

---

Curso OpenCourseWare

**QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

Javier Pozuelo de Diego

---

**TEMA 1. ESTADO GASEOSO**



## Ley de los Gases ideales

### Concepto de presión

La presión que ejerce un gas se define como la fuerza que ejercen sus moléculas sobre las paredes del recipiente que lo contiene.

**Presión:** Es la fuerza ejercida por unidad de área  $E_c = \frac{1}{2}mv^2$  **Unidades:** Pascal (Pa)  $P_a = \frac{N}{m^2}$

Se define como presión atmosférica a la presión que ejerce la atmósfera sobre la tierra. En condiciones estándar (1 atm) es la presión que ejerce una columna de Mercurio de 760 mm de altura a 0°C y al nivel del mar.

Las unidades son: atm, mmHg, torr y Pa

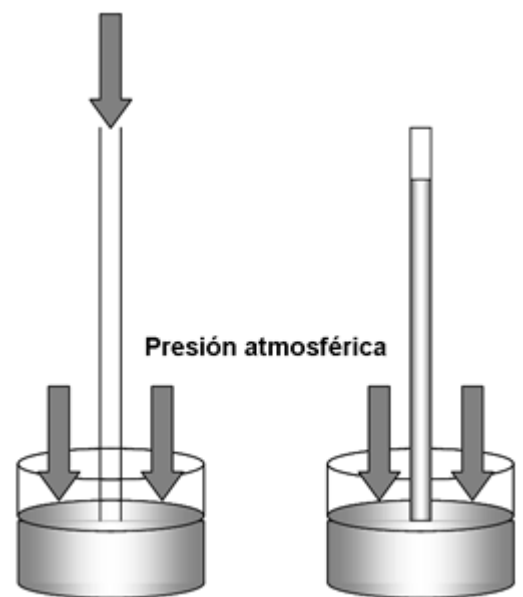
1 torr = 1 mmHg 1 atm = 760 mmHg = 760 torr

En el sistema internacional será:

1 atm = (0.76 m Hg)(1.35951 104 kg/m<sup>3</sup>)(9.80665 m/s<sup>2</sup>)

1 atm = 101325 kg m/(m<sup>2</sup>·s<sup>2</sup>)= 101325 N/m<sup>2</sup> = 101325 Pa

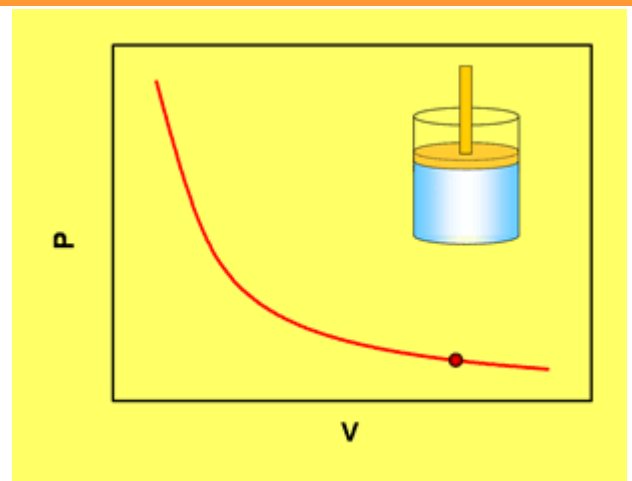
**1 atm = 1.01325 10<sup>5</sup> Pa**

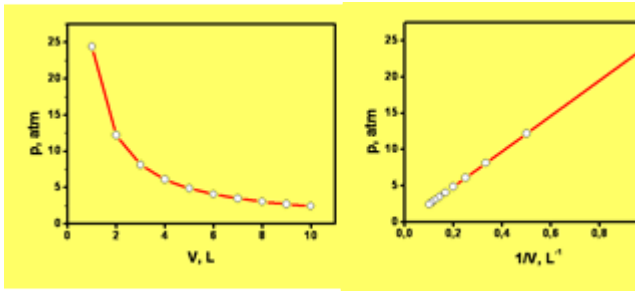


## Leyes Empíricas de los Gases Ideales.

**Ley de Boyle.** La Relación Presión-Volumen.

Experimentalmente se observa que la variación de la presión con el Volumen a temperatura constante tiene la forma:





El volumen de una cantidad fija de un gas mantenido a temperatura constante es inversamente proporcional a la presión que ejerce el gas.

