

PRÀCTICA 6: TEORIA CINÈTICA DE GASOS PART I. VISCOSITAT D'UN GAS: ESTIMACIÓ DEL DIÀMETRE MOLECULAR

Objectius

- Mesurament de les viscositats de diversos gasos: nitrogen i diòxid de carboni.
- Estimar el diàmetre molecular de cadascun dels gasos emprats mitjançant la teoria cinètica de gasos.

Conceptes relacionats: teoria cinètica de gasos, recorregut lliure mitjà, propietats de transport, equació de Poiseuille, tècniques alternatives.

Actualització: 2023-2024

1. Introducció

1.1. Obtenció de la viscositat d'un gas

La viscositat d'un fluid (gas o líquid), en la seua definició més simple, ens dona la seua resistència a fluir. En particular, la viscositat d'un gas es determina, la majoria de les vegades, per la velocitat de transferència del moment del flux des de les làmines que es mouen més ràpides a les més lentes.

En aquesta pràctica, la velocitat de flux del gas (que és inversament proporcional a la seua viscositat) és obtinguda mesurant el temps de buidatge d'una xeringa a través d'un tub capil·lar sota una diferència de pressió constant.

Considerem un fluid sota un règim ideal laminar de plans paral·lels en la direcció X . La velocitat de flux varia linealment des de la làmina estacionària inferior a la làmina superior que es desplaça a la velocitat. La força F que compensa el moviment relatiu dels plans en capes és proporcional a l'àrea de contacte A entre capes adjacents de fluid i al gradient de velocitat de flux (dv_x/dz) en el fluid:

$$F = -\eta A \frac{dv_x}{dz} \quad (1)$$

La constant de proporcionalitat η , és la viscositat del fluid. F/A és la força (per unitat d'àrea) tangencial o esforç tallant que travessa el contorn d'una capa i

d'acord amb la segona llei de Newton és igual a la velocitat de canvi del moment de flux entre capes.

En els experiments realitzats suposem que el flux del gas és laminar a través del cilindre capil·lar, la qual cosa permet que la velocitat del flux del gas a través del tub pugui calcular-se usant l'equació de Poiseuille:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4 (p_1^2 - p_2^2)}{16 l \eta p} \quad (2)$$

on:

- dV/dt , és la velocitat de flux del volum.
- p_1 i p_2 , les pressions al principi i al final del capil·lar respectivament.
- r , el radi del tub capil·lar (= 0.075 mm).
- l , la longitud del tub capil·lar (= 98 mm).
- p , pressió a la qual es mesura el volum (p_1).

A partir de l'equació 2 podem calcular els valors absoluts de les viscositats dels gasos si coneixem les dimensions del capil·lar, mantenim el diferencial de la pressió constant i mesurem la velocitat de buidatge del capil·lar.

La pressió del gas en la xeringa és p_1 que és igual a la pressió atmosfèrica (aproximadament 101325 Pa) mentre que la pressió p_2 al final del capil·lar es determina a través de la lectura màxima del manòmetre digital adaptat a la trompa de buit utilitzada $p_b = -1000$ mbar ($p_2 = p_1 + p_b$).

1.2. Estimació del diàmetre molecular

Un tractament del flux de quantitat de moviment a través d'una superfície utilitzant la teoria cinètica per a gasos d'esferes rígides permet expressar la viscositat en termes de les propietats cinètiques de les molècules que constitueixen el gas:

$$\eta = \frac{5\pi}{32} \frac{M}{N_A} \rho \lambda \langle v \rangle \quad (3)$$

on M és la massa molecular, N_A el nombre d'Avogadro, ρ és la densitat del gas (partícules per unitat de volum), λ el recorregut lliure mitjà de les molècules del gas i $\langle v \rangle$ la seua velocitat de translació mitjana, propietats totes elles mesurades a la pressió i temperatura de l'experiment. Per a una distribució maxwelliana de les velocitats moleculars, la velocitat molecular mitjana és definida per l'expressió

