

PRÁCTICA 6: TEORÍA CINÉTICA DE GASES: PARTE I VISCOSIDAD DE UN GAS: ESTIMACIÓN DEL DIÁMETRO MOLECULAR

Objetivos

- Medida de las viscosidades de dos gases: nitrógeno y dióxido de carbono.
- Estimar el diámetro molecular de cada uno de los gases empleados mediante la teoría cinética de gases.

Conceptos relacionados: Teoría Cinética de Gases, recorrido libre medio, propiedades de transporte, ecuación de Poiseuille, técnicas alternativas.

Revisado: 2023-2024

1. Introducción

1.1. Obtención de la viscosidad de un gas

La viscosidad de un fluido (gas o líquido), en su definición más simple, nos da su resistencia a fluir. En particular, la viscosidad de un gas se determina, la mayoría de las veces, por la velocidad de transferencia del momento del flujo desde las láminas que se mueven más rápidas a las más lentas.

En esta práctica, la velocidad de flujo del gas (que es inversamente proporcional a su viscosidad) será obtenida midiendo el tiempo de vaciado de una jeringa a través de un tubo capilar bajo una diferencia de presión constante.

Consideremos un fluido bajo un régimen ideal laminar, de planos paralelos en la dirección X . La velocidad de flujo varía linealmente desde la lámina estacionaria inferior a la lámina superior que se desplaza a la velocidad v_x . La fuerza F que compensa el movimiento relativo de los planos en capas es proporcional al área de contacto A entre capas adyacentes de fluido y al gradiente de velocidad de flujo en el fluido dv_x/dz

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

La constante de proporcionalidad, η , es la viscosidad del fluido. F/A representa la fuerza por unidad de área tangencial o esfuerzo cortante que atraviesa el contorno de una capa y a través de la segunda ley de Newton es igual a la velocidad de cambio del momento de flujo entre capas.

En los experimentos realizados suponemos que el flujo del gas es laminar a través del cilindro capilar lo cual permite que la velocidad del flujo del gas a través del tubo pueda calcularse usando la ecuación de *Poiseuille*:

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

donde:

- dV/dt , velocidad de flujo del volumen.
- p_1 y p_2 , presiones al principio y al final del capilar respectivamente.
- r , radio del tubo capilar (= 0.075 mm).
- l , longitud del tubo capilar (= 98 mm).
- p , presión a la cual se mide el volumen (p_1).

A partir de la ecuación 2 podemos calcular los valores absolutos de las viscosidades de los gases si conocemos las dimensiones del capilar, mantenemos el diferencial de la presión constante y medimos la velocidad de vaciado del capilar.

La presión del gas en la jeringa es p_1 , la presión atmosférica (aproximadamente 101325 Pa), mientras que la presión p_2 al final del capilar se determina a través de la lectura máxima del barómetro acoplado a la trompa de vacío usada $p_b = -1000$ mbar ($p_2 = p_1 + p_b$).

1.2. Estimación del Diámetro molecular

Un tratamiento del flujo de cantidad de movimiento a través de una superficie usando la teoría cinética para gases de esferas rígidas permite expresar la viscosidad en términos de las propiedades cinéticas de las moléculas que componen el gas:

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

donde M es la masa molecular, N_A el número de Avogadro, ρ es la densidad del gas (partículas por unidad de volumen), λ el recorrido libre medio de las moléculas del gas y $\langle v \rangle$ su velocidad traslacional media, propiedades todas ellas medidas a la presión y temperatura del experimento. Para una distribución maxwelliana de las velocidades moleculares, la velocidad molecular media viene dada por la expresión:

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

siendo T la temperatura, R la constante de los gases ($8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); mientras que si se trata de un gas puro el recorrido libre medio es:

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

donde p es la presión y d el diámetro de la esfera rígida. Si suponemos que en las condiciones de trabajo el gas se comporta como ideal, y sustituimos las ecuaciones 4-5 en la ecuación 3, obtenemos una expresión que nos relaciona la viscosidad del gas con el diámetro de la esfera rígida, a partir de la cual es posible despejar esta última magnitud, quedando:

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

2. Procedimiento Experimental

El equipo se monta tal y como se muestra en la Figura 1. Existen dos montajes idénticos, cada uno con su gas correspondiente. Cabe destacar que el pistón de parada está colocado para evitar la caída del embolo.