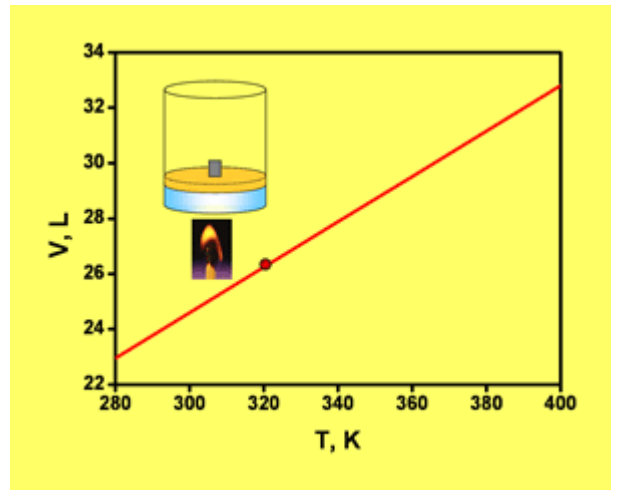
$$V \propto \frac{1}{p} \Rightarrow pV = k_1 \Rightarrow V = k_1 \times \frac{1}{p} \Leftrightarrow p_1 V_1 = p_2 V_2$$

### Ley de Charles y Gay Lussac. La Relación Temperatura - Volumen

Experimentalmente se observa que la variación del Volumen con la temperatura a presión constante tiene la forma:

*El volumen de una cantidad fija de gas, mantenida a presión constante, es proporcional a la temperatura absoluta del gas*

$$V \propto T \Rightarrow \frac{V}{T} = k_2 \Rightarrow \frac{V_1}{T_1} = k_2 = \frac{V_2}{T_2} \Rightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$



### Ley de Avogadro. La Relación Volumen - Cantidad

A presión y temperatura constante, el volumen de un gas es *directamente proporcional al número de moles del gas presente*

$$V \propto n \Rightarrow V = k_3 n$$

### Ecuación de estado de los Gases Ideales

$$\left. \begin{array}{l} \text{Ley de Boyle: } V \propto \frac{1}{p} \\ \text{Ley de Charles: } V \propto T \\ \text{Ley de Avogadro: } V \propto n \end{array} \right\} V \propto \frac{nT}{p} \Rightarrow V = R \frac{nT}{p} \Rightarrow pV = nRT$$

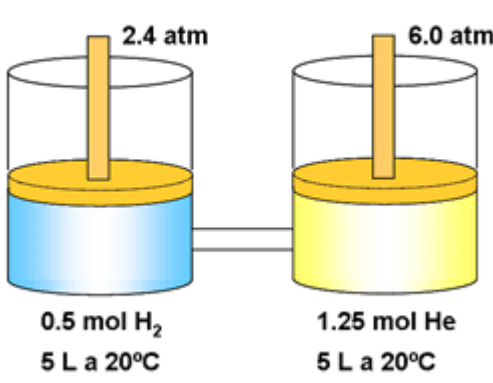
$R = \text{constante de los Gases}$

A 0°C, 1 atm de presión, el volumen que ocupa 1 mol de gas ideal es 22.414 L  $R = \frac{PV}{nT} = \frac{(1\text{atm}) \cdot (22.4\text{L})}{(1\text{mol}) \cdot (273.15\text{K})} = 0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$

## Mezclas de Gases Ideales:

### Ley de Dalton de las presiones parciales:

La presión total de una mezcla de gases es en realidad la suma de las presiones que cada gas ejercería si estuviera solo.



