PROBLEMAS TEORIA CINETICA DE GASES

Ejemplo 1.2 Cálculo de la presión ejercida por una columna de líquido

Deducir una ecuación para la presión ejercida sobre la base de una columna de un líquido de densidad ρ y de altura h apoyada en la superficie de la Tierra.

Método Como en el Ejemplo 1.1, $p = F/A$ y $F = mg$, por lo que necesitamos conocer la masa de la columna de líquido. La masa de la columna se obtendrá multiplicando su densidad ρ por su volumen V. Por tanto, como primer paso deberemos calcular el volumen de una columna cilíndrica de líquido.

Respuesta Supongamos que la columna tiene una sección de área A; entonces su volumen será Ah y su masa $m = \rho Ah$. La fuerza que la columna de esta masa ejerce sobre la base es
La presión en la base de la columna es, pues

$$p = \frac{F}{A} = \frac{\rho Ahg}{A} = \rho gh$$

Comentario Nótese que la presión es independiente de la forma y del área de la sección de la columna. Aunque la masa de la columna se incrementa con el área, puesto que se trata de la misma área sobre la que actúa la fuerza, ambas se compensan.

Autoevaluación 1.2 Deducir una expresión para la presión ejercida sobre la base de una columna de líquido de longitud l mantenida a un ángulo θ de la vertical (1).

[$p = \rho gl \cos \theta$]

Ejemplo 1.3 Aplicación de la ecuación del gas ideal

En un proceso industrial, se calienta nitrógeno a volumen constante en un reactor a 500 K. Si el gas se ha introducido en el reactor a una presión de 100 atm y a una temperatura de 300 K, ¿cuál será la presión ejercida por el gas a la nueva temperatura de trabajo si éste se comporta como un gas ideal?

Método Los datos conocidos y desconocidos se resumen en (2). Cabe esperar que la presión sea superior atendiendo al incremento de temperatura. Además, puesto que la presión es proporcional a la temperatura, podemos anticipar que la presión vendrá incrementada en un factor T_2/T_1, donde T_1 es la temperatura inicial y T_2 es la temperatura final. Para seguir un cierto formalismo, debemos indicar que cuando un problema incluye un cambio de condiciones de una cantidad constante de gas se puede utilizar la ecuación de los gases ideales desarrollada de la forma siguiente. Primero, escribamos la Ecuación 12 para las condiciones iniciales y finales:

$$\frac{p_1V_1}{T_1} = nR \qquad \frac{p_2V_2}{T_2} = nR$$

Puesto que n (en este problema) y R son constantes, se puede agrupar,

$$\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2}$$

Cualquier magnitud constante (volumen en este Ejemplo) se simplifica y los datos pueden sustituirse en la expresión resultante.

	n	p	V	T
Inicial	Igual	100	Igual	300
Final	Igual	?	Igual	500

2

Respuesta Cancelando los volúmenes (puesto que $V_1 = V_2$) en ambos lados de la ecuación resulta

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

que se puede reordenar según

$$p_2 = \frac{T_1}{T_1} \times p_1$$

Sustituyendo los datos se obtiene:

$$p_2 = \frac{500\ \text{K}}{300\ \text{K}} \times (100\ \text{atm}) = 167\ \text{atm}$$

Comentario Experimentalmente se observa que la presión es realmente 183 atm en estas condiciones, por lo que la suposición de que el gas es ideal introduce un 10 % de error. La expresión $p_1V_1 / T_1 = p_2V_2 / T_2$ se denomina comúnmente *ley combinada de los gases.*

Autoevaluación 1.3 ¿Qué temperatura se alcanzará en la misma muestra a una presión de 300 atm?

[900 K]

Ejemplo 1.4 Uso de la ley de Dalton

Un recipiente con un volumen de 10.0 L contiene 1.00 mol de N_2 y 3.00 moles de H_2 a 298 K. ¿Cuál es la presión total en atmósferas si cada componente se comporta como un gas ideal?

Método De las Ecs. 13 y 14 se deduce que la presión total cuando dos gases A y B ocupan un recipiente es

$$p = p_A + p_B = (n_A + n_B)\,\frac{RT}{V}$$

Para obtener la respuesta en atmósferas tomar $R = 8.206 \times 10^{-2}$ L atm K^{-1} mol^{-1}.