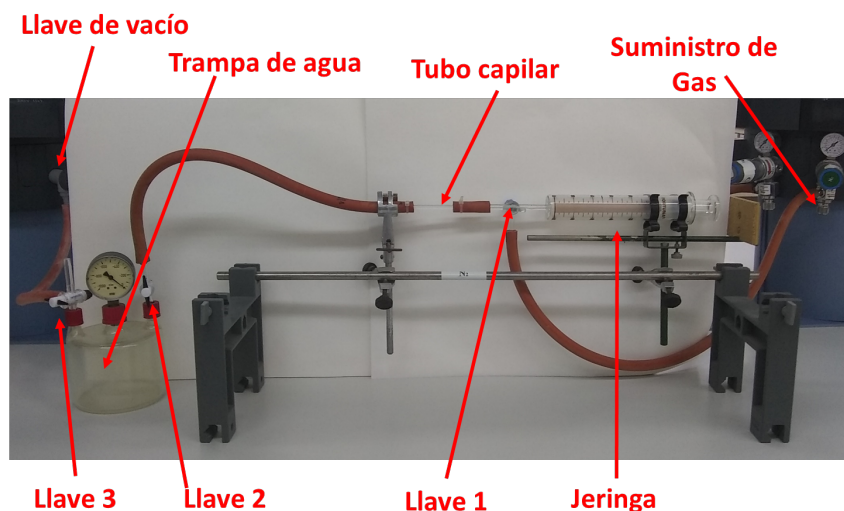


Figura 1: Montaje experimental para la medida de la viscosidad de un gas

Primero se ha de confirmar que el profesor ha conectado la estación de gases. La llave de tres vías (llave 1) se gira de forma que conecte la jeringa vacía con el circuito de gas y el resto de la línea quede aislada.

Paso 1 (observar Figura 2): Abrir ligeramente el manorreductor situado en la torre de servicios (en sentido horario) hasta que marque una sobrepresión de aproximadamente 0.5-1 bares. Se abre entonces la llave de paso hasta que el émbolo de la jeringa se desplace hasta un volumen determinado (vg. 60 mL).

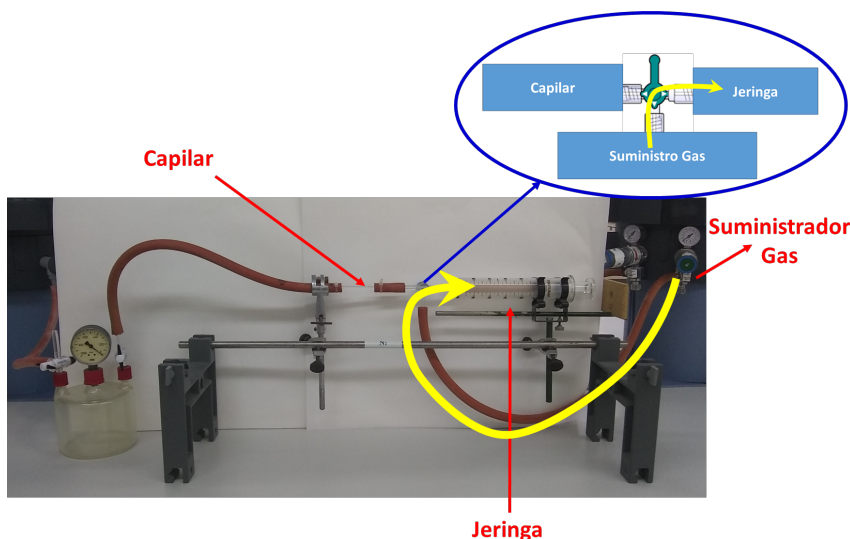


Figura 2: Primer paso en la determinación de la viscosidad de un gas. Conducción del gas desde el suministrador hasta la jeringa.

Paso 2 (observar Figura 3): La llave 2 se gira de forma que conecte la línea de flujo con la trampa de agua y la llave 3 conectando esta última al circuito de vacío y cerrada al exterior. Esperar a que el manómetro indique una diferencia de presión de aproximadamente -1000 mbar y girar la llave 1 de tres vías de la jeringa conectando el gas a la línea de flujo. Al hacer vacío el embolo de la jeringa se desplazará, cuando pase por un volumen determinado (vg 50 mL) poner en marcha el cronómetro que pararemos al llegar al completo vaciado del gas dentro de la jeringa. Una vez concluida la medida, giramos la llave 1 conectando de nuevo la jeringa al circuito de gas. Repetir la medida del tiempo de vaciado al menos cuatro veces.