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (4)$$

on T és la temperatura absoluta, R la constant dels gasos ($8.31451 \text{ J}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ mol}$); mentre que, si es tracta d'un gas pur, el recorregut lliure mitjà és:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2} \frac{RT}{PN_A} \quad (5)$$

on p és la pressió i d el diàmetre de l'esfera rígida. Si suposem que en les condicions de treball el gas es comporta com a ideal, i substituïm les equacions 4-5 en l'equació 3, obtenim una expressió que ens relaciona la viscositat del gas amb el diàmetre de l'esfera rígida, a partir de la qual és possible aïllar aquesta darrera magnitud, resultant:

$$d^2 = \frac{5}{16\sqrt{\pi}} \frac{(MRT)^{1/2}}{N_A \eta} \quad (6)$$

2. Procediment experimental

L'equip es munta tal com es mostra en la figura 1. Hi ha dos muntatges idèntics, cadascun amb el seu gas corresponent. Cal destacar que el pistó de parada està col·locat per a evitar la caiguda de l'èmbol.

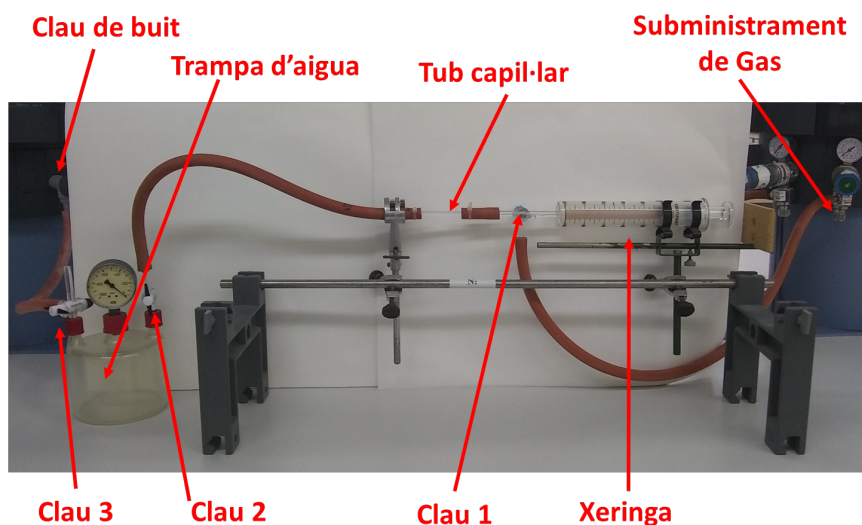


Figura 1: Muntatge experimental per al mesurament de la viscositat d'un gas

Confirmeu que el professor ha obert l'estació de gasos. Mitjançant la clau de tres vies (clau 1) es gira de manera que connecte la xeringa buida amb el circuit de gas i la resta de la línia quede aïllada.

Pas 1 (observeu Figura 2): Obriu lleugerament el manoreductor de la torre de serveis (en sentit horari) fins que marque una sobrepressió d'aproximadament 0.5-1 bar. Aleshores s'obri la clau de pas fins que l'èmbol de la xeringa es desplace fins a un volum determinat (vg. 60 mL).

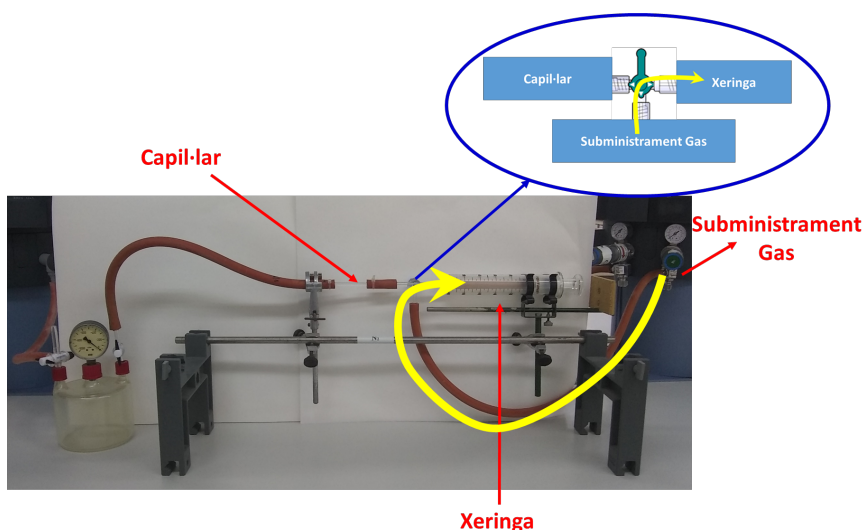


Figura 2: Primer pas en la determinació de la viscositat d'un gas. Conducció del gas des del subministrador fins a la xeringa.