Respuesta En las condiciones reseñadas,

$$p = (1.00\ \text{mol} + 3.00\ \text{mol}) \times \frac{(8.206 \times 10^{-2}\ \text{L atm K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) \times (298\ \text{K})}{10.0\ \text{L}}$$

$$= 9.78\ \text{atm}$$

Autoevaluación 1.4 Calcular la presión total que existirá cuando se añadan 1.00 mol de N_2 y 2.00 moles de O_2 al mismo recipiente (que ya contiene nitrógeno y oxígeno) a 298 K.

[17.1 atm]

Ejemplo 1.5 Cálculo de presiones parciales

La composición en tanto por ciento en masa de un aire seco al nivel del mar es, aproximadamente N_2 : 75.5; O_2 : 23.2; Ar : 1.3. ¿Cuál es la presión parcial de cada componente si la presión total es 1.00 atm?

Método Cabe esperar que las especies cuya fracción molar es elevada ejerzan comparativamente una presión parcial elevada. La Ec. 17 define las presiones parciales. Para utilizar dicha ecuación, necesitamos conocer las fracciones molares de los componentes. Para calcular las fracciones molares, definidas en la Ec. 15, usaremos el hecho de que la cantidad de moléculas J de masa molecular M_J en una muestra de masa m_J viene dada por $n_J = m_J / M_J$. Las fracciones molares son independientes de la masa total de la muestra, por lo que podemos considerar que es 100 g (lo que permite una conversión a porcentaje en masa muy sencilla).

Respuesta La cantidad de cada tipo de molécula presente en 100 g de aire es:

$$n(N_2) = \frac{(100\ \text{g}) \times 0.755}{28.02\ \text{g mol}^{-1}} = 2.69\ \text{mol}$$

$$n(O_2) = \frac{(100\ \text{g}) \times 0.232}{32.00\ \text{g mol}^{-1}} = 0.725\ \text{mol}$$

$$n(\text{Ar}) = \frac{(100\ \text{g}) \times 0.013}{39.95\ \text{g mol}^{-1}} = 0.033\ \text{mol}$$

Puesto que en conjunto $n = 3.45$ moles, las fracciones molares y las presiones parciales (obtenidas multiplicando la fracción molar por la presión total, 1 atm) son las siguientes:

	N_2	O_2	Ar
Fracción molar:	0.780	0.210	0.0096
Presión parcial/atm:	0.780	0.210	0.0096

Comentario No se ha tenido que considerar que los gases son ideales: las presiones parciales se definen por $p_J = x_J p$ para cualquier gas.

Autoevaluación 1.5 Si se tiene en cuenta el dióxido de carbono, los porcentajes en masa son 75.52 (N_2), 23.15 (O_2), 1.28 (Ar) y 0.046 (CO_2). ¿Cuál es el valor de las diferentes presiones parciales si la presión total es 0.900 atm?

[0.703, 0.189, 0.0084, 0.00027 atm]

Ejemplo 1.6 Cálculo de la velocidad media de las moléculas de un gas

¿Cuál es la velocidad media $\bar{c}$ de las moléculas de N_2 en el aire a 25°C?

Método Se nos pregunta cómo calcular la velocidad media, no la velocidad cuadrática media. El valor medio de la velocidad se calcula sumando el conjunto de productos obtenido al multiplicar cada velocidad por la fracción de moléculas que tienen dicha velocidad. Si la velocidad puede tomar cualquier valor del intervalo analizado (función continua), entonces la suma se sustituye por una integral. Empleando esta metodología en nuestro problema, la velocidad media $\bar{c}$ se obtiene resolviendo la integral

$$\bar{c} = \int_0^\infty v f(v)\, dv$$

donde $vf(v)$ es el producto de la velocidad por la fracción de moléculas que tienen una velocidad entre v y $v + dv$, $f(v)$, calculable mediante la Ec. 22.