0.5 mol H<sub>2</sub>  
5 L a 20°C

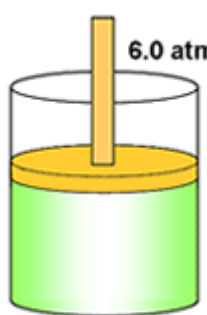
1.25 mol He  
5 L a 20°C

**Presión de 0.5 moles de H<sub>2</sub> es de: 2.4 atm.**

**Presión de 2.25 moles de He es de 6 atm.**

**La mezcla de los dos para que el volumen final sea contante será la suma de presiones parciales: atm**

**8.4 atm**



6.0 atm

1.25 mol He  
0.5 mol H<sub>2</sub>  
7.0 L a 20°C

**presión final: 8.4**

En el ejemplo, si se mantiene el volumen y la temperatura constante. La presión que ejercería 0.5 moles de H<sub>2</sub> sería de 2.4 atmósferas. La presión que ejercería 1.25 moles de He sería de 6.0 atmósferas. La mezcla de esa cantidad de moles de cada gas ejercería una presión igual a la suma de las presiones que ejercería cada gas por separado, 8.4 atmósferas.

Supongamos la mezcla de dos gases: (A y B) en un volumen V.

$$\left. \begin{aligned} p_A &= \frac{n_A RT}{V} \\ p_B &= \frac{n_B RT}{V} \end{aligned} \right\} \Rightarrow p_T = p_A + p_B = \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} = (n_A + n_B) \frac{RT}{V} \Rightarrow p_T = \frac{n_T RT}{V}$$

**Relación entre presión parcial y presión total:** Supongamos la mezcla de N gases

La presión total será, como hemos visto la suma de las presiones parciales de cada gas.

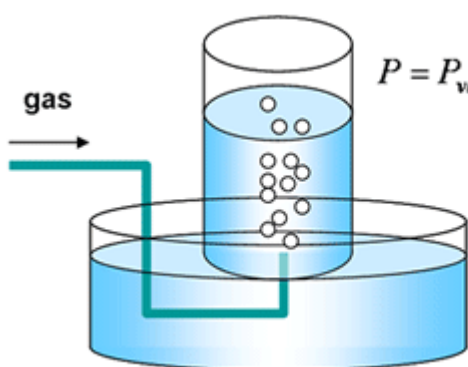
$$p_T = p_A + p_B + p_C + \dots$$

Conocemos también la relación entre presión, volumen, temperatura y el no de moles por la ecuación de los gases perfectos.  $pV = nRT$

$$\left. \begin{aligned} p_A &= \frac{n_A RT}{V} \\ p_T &= n_T \frac{RT}{V} \\ n_T &= n_A + n_B + \dots \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{p_A}{p_T} = \frac{\frac{n_A RT}{V}}{n_T \frac{RT}{V}} = \frac{n_A}{n_T} = X_A \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} p_A &= X_A P_T \\ p_B &= X_B P_T \\ p_C &= X_C P_T \end{aligned} \right\} \begin{aligned} p_i &= X_i P_T \\ X_i &= \frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i} \end{aligned}$$

### Recogida de gases sobre agua

En ocasiones es necesario recoger el gas producido por una reacción sobre agua según el sistema que aparece en la figura.



$$P = P_{\text{vapor}} + P_{\text{gas}}$$

**El gas estará formado por H<sub>2</sub>O**

**y el gas que se introduzca**

$$p_T = p_{H_2O} + p_{GAS}$$

**$p_{H_2O}$  = presión de vapor**

### Teoría Cinética de los Gases

La teoría cinética de los gases parte de cuatro suposiciones:

1. Los gases son principalmente espacio vacío.
2. Las moléculas de un gas están en constante movimiento caótico.
3. Las colisiones que se producen entre las moléculas de un gas son elásticas, es decir, no existen fuerzas intermoleculares.
4. La presión que ejerce un gas es debida a las colisiones de las moléculas con las paredes del recipiente que las contiene.