Pas 2 (observeu la figura 3): La clau 2 es gira de manera que connecte la línia de flux amb la trampa d'aigua i la clau 3 connecta la trampa al circuit de buit i tancada a l'exterior. Espereu que el manòmetre indique una diferència de pressió aproximadament de -1000 mil·libars i gireu la clau 1 de tres vies de la xeringa connectant el gas a la línia de flux. En fer el buit, l'èmbol de la xeringa es desplaçarà i quan passe per un volum determinat, per exemple 50 mL, poseu en marxa el cronòmetre, el qual el parareu quan s'arribe al buidatge complet de la xeringa. Una vegada finalitzada l'operació de mesurament, gireu la clau 1 connectant de nou la xeringa a la bala de gas. Cal repetir el mesurament de la velocitat de flux del volum almenys 4 vegades.

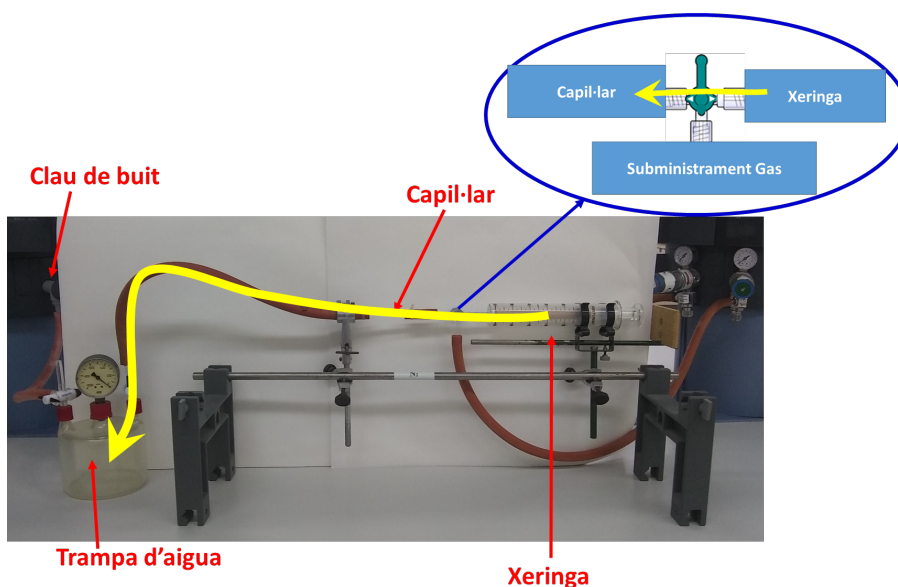


Figura 3: Segon pas en la determinació de la viscositat d'un gas. Conducció del gas des de la xeringa al parany de buit a través del capil·lar.

En finalitzar totes les mesures cal tancar la clau de buit i obrir la clau 3 a l'exterior. Canvieu de muntatge (lloc contigu de treball) per a mesurar el gas restant. Cal anotar tant la temperatura ambient del laboratori com la pressió atmosfèrica.

Observacions: En realitat la primera vegada que fem aquesta operació de buidatge serveix per a purgar la línia de flux eliminant l'aire de la conducció.

3. Resultats

3.1 Determinació de la viscositat dels gasos N_2 i CO_2

Calculeu mitjançant l'equació 2 la viscositat amb el seu error aleatori dels diferents gasos estudiats. Compareu els valors obtinguts amb els que apareixen en la bibliografia i calculeu l'error absolut. Expresseu la magnitud amb el seu error.