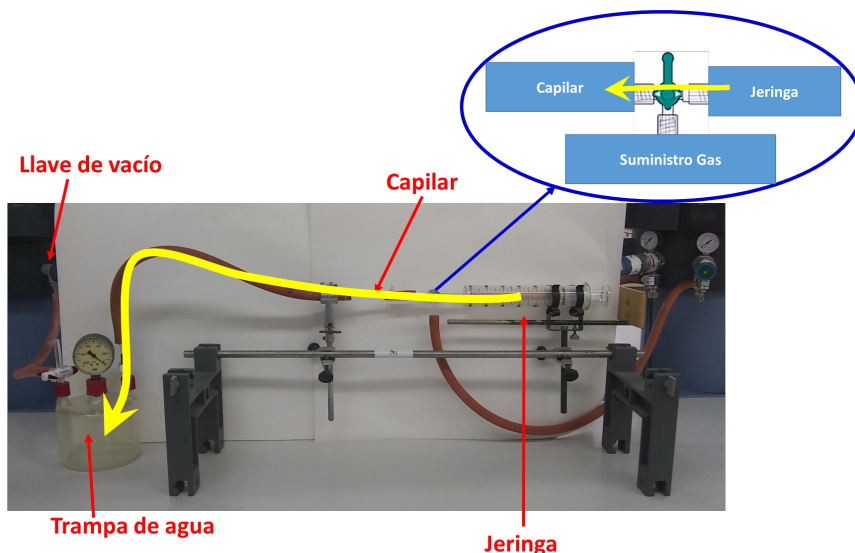


Figura 3: Segundo paso en la determinación de la viscosidad de un gas. Conducción del gas desde la jeringa a la trampa de vacío a través del capilar.

Al finalizar todas las medidas se cierra la llave de vacío y se abre la llave 3 al exterior. Cambiar de montaje (puesto contiguo de trabajo) para medir el gas restante. Se anotan la temperatura ambiente del laboratorio y la presión atmosférica.

Observaciones: Generalmente la primera medida puede irse de las restantes bien por falta de familiaridad con el manejo del equipo o bien por contaminación con aire dentro del mismo.

3. Resultados

3.1 Determinación de la viscosidad de los gases N_2 y CO_2

Calcular mediante la ecuación 2 la viscosidad con su error aleatorio de los distintos gases estudiados. Comparar los valores obtenidos con los que aparecen en la bibliografía y calcular el error absoluto. Exprese la magnitud con su error.

3.2 Determinación del diámetro molecular de los gases N_2 y CO_2

Obtener el diámetro molecular de los gases empleados con la ecuación 6. Comparar los valores obtenidos con los que aparecen en la bibliografía, incluyendo la referencia completa, y calcule el error absoluto. Exprese la magnitud con su error y discuta la validez del modelo cinético de gases en los gases que ha estudiados y por qué.

3.3 Determinación de la conductividad térmica y del coeficiente de difusión de los gases N_2 y CO_2

A partir de los diámetros moleculares obtenidos con la ecuación 6 calcular la conductividad térmica y el coeficiente de difusión para cada uno de los gases empleados. Comparar los valores obtenidos con los que aparecen en la bibliografía, incluyendo la referencia completa, y calcule el error absoluto. Exprese la magnitud con su error y discuta la validez del modelo cinético de gases en los gases estudiados y por qué.

PARTE II DETERMINACIÓN DE LA MASA MOLECULAR USANDO LA LEY DE LOS GASES IDEALES

Objetivos.

- Determinación de la masa molecular de dos gases: nitrógeno y dióxido de carbono.
- Comprobación del rango de validez de la ley de gases ideales para estos dos casos.

Conceptos relacionados: Gases ideales y reales. Ecuaciones de estado.

1. Introducción

En primera aproximación, el comportamiento de los gases puede ser descrito por la ecuación de estado de los gases ideales, la cual relaciona la presión (p), volumen (V), temperatura (T) y cantidad de sustancia (n) de un gas.