Respuesta La integral requerida es:

$$\bar{c} = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2}\int_0^\infty v^3 e^{-Mv^2/2RT} dv$$

$$= 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} \times \tfrac{1}{2}\left(\frac{2RT}{M}\right)^2 = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2}$$

Sustituyendo los datos del problema tenemos

$$\bar{c} = \left(\frac{8 \times (8.3145\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}) \times (298\ \mathrm{K})}{\pi \times (28.02 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg\ mol^{-1}})}\right)^{1/2} = 475\ \mathrm{m\ s^{-1}}$$

Para evaluar la integral hemos utilizado la siguiente solución extraída de las tablas de integrales (o *software*),

$$\int_0^\infty x^3 e^{-ax^2}\, dx = \frac{1}{2a^2}$$

Autoevaluación 1.6 Calcular por integración la velocidad cuadrática media de las moléculas. Emplear la integral

$$\int_0^\infty x^4 e^{-ax^4}\, dx = \tfrac{3}{8}\left(\frac{\pi}{a^5}\right)^{1/2}$$

[$c = (3RT/M)^{1/2}$, 515 m s^{-1}]

Ejemplo 24.1 Deducción de la dependencia temporal de la presión en el interior de un horno de efusión

Derivar una expresión que muestre cómo varia con el tiempo la presión de un gas en el interior de un horno de efusión (una cámara caliente con un pequeño orificio en una pared), si en el horno no se reemplaza el gas que escapa.

Método La velocidad de efusión es proporcional a la presión del gas en el recipiente de manera que, si el gas va saliendo, la presión y la velocidad de efusión disminuyen. Para deducir la expresión explícita, encontrar la ecuación diferencial que relaciona dp/dt con p e integrarla. La velocidad de efusión, dada por la Ec. 5, es el número de moléculas que abandonan el recipiente en un intervalo dado dividido por la duración del intervalo. La primera etapa consiste en relacionar la velocidad de cambio de la presión con la velocidad de cambio del número de moléculas, utilizando la ecuación para un gas ideal en la forma $pV = NkT$.

Respuesta La velocidad de variación de la presión de un gas en un recipiente, a presión y temperatura constantes, está relacionada con la velocidad de variación del número de moléculas presentes mediante:

La velocidad de variación del número de moléculas es igual a la frecuencia de colisión con el orificio que, a su vez, es igual al flujo de colisión por el área del orificio:

$$\frac{dN}{dt} = -Z_W A_0 = -\frac{pA_0}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

La sustitución de esta expresión en la anterior conduce a

$$\frac{dp}{dt} = -\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}\frac{pA_0}{V}$$

Esta expresión se integra dando

$$p = p_0 e^{-t/\tau} \qquad \tau = \left(\frac{2\pi m}{kT}\right)^{1/2}\frac{V}{A_0}$$

Comentario La presión cae a cero exponencialmente; la disminución es más rápida cuanto más alta es la temperatura, mayor es el orificio y menor es la masa de las moléculas.

Autoevaluación 24.1 Demostrar que $t_{1/2}$, el tiempo necesario para que la presión disminuya a la mitad de su valor inicial, es independiente de la presión inicial.

[$t_{1/2} = \tau \ln 2$]

Ejemplo 24.2 Cálculo de la presión de vapor a partir de pérdidas de masa

Se introduce cesio (p.f. 29°C, p.e. 686°C) en un recipiente y se calienta a 500°C. Cuando se abre durante 100 s un orificio de diámetro 0.50 mm, se mide una pérdida de masa de 385 mg. Calcular la presión de vapor del cesio líquido a 500°C.

Método A pesar de la efusión de los átomos, la presión de vapor es constante en el recipiente ya que el líquido metálico caliente reemplaza al vapor. Por tanto, la velocidad de efusión es constante y viene dada por la Ec. 5. Para expresar la velocidad en función de la masa, se multiplica el número de átomos que escapan por la masa de cada átomo.

Respuesta La masa perdida Δm en un intervalo Δt está relacionada con el flujo de colisión por

$$\Delta m = Z_W A_0 m \Delta t$$

donde A_0 es el área del orificio y m es la masa de un átomo. Se demuestra que

$$Z_W = \frac{\Delta m}{A_0 m \Delta t}$$

Dado que Z_W está relacionado con la presión por la Ec. 3, se puede escribir

$$p = \left(\frac{2\pi RT}{M}\right)^{1/2} \frac{\Delta m}{A_0 \Delta t}$$

Sabiendo que $M = 132.9\ \mathrm{g\ mol^{-1}}$, la sustitución de los datos conduce a $p = 11$ kPa (usando $1\ \mathrm{Pa} = 1\ \mathrm{N\ m^{-2}} = 1\ \mathrm{J\ m^{-1}}$) u 83 Torr.