3.2 Determinació del diàmetre molecular dels gasos N_2 i CO_2

Obtingueu utilitzant l'equació 6 el diàmetre molecular dels gasos emprats. Compareu els valors obtinguts amb els quals apareixen en la bibliografia, incloent-hi la referència completa, i calculeu l'error absolut. Expresseu la magnitud amb el seu error i discutisca la validesa del model cinètic de gasos en els gasos que ha estudiat.

3.3 Determinació de la conductivitat tèrmica i del coeficient de difusió dels gasos N_2 i CO_2

A partir dels diàmetres moleculars obtinguts amb l'equació 6 calculeu la conductivitat tèrmica i el coeficient de difusió per a cadascun dels gasos emprats. Compareu els valors obtinguts amb els que apareixen en la bibliografia, incloent-hi la referència completa, i calculeu l'error absolut. Expresseu la magnitud amb el seu error i discutisca la validesa del model cinètic de gasos en els gasos estudiats i per què.

PART II. DETERMINACIÓ DE LA MASSA MOLECULAR D'UN GAS MITJANÇANT LA LLEI DELS GASOS NOBLES

Objectius

- Determinació de la massa molecular de dos gasos: nitrogen i diòxid de carboni.
- Comprovació de l'interval de validesa de la llei de gasos ideals en aquests dos gasos.

Conceptes relacionats: Gasos ideals i reals.
Equacions d'estat dels gasos.

1. Introducció

En primera aproximació, el comportament dels gasos pot ser descrit per l'equació d'estat dels gasos ideals, la qual relaciona la pressió (p), volum (V), temperatura (T) i quantitat de substància (n) d'un gas.

$$P\bar{V} = RT \quad (7)$$

$$\bar{V} = \frac{V}{n} \quad (8)$$

La quantitat de gas n s'expressa com el nombre de mols i és igual a m/M , on m és la massa del gas present i M és la massa d'un mol d'aquest gas. Així, si el volum ocupat per una massa coneguda de gas és mesurat a una pressió i temperatura donades, l'equació d'estat dels gasos ideals (7) es pot usar per a estimar la massa molecular del gas.

En determinades condicions l'equació anterior no descriu correctament el comportament dels gasos, i cal recórrer a equacions d'estat que tinguen en compte les interaccions entre les molècules que el componen. Dues de les equacions més utilitzades per a descriure el comportament dels gasos reals són l'equació del virial (9) i la de van der Waals (10),

$$\frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{\bar{V}} + \frac{C(T)}{\bar{V}^2} + \dots \quad (9)$$

$$\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2}\right)(\bar{V} - b) = RT \quad (10)$$

2. Procediment experimental

Hi ha dos muntatges com el mostrat en la figura 4, un connectat amb una bala de nitrogen i l'altre amb una bala de diòxid de carboni.

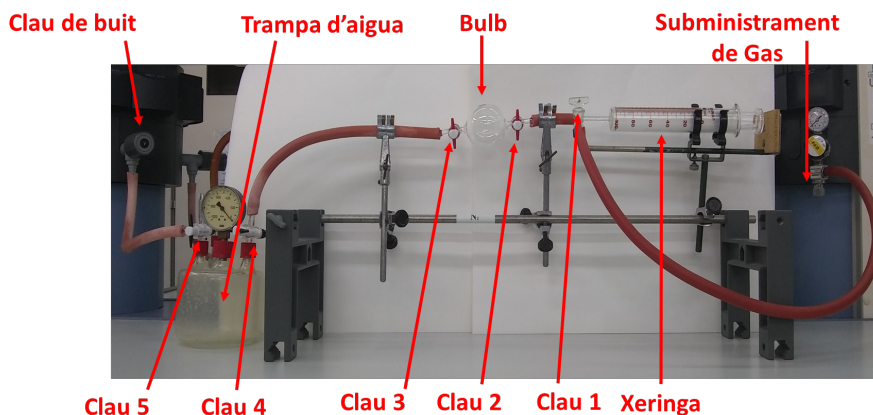


Figura 4: Muntatge experimental per al mesurament de la massa molecular d'un gas.