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

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

La cantidad de gas n , se expresa como el número de moles y es igual a m/M , donde m es la masa del gas presente y M es la masa de un mol de gas. Así, si el volumen ocupado por una masa conocida de gas es medido a una presión y temperatura dadas, la ecuación de los gases ideales (7), puede usarse para estimar la masa molecular del gas.

En determinadas condiciones la ecuación anterior no describe correctamente el comportamiento de los gases, siendo necesario recurrir a ecuaciones de estado que tengan en cuenta las interacciones entre las moléculas que lo componen. Dos de las ecuaciones más utilizadas para describir el comportamiento de los gases reales son la ecuación del virial (9) y 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. Procedimiento Experimental

Existen dos montajes como el mostrado en la figura 4, uno conectado a una bala de nitrógeno y el otro a una bala de dióxido de carbono.

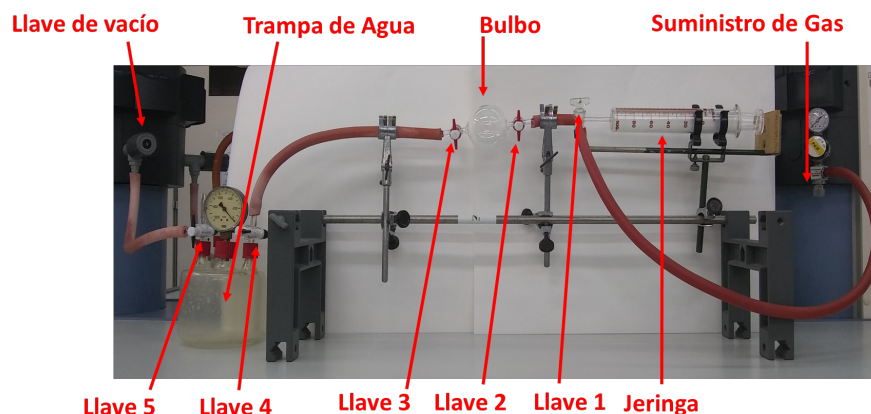


Figura 4: Montaje experimental para la medida de la masa molecular de un gas.

Paso 1 (observar Figuras 4 y 5): Para calcular la masa del bulbo de vidrio se ha de pesar vacío. Para ello se conecta la bomba de vacío con el reloj-interruptor situado en la torre de servicios central y se abre la llave de vacío situada en la torre de servicios lateral. La llave 4, de tres vías, ha de girarse de forma que conecte el circuito a la trampa de agua y la llave 5 ha de conectar la trampa a la bomba. Teniendo la llave 2 cerrada y la llave 3 abierta el bulbo es evacuado por bombeo durante un periodo de 1 a 2 minutos. A continuación, se cierran las llaves 3 y 4. Se desconecta el bulbo de la línea de vacío y se pesa limpiando previamente la superficie exterior del bulbo antes de pesar. Una vez determinada la masa del bulbo vacío, éste se vuelve a conectar a la línea de vacío.

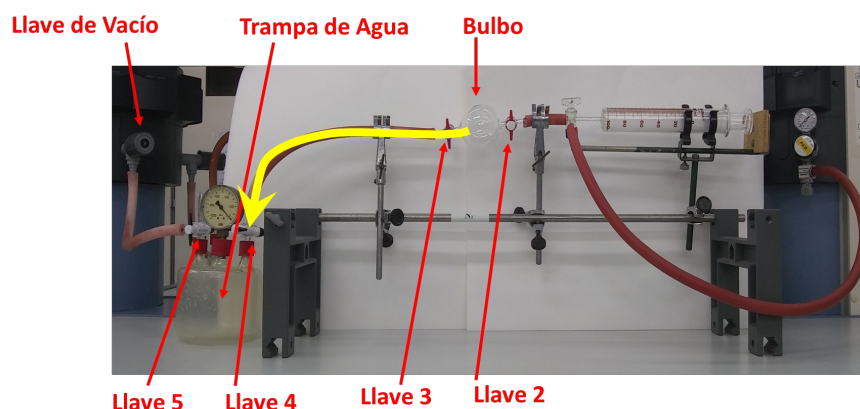


Figura 5: Primer paso en la determinación del peso molecular de un gas. Procedimiento de vacío en bulbo.

Antes de proceder al llenado del bulbo con el gas correspondiente verificar que el profesor ha conectado la estación de gases. Se hace el vacío durante 1 minuto

más, comprobando que las llaves 3 y 4 estén abiertas y la llave 2 cerrada (ver párrafo anterior). Una vez hecho el vacío, cerramos de nuevo las llaves 3 y 4.