Autoevaluación 24.2 ¿Cuánto tardará 1.0 g de átomos de Cs en efundir del horno bajo las mismas condiciones?

[260 s]

1.14 (a) Un balón de vidrio de 1.0 L contiene 1.0×10^{23} moléculas de H_2. Si la presión ejercida por el gas es de 100 kPa, ¿cuál es (a) la temperatura del gas, (b) la velocidad cuadrática media de las moléculas? (c) ¿Sería diferente la temperatura si se tratara de moléculas de O_2?

1.14 (b) La mejor bomba de vacío de laboratorio consigue un vacío de aproximadamente 1 nTorr. A 25°C, considerando que el aire está constituido por moléculas de N_2 con un diámetro de colisión de 395 pm, calcular (a) la velocidad media de las moléculas, (b) el recorrido libre medio y (c) la frecuencia de colisión en el gas.

1.15 (a) ¿A qué presión el recorrido libre medio del argón a 25°C resulta comparable al tamaño del recipiente de 1 L que lo contiene? Considerar $\sigma = 0.36$ nm^2.

1.15 (b) ¿A qué presión el recorrido libre medio del argón a 25°C resulta comparable a los diámetros de los propios átomos?

1.19 (a) Usar la distribución de velocidades de Maxwell para estimar la fracción de moléculas de N_2 que, a 500 K, tienen velocidades entre 290 y 300 m s^{-1}.

1.19 (b) Usar la distribución de velocidades de Maxwell para estimar la fracción de moléculas de CO_2 que, a 300 K, tienen velocidades entre 200 y 250 m s^{-1}.

RESPUESTAS A LOS EJERCICIOS

1.1 146 kPa.
1.2 (a) 10.5 bar; (b) 10.4 bar.
1.3 (a) 8.04×10^2 Torr; (b) 1.07 bar.
1.4 92.4 K.
1.5 119 kPa.
1.6 2.67×10^3 kg.
1.7 $8.206\,15 \times 10^{-2}$ L atm mol^{-1} K^{-1}, 31.9987 g mol^{-1}.
1.8 P_4.
1.9 2.6 kg.
1.10 (a) 3.14 L; (b) 212 Torr.
1.11 16.4 g mol^{-1}.
1.12 −270°C.
1.13 (a) 7.079, (b) 1.
1.14 (a) 475 m s^{-1}; (b) 40 km; (c) 0.01 s^{-1}.
1.15 2.4×10^7 Pa.
1.16 4.1×10^{-7} m.
1.17 9.9×10^8.
1.18 (a) 3.7×10^{-9} m; (b) 5.5×10^{-8} m; (c) 4.1×10^{-5} m.
1.19 9.6×10^{-2}.

24.1 (a) Se coloca una superficie sólida de dimensiones 2.5 mm $\times$ 3.0 mm en argón gas a 90 Pa y 500 K. ¿Cuántas veces colisionan los átomos de Ar con esta superficie en 15 s?

24.1 (b) Se coloca una superficie sólida de dimensiones 3.5 mm $\times$ 4.0 cm en helio gas a 111 Pa y 1500 K. ¿Cuántas veces colisionan los átomos de He con esta superficie en 10 s?

24.2 (a) Una celda de efusión tiene un orificio de 2.50 mm de diámetro. Si la masa molar del sólido en la celda es de 260 g mol^{-1} y su presión de vapor es de 0.835 Pa a 400 K, ¿en qué cantidad disminuirá la masa de sólido después de 2.00 h?

24.2 (b) Una celda de efusión tiene un orificio de 3.00 mm de diámetro. Si la masa molar del sólido en la celda es de 300 g mol^{-1} y su presión de vapor es de 0.224 Pa a 450 K, ¿en qué cantidad disminuirá la masa de sólido después de 24.00 h?