Pas 1 (observeu les figures 4 i 5): Per a calcular la massa del bulb de vidre s'ha de pesar buit. Per a fer-ho, es connecta la bomba de buit amb el rellotge de la torre de serveis central i s'obri la clau de buit de la torre de serveis lateral. La clau 4, de tres vies, s'ha de girar connectant la trampa d'aigua amb el circuit i la clau 5 haurà de connectar la trampa a la bomba de buit. Tenint la clau 2 tancada i la clau 3 oberta es fa el buit dins del bulb durant 1-2 minuts. A continuació es tanquen les claus 3 i 4. Es desconnecta el bulb de la línia de buit i es pesa netejant prèviament la superfície exterior del bulb abans de pesar. Una vegada determinada la massa del bulb buit, aquest es torna a connectar a la línia de buit.

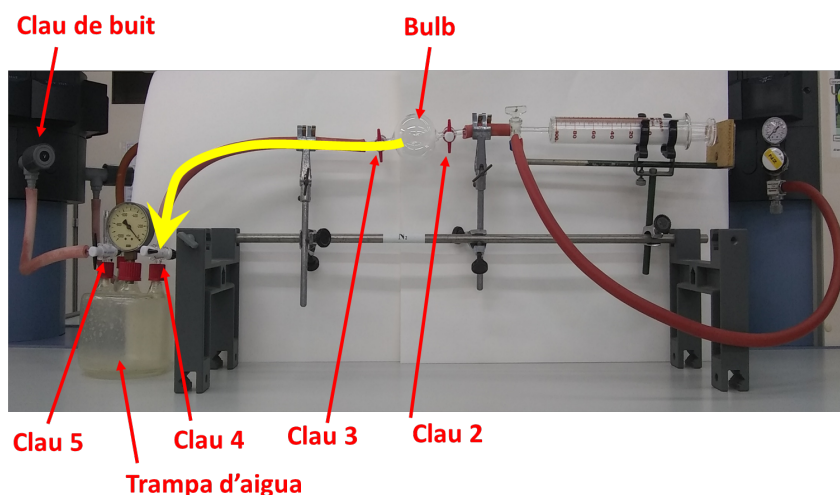


Figura 5: Primer pas en la determinació del pes molecular d'un gas. Procediment de buit en bulb.

Abans de procedir a l'ompliment del bulb amb el gas corresponent verifiquem que el professor ha connectat l'estació de gasos. Es fa el buit durant 1 minut més, comprovant que les claus 3 i 4 estiguen obertes i la clau 2 tancada (vegeu paràgraf anterior). Una vegada fet el buit, tanquem de nou les claus 3 i 4.

Pas 2 (observeu Figura 6): Poseu la clau 1 en la posició de connectar la xeringa amb el circuit de gas. Per a això s'obri primer el manoreductor situat a la torre de serveis (girant en el sentit de les agulles del rellotge) fins que marque una sobrepressió aprox. de 0.5-1 bars. Després s'obri la clau de pas omplint acuradament la xeringa de gas fins a 100 ml. Es procedeix a tancar la clau de pas. El bulb s'ompli girant la clau 1 de manera que connecte aquest amb la xeringa i obrint la clau 2.

