



TEMA 4

EL ESTADO GASEOSO



INDICE

4.1 – Conceptos preliminares.

4.2 - Gases ideales o perfectos.

4.3.- Teoría cinética.

4.4 – Propiedades de los