La probabilidad de que una molécula choque con la superficie del recipiente que contiene el gas es proporcional a la concentración de dicho gas y a la energía de colisión, por tanto:

Probabilidad  $\propto \left(\frac{N}{V}\right)$

Donde:  $N = \text{número de moléculas}$

$$E = m\overline{u^2}$$

$$p = \frac{Nm\overline{u^2}}{3V}$$

Donde:

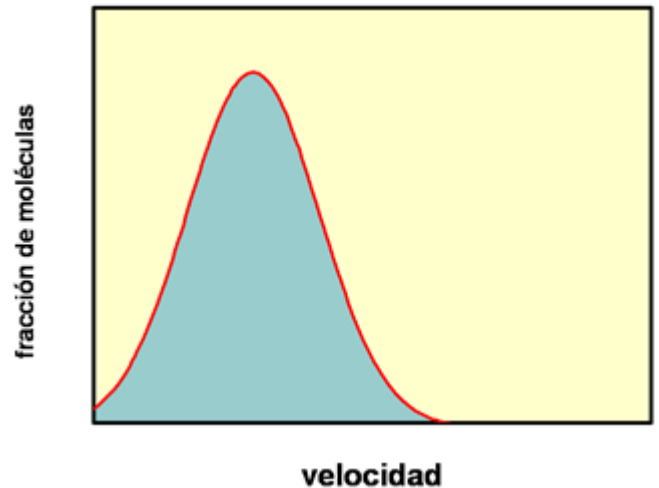
$$\left(\frac{N}{V}\right) = \text{concentración}$$

$m\overline{u^2} = \text{energía por colisión}$

$3 = \text{grados de libertad del sistema: Traslación, rotación y vibración}$

Se tratan siempre valores medios de todas las magnitudes debido a que todas las moléculas del gas no se mueven con la misma velocidad.

**Existe una distribución de velocidades para las partículas**



**Energía Cinética Media en función de la temperatura.**

Sabemos que la energía cinética de una molécula es:

$$\overline{E_c} = \frac{1}{2} m\overline{u^2}$$

Y como:

$$p = \frac{Nm\overline{u^2}}{3V} \quad \Rightarrow \quad \overline{E_c} = \frac{3}{2} \frac{pV}{N}$$

Según la ecuación de los gases perfectos

$$pV = nRT \quad \Rightarrow \quad \overline{E_c} = \frac{3}{2} \frac{nRT}{N}$$

Sabemos que:

$$N = n \times N_A$$

$$\overline{E_c} = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_A}$$

$$\boxed{\overline{E_c} = \frac{3}{2} KT}$$

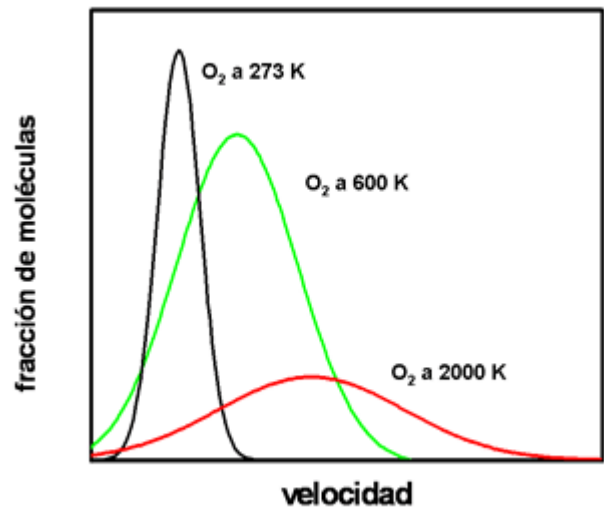
$$K = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ j K}$$

**Velocidad Media de las moléculas de gas en función de la temperatura.**

Sabemos que:

$$\left. \begin{aligned} \overline{E_c} &= \frac{1}{2} m \overline{u^2} \\ \overline{E_c} &= \frac{3}{2} \frac{RT}{N_A} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \overline{u^2} = \frac{3RT}{m N_A} \Rightarrow \overline{u^2} = \frac{3RT}{\mu} \Rightarrow (\overline{u^2})^{1/2} = \left( \frac{3RT}{\mu} \right)^{1/2}$$

La distribución de velocidades para el oxígeno son proporcionales a la temperatura como aparece en la figura.