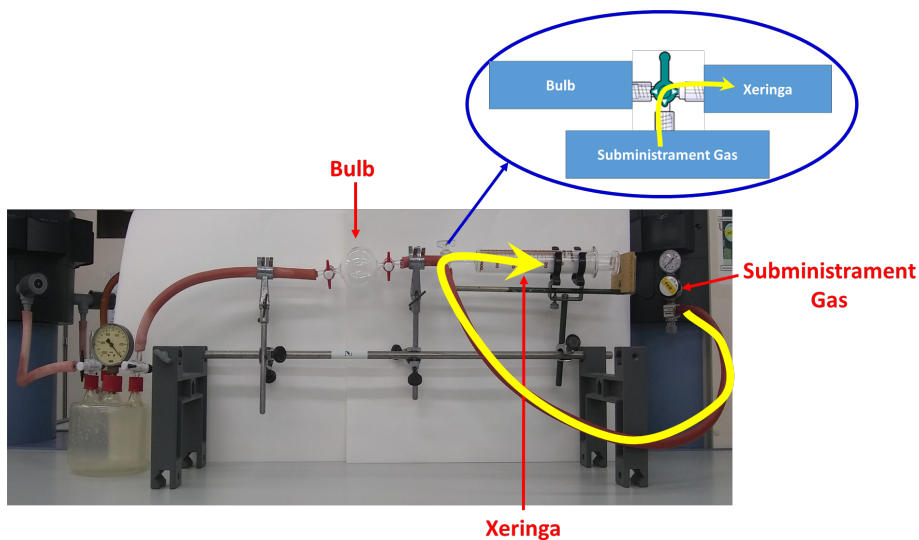


Figura 6: Segon pas en la determinació del pes molecular d'un gas. Conducció del gas des del subministrament a la xeringa.

Pas 3 (observeu la figura 7): Una vegada buidada la xeringa, es tanca la clau 2 ràpidament i finalment es desconnecta el bulb de la línia per a procedir a la seua pesada. Feu les pesades netejant prèviament la superfície externa del bulb abans de pesar.

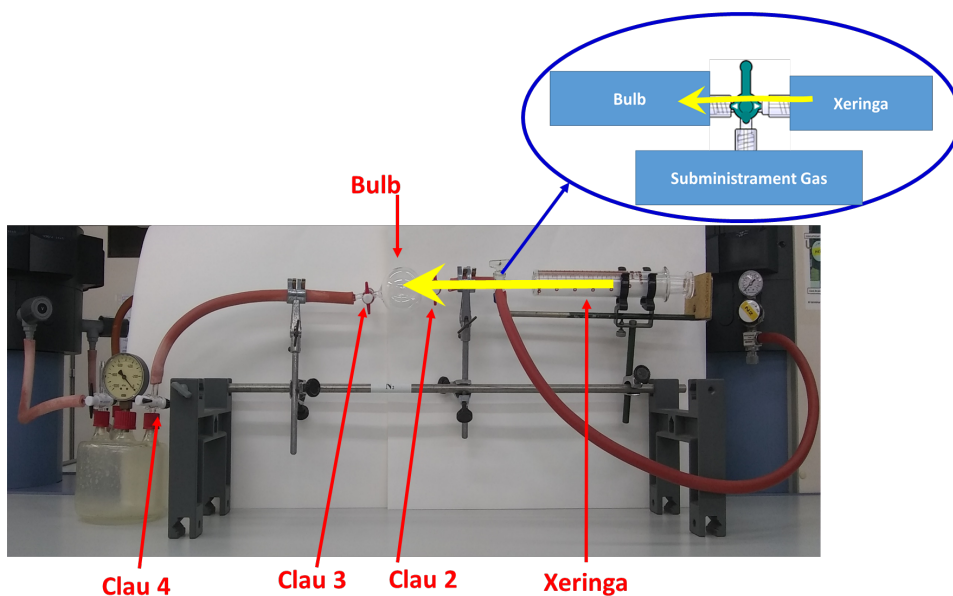


Figura 7: Tercer pas en la determinació del pes molecular d'un gas. Conducció del gas des de la xeringa al bulb (amb buit).

El bulb és reemplaçat i el procediment es repeteix tres vegades abans de mesurar el següent gas.

3. Resultats

3.1 Determinació de masses moleculars mitjançant l'equació d'estat dels gasos ideals

La massa del gas continguda en el bulb es determina a partir de la diferència entre la massa mitjana del bulb ple i buit.

A partir d'aquesta dada i del volum que ocupa a la pressió de treball es pot determinar la massa molecular del gas utilitzant l'equació (7). Compareu els resultats d'aquesta pràctica amb els valors obtinguts a partir de la taula de masses atòmiques i calculeu l'error absolut. Discussa les possibles fonts d'error.