24.3 (a) Calcular el flujo de energía provocado por un gradiente de temperatura de 2.5 K m^{-1} en una muestra de argón en la que la temperatura media es de 273 K.

24.3 (b) Calcular el flujo de energía provocado por un gradiente de temperatura de 3.5 K m^{-1} en una muestra de hidrógeno en la que la temperatura media es de 260 K.

24.4 (a) Utilizar el valor experimental de la conductividad térmica del neón (Tabla 24.1) para estimar la sección de colisión de los átomos de Ne a 273 K.

24.4 (b) Utilizar el valor experimental de la conductividad térmica del nitrógeno (Tabla 24.1) para estimar la sección de colisión de las moléculas de N_2 a 298 K.

24.6 (a) Un manómetro está conectado a un bulbo que contiene dióxido de carbono bajo una ligera presión. Se permite escapar el gas por un pequeño orificio, de manera que el manómetro tarda 52 s en bajar la columna desde 75 cm hasta 50 cm. Si la experiencia se repite utilizando nitrógeno (M = 28.01 g mol^{-1}), la misma caída tarda 42 s. Calcular la masa molar del dióxido de carbono.

24.6 (b) Un manómetro está conectado a un bulbo que contiene nitrógeno bajo una ligera presión. Se permite escapar el gas por un pequeño orificio, de manera que el manómetro tarda 18.5 s en bajar la columna desde 65.1 cm hasta 42.1 cm. Si la experiencia se repite utilizando fluorocarbono gas, la misma caída tarda 82.3 s. Calcular la masa molar del fluorocarbono.

24.10 (a) Calcular la viscosidad del aire a (a) 273 K, (b) 298 K (c) 1000 K. Considerar $\sigma \approx 0.40$ nm^2. (Los valores experimentales son 173 μP a 273 K, 182 μP a 20°C y 394 μP a 600°C.)

24.10 (b) Calcular la viscosidad del benceno gaseoso a (a) 273 K, (b) 298 K (c) 1000 K. Considerar $\sigma \approx 0.88$ nm^2.

24.11 (a) Calcular las conductividades térmicas de (a) argón, (b) helio a 300 K y 1.0 mbar. Cada gas está confinado en un recipiente cúbico de 10 cm de lado, estando una pared a 310 K y la opuesta a 295 K. ¿Cuál es la velocidad del flujo de energía en forma de calor de una pared a otra en cada caso?

24.11 (b) Calcular las conductividades térmicas de (a) neón, (b) nitrógeno a 300 K y 15 mbar. Cada gas está confinado en un recipiente cúbico de 15 cm de lado, estando una pared a 305 K y la opuesta a 295 K. ¿Cuál es la velocidad del flujo de energía en forma de calor de una pared a otra en cada caso?

24.13 (a) Calcular la conductividad térmica del argón ($C_{V,m}$ = 12.5 J K^{-1} mol^{-1}, σ = 0.36 nm^2) a temperatura ambiente (20°C).

24.13 (b) Calcular la conductividad térmica del nitrógeno ($C_{V,m}$ = 20.8 J K^{-1} mol^{-1}, σ = 0.43 nm^2) a temperatura ambiente (20°C).

RESPUESTAS A LOS EJERCICIOS

24.1 1.1×10^{21}.

24.2 4.89×10^{-4} kg.

24.3 0.17 J m^{-2} s^{-1}.

24.4 1.61×10^{-19} m^2.

24.5 22 J s^{-1}.

24.6 554 g mol^{-1}.

24.7 1.5×10^4 s.

24.8 3.00×10^{-19} m^2.

24.9 1.00×10^5 Pa.

24.10 (a) 0.95×10^{-5} kg m^{-1} s^{-1}; (b) 0.99×10^{-5} kg m^{-1} s^{-1}; (c) 1.81×10^{-5} kg m^{-1} s^{-1}.

24.11 (a) 0.0114 J m^{-1} s^{-1} K^{-1}, 0.017 J s^{-1}; (b) 9.0×10^{-3} J m^{-1} s^{-1} K^{-1}, 0.014 J s^{-1}.

24.12 52.0×10^{-7} kg m^{-1} s^{-1}, 923 pm.

24.13 9.0×10^{-3} J m^{-1} s^{-1} K^{-1}.