Paso 2 (observar Figura 6): Poner la llave 1 en la posición de conectar la jeringa con el circuito de gas. Para ello se abre primero el manorreductor situado en la torre de servicios (girando en el sentido de las agujas del reloj) hasta que marque una sobrepresión aprox. de 0.5-1 bares. Después se abre la llave de paso llenando cuidadosamente la jeringa de gas hasta 100 mL. Se procede a cerrar la llave de paso. El bulbo se llena girando la llave 1 de forma que conecte éste con la jeringa y abriendo la llave 2.

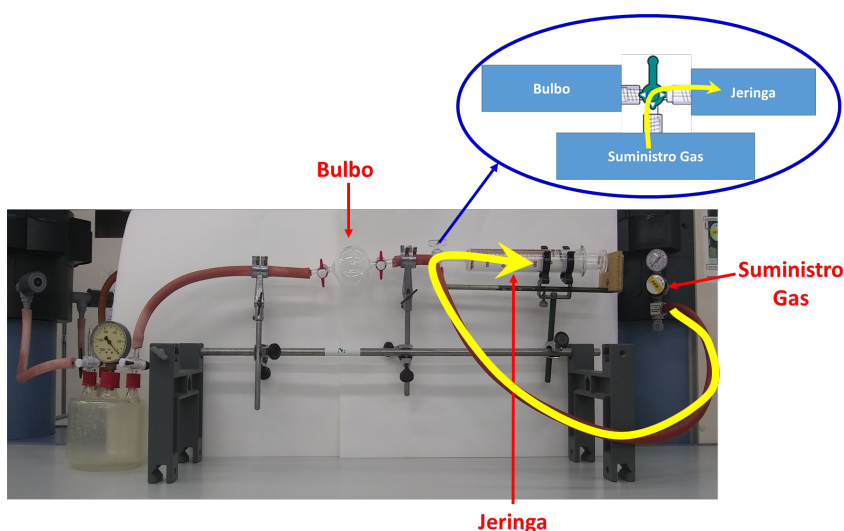


Figura 6: Segundo paso en la determinación del peso molecular de un gas. Conducción del gas desde el suministro a la jeringa.

Paso 3 (observar Figura 7): Una vez vaciada la jeringa, se cierra la llave 2 rápidamente, se cierra la llave 4 para eliminar el vacío y finalmente se desconecta el bulbo de la línea para proceder a su pesada. Realizar la pesada limpiando previamente la superficie externa del bulbo antes de pesar.

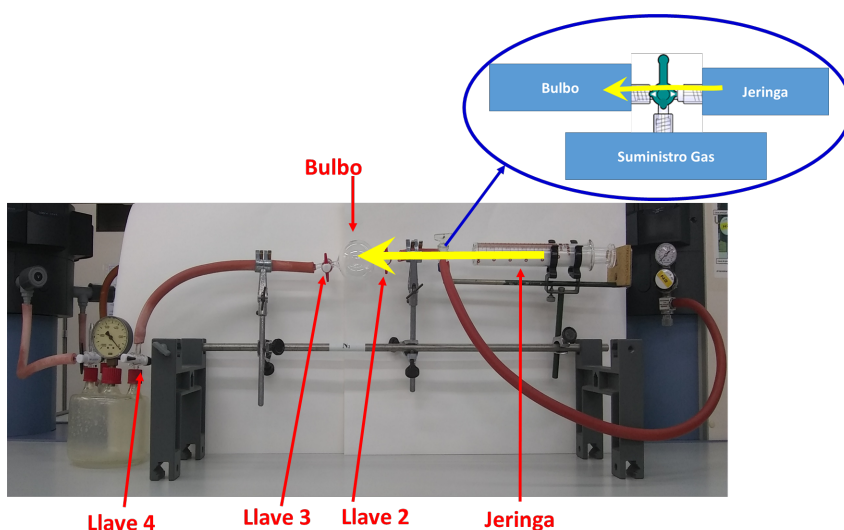


Figura 7: Tercer paso en la determinación del peso molecular de un gas. Conducción del gas desde la jeringa al bulbo (con vacío).

El bulbo es reemplazado y el procedimiento se repite tres veces antes de medir el siguiente gas.