**Aplicación de la teoría Cinética de los gases para determinar las leyes de los gases**

**Compresibilidad de los gases: (suposición 1)** Los gases se pueden comprimir fácilmente y así ocupar un menor volumen.

Ley de Boyle:

$$p = \frac{N m \overline{u^2}}{3V}$$

Si  $T = cte$   $N_A = cte \Rightarrow m \overline{u^2} = cte \Rightarrow p = \frac{cte}{V} \Leftrightarrow pV = cte$

$$\overline{E_c} = \frac{1}{2} m \overline{u^2} = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_A}$$

Si  $T$  y  $n$  son constantes:  $\Rightarrow p \propto \frac{1}{V}$

Ley de Charles:

$$\left. \begin{aligned} m \overline{u^2} &= 2 \overline{E_c} \\ \overline{E_c} &= \frac{3}{2} \frac{RT}{N_A} \end{aligned} \right\} \Rightarrow m \overline{u^2} = \frac{3RT}{N_A}$$

$$\left. \begin{aligned} m \overline{u^2} &= \frac{3RT}{N_A} \\ p &= \frac{N m \overline{u^2}}{3V} \end{aligned} \right\} \Rightarrow V = \frac{NRT}{N_A p} \Rightarrow V = \frac{nRT}{p}$$

Si  $n$  y  $p$  son ctes:  $V \propto T$

Ley de Avogadro:

$$\left. \begin{aligned} \overline{u^2} &= \frac{3RT}{N_A} \\ p &= \frac{Nm \overline{u^2}}{3V} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} p &= \frac{NRT}{N_A V} \\ p &= \frac{nRT}{V} \end{aligned}$$

Si T y V son constantes:  
Si N y V son constantes  $p \propto n$

Ley de Dalton de las presiones parciales:

Si las moléculas ni se atraen ni se repelen (**suposición 3**)

$$p_T = p_A + p_B + p_C + \dots$$

la presión ejercida por un gas no será afectada por la presencia de otro.

**Difusión y Efusión de gases: Ley de Graham.**

**Difusión:** Es el movimiento de unas moléculas a través de otras

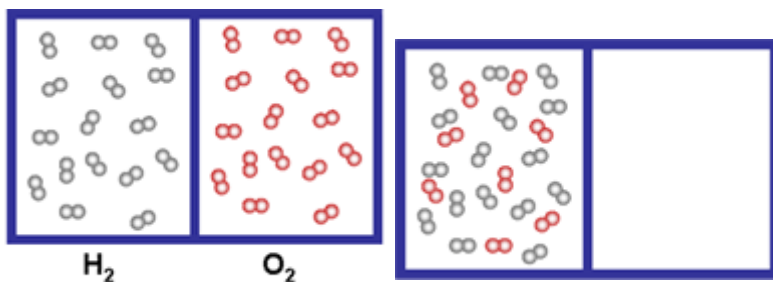
**Efusión:** Es el movimiento de unas moléculas que se encuentran confinadas a una determinada presión a través de una pequeña apertura a otra estancia que se encuentra al vacío

Para una temperatura y presión determinadas, la velocidad de efusión de un gas, en moles por unidad de tiempo, es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su masa molar.

$$\left(\overline{u^2}\right)^{1/2} = \left(\frac{3RT}{\mu}\right)^{1/2} \quad \text{Si comparamos dos gases p y T constantes:} \quad \frac{\left(\overline{u_A^2}\right)^{1/2}}{\left(\overline{u_B^2}\right)^{1/2}} = \left(\frac{\mu_B}{\mu_A}\right)^{1/2}$$

**Difusión**

**Efusión**





## Comportamiento no ideal de los gases

Según la teoría cinética de los gases ideales las colisiones son elásticas (no existen fuerzas entre las moléculas) y los gases son principalmente espacio vacío