Taula 1. Masses moleculars determinades fent ús de la llei de gasos ideals

GAS	Volum / mL	Massa buit /g	Massa ple /g	Massa gas /g	M /g.mol ⁻¹
N ₂					
mitjana					
CO ₂					
mitjana					

3.2 Determinació de masses moleculars mitjançant l'equació del virial

Comproveu l'exactitud proporcionada per l'equació dels gasos ideals (7) en les condicions de treball recalculant la massa molecular mitjançant l'equació del virial (9) truncada en el seu segon terme. El valor de B(T) pot obtenir-se a través de l'expansió: Els coeficients a_i (cm³/mol) per al nitrogen i diòxid de carboni són

$$B(\text{cm}^3/\text{mol}) = \sum_i a_i \left[\frac{298.15}{T(K)} - 1 \right]^{i-1} \quad (11)$$

Els coeficients a_i (cm³/mol) per al nitrogen i el diòxid de carboni es recullen a la Taula 2.

Taula 2. Coeficients a_i en cm³/mol, de l'expansió de B (T) per N₂ i CO₂.

Gas	a_1	a_2	a_3
N ₂	-4	-56	-12
CO ₂	-127	-288	-118

3.3 Determinació de masses moleculars mitjançant l'equació de van der Waals

Repetiu l'apartat anterior però ara utilitzant l'equació de van der Waals (10). Les constants d'aquesta equació per al nitrogen i diòxid de carboni es recullen a la Taula 3.

Taula 3. Constants de l'equació de van der Waals per N_2 i CO_2 .

Gas	a (bar L ² mol ⁻²)	b (L mol ⁻¹)
N_2	1.370	0.0387
CO_2	3.658	0.04286

4. Qüestions

4.1. Qüestions prèvies

1. Deduïu l'equació (6) a partir de la (3) utilitzant (4) i (5).
2. Cerqueu les expressions que ens relacionen la conductivitat tèrmica i el coeficient de difusió en gasos amb el diàmetre de l'esfera rígida.
3. Deduïu l'equació de Poiseuille per a la velocitat de flux d'un fluid a través d'un tub capil·lar de radi r .
4. L'equació de Poiseuille va ser deduïda per a un fluid incompressible. Es pot aplicar a gasos? Com es té aquest fet en compte? (Compareu l'equació que s'utilitza per a líquids i per a gasos).
5. Busqueu en la bibliografia els valors de les viscositats, diàmetres moleculars, conductivitats tèrmiques i coeficients de difusió dels gasos N_2 i CO_2 en les condicions més pròximes a les del laboratori. Presenteu en una taula els valors i la referència bibliogràfica.

4.2. Qüestions postlaboratori

1. Calculeu la velocitat translacional mitjana, $\langle v \rangle$, de les molècules de N_2 i de CO_2 , en les condicions de l'experiment.
2. Calculeu la freqüència de col·lisió, z , per a les molècules de N_2 i per a les de CO_2 , en les condicions de l'experiment.
3. Calculeu el recorregut lliure mitjà, λ , per a les molècules de N_2 i de CO_2 , en les condicions de l'experiment.
4. Considerant els diàmetres obtinguts en la pràctica i els paràmetres calculats λ discuteix la validesa del model cinètic de gasos per al N_2 i el CO_2 en les condicions estudiades.
5. Podem fer-nos una idea de l'interval de validesa de l'equació dels gasos ideals (7) a la temperatura de treball, calculant la pressió en la qual el segon terme de l'equació del virial (9) introdueix una correcció significativa, per exemple un 1%. Calculeu aquesta pressió per als dos gasos emprats en la pràctica i expliqueu els valors relatius en funció de la magnitud de les forces intermoleculars posades en joc en cadascun dels gasos.

Apèndix A. Material

- Suport base amb forma d'H.
- Suport de varetes, $l=759$ mm.
- Suport xeringa pel gas amb fre.
- Xeringa pel gas de 100 ml amb clau de tres vies.
- Tub capil·lar de vidre, $d=0.15$ mm, $l=98$ mm i baló de 100 mL.
- Trampa d'aigua.
- Trompa de buit o bomba.
- Cronòmetre digital, 1/100 s.
- Baròmetre.
- Termòmetre.
- Nitrogen a pressió.
- Diòxid de carboni a pressió.

Referències

- [1] Handbook of Chemistry and Physics. 77 edition CRC Press. 1996.
- [2] I.N. Levine. Fisicoquímica. McGraw-Hill, Madrid, 4 edition, 1996.
- [3] W.J. Moore, Química Física, URMO, Bilbao, 2ª ed. 1978.