3. Resultados

3.1 Determinación de masas moleculares mediante la ecuación de estado de los gases ideales

La masa del gas contenida en el bulbo se determina a partir de la diferencia entre la masa media del bulbo lleno y vacío.

A partir de este dato y del volumen que ocupa a la presión de trabajo determinar la masa molecular del gas con su error aleatorio utilizando la ecuación 7. Comparar los resultados obtenidos con los valores de las tablas de masas atómicas y calcular el error absoluto. Discuta las posibles fuentes de error.

Tabla 1. Masas moleculares determinadas usando la ley de los gases ideales.

GAS	V/mL	Masa vacío/g	Masa lleno/g	Masa gas/g	M/g.mol ⁻¹
N ₂					
Media					
CO ₂					
Media					

3.2 Determinación de masas moleculares mediante la ecuación del virial

Comprobar la exactitud proporcionada por la ecuación de los gases ideales (7) en las condiciones de trabajo, recalculando para ello la masa molecular mediante la ecuación del virial (9) truncada en su segundo término. El valor de B(T) puede obtenerse a través de la expansión:

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

Los coeficientes a_i para nitrógeno y dióxido de carbono se recogen en la tabla 2.

Tabla 2. Coeficientes a_i en cm³/mol, de la expansión de B(T) para N₂ y CO₂.

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

3.3 Determinación de masas moleculares mediante la ecuación de van der Waals

Repetir el apartado anterior, pero utilizando la ecuación de van der Waals (10). Las constantes de esta ecuación para el nitrógeno y dióxido de carbono se recogen en la tabla 3

Tabla 3. Constantes de la ecuación de van der Waals para N_2 y 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. Cuestiones

4.1. Cuestiones previas

- 1- Deduzca la ecuación (6) a partir de la (3) utilizando (4) y (5).
- 2- Busque las expresiones que nos relaciona la conductividad térmica y el coeficiente de difusión en gases con el diámetro de la esfera rígida.
- 3- Deduzca la ecuación de Poiseuille para la velocidad de flujo de un fluido a través de un tubo capilar de radio r .
- 4- La ecuación de Poiseuille fue deducida para un fluido incompresible ¿Se puede aplicar a gases? ¿Cómo se tiene este hecho en cuenta? (compara la ecuación que se utiliza para líquidos y para gases).
- 5- Busque en la bibliografía los valores de las viscosidades, diámetros moleculares, conductividades térmicas y coeficientes de difusión de los gases N_2 y CO_2 en las condiciones más próximas a las del laboratorio. Presente en una tabla los valores y la referencia bibliográfica.

4.2. Cuestiones post-laboratorio

- 1- Calcule la velocidad traslacional media, $\langle v \rangle$, de las moléculas de N_2 y de las de CO_2 , en las condiciones del experimento.
- 2- Calcule la frecuencia de colisión, z , para las moléculas de N_2 y para las de CO_2 , en las condiciones del experimento.
- 3- Calcule el recorrido libre medio, λ , para las moléculas de N_2 y de CO_2 , en las condiciones del experimento.
- 4- Considerando los diámetros obtenidos en la práctica y los parámetros calculados λ discuta la validez del modelo cinético de gases para el N_2 y el CO_2 en las condiciones estudiadas.
- 5- Podemos hacernos una idea del intervalo de validez de la ecuación de los gases ideales (7) a la temperatura de trabajo, calculando la presión a la cual el segundo término de la ecuación del virial (9) introduce una corrección significativa, por ejemplo, un 1% con respecto al valor del cociente PV/RT del gas ideal. Calcule esta presión para los dos gases empleados en esta práctica y explique los valores relativos en función de la magnitud de las fuerzas intermoleculares puestas en juego en cada uno de los gases.

Apéndice A. Material

- Soporte base con forma de H.
- Soporte de varillas, $l=759$ mm.
- Soporte jeringa para el gas con freno.
- Jeringa para el gas de 100ml con llave de tres vías.
- Tubo capilar de vidrio, $d=0.15$ mm, $l=98$ mm y balón de 100mL
- Trampa de agua.
- Trompa e vacío o bomba.
- Cronómetro digital , 1/100 s.
- Barómetro.
- Termómetro.
- Nitrógeno a presión.
- Dióxido de carbono a presión.

Referencias

- [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.