**En los Gases reales** existen fuerzas intermoleculares

y las moléculas tienen un determinado tamaño

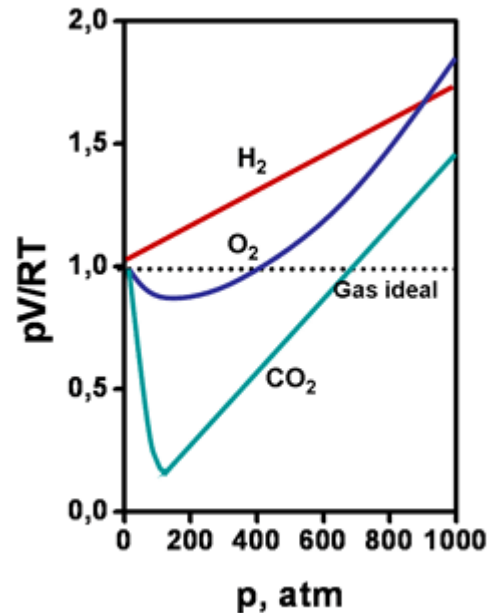
$$E_{\text{tot}} = E_c + E_p \quad \begin{array}{l} E_c \Leftrightarrow \text{movimiento} \\ E_p \Leftrightarrow \text{fuerzas interatómicas} \end{array}$$

Como vimos, para un gas ideal:

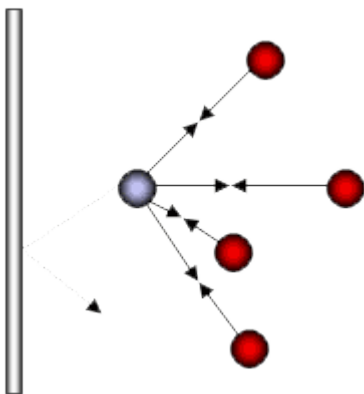
$$pV = nRT \quad \Rightarrow \quad \frac{pV}{nRT} = 1$$

En condiciones de altas presiones o muy bajas temperaturas los gases dejan de comportarse de una manera ideal.

Es necesario modificar las ecuaciones que se utilizaban para relacionar presión, volumen, número de moles y temperatura.



## Ecuación de Van der Waals para los gases reales.



Cuando una molécula se aproxima a una pared las atracciones moleculares con el resto la frenarán

$$\left. \begin{array}{l} \overline{u^2}_{\text{ideal}} > \overline{u^2}_{\text{real}} \\ p = \frac{Nm \overline{u^2}}{3V} \end{array} \right\} p_{\text{ideal}} > p_{\text{real}}$$

$$p_{\text{ideal}} = p_{\text{real}} + \text{factor de corrección}$$

Las fuerzas intermoleculares depende de la frecuencia con la que se acerquen dos moléculas.

La probabilidad de que llegue una molécula a un punto del espacio es proporcional a la concentración de partículas

$$P \propto \left(\frac{N}{V}\right)$$

La probabilidad de que lleguen dos moléculas a un punto del espacio es:

$$P \propto \left(\frac{N}{V}\right)^2$$

La combinación de las posprobabilidades anteriores.

$$p_{\text{idea.}} = p_{\text{rea.}} + \frac{an^2}{V^2}$$

Los n moles de un gas tienen un determinado tamaño.

$$\Rightarrow V_{\text{idea.}} = V_{\text{rea.}} - nb$$

Ecuación de Van der Waals  $\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right) \cdot (V - nb) = nRT$  **a** y **b** son las constantes de Van der Waals

**Constantes de Van der Waals para varios gases.**

gas	a	b
He	0.034	0.0237
Ne	0.211	0.0171
Ar	1.340	0.0322
Kr	2.320	0.0398
Xe	4.190	0.0266
H <sub>2</sub>	0.244	0.0266
N <sub>2</sub>	1.390	0.0391
O <sub>2</sub>	1.360	0.0318

gas	a	b
CO <sub>2</sub>	3.59	0.0427
CH <sub>4</sub>	2.25	0.0428
CCl <sub>4</sub>	20.4	0.138
NH <sub>3</sub>	4.17	0.0371
H <sub>2</sub> O	5.46	0.0305

### Ecuación de estado de Virial

En los gases reales la ecuación de estado ( $p, V, T$ ) puede definirse a partir de una serie de Taylor

**Ecuación del Virial**

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots$$

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + B(T) \cdot p + C(T) \cdot p^2 + \dots$$

Donde:

$B(T), C(T), \dots =$  **coeficientes del Virial**

---