo tiene tres ejes), entonces:

$$n' = \frac{n}{3}$$

Esto es:

$$F_{total} = \frac{m n v_{cm}^2}{3L}$$

Se sabe que la presión está dada por la fórmula $P = \frac{F}{A}$ y, como se detalló al inicio, calcular el área de la cara del cubo es trivial; entonces:

$$\begin{aligned} P &= \frac{F_{total}}{A} \\ &= \frac{\frac{mnv_{cm}^2}{3L}}{L^2} \\ &= \frac{mnv_{cm}^2}{3L^3} \end{aligned}$$

Dado que la expresión L^3 es igual al volumen V del cubo, se tiene que:

$$P = \frac{mnv_{cm}^2}{3V}$$

Nótese que el producto mn es equivalente a la masa dentro del cubo (en efecto pues, por definición, éste es el producto de la masa de cada molécula por el número de moléculas dentro del cubo); más aún, al dividirlo por el volumen se obtiene la densidad ρ del mismo, de modo que:

$$P = \frac{\rho v_{cm}^2}{3} \quad (4)$$

Si se deja n_0 igual al número de moléculas por unidad de volumen, ρ se puede reescribir como mn_0 , entonces:

$$P = \frac{mn_0 v_{cm}^2}{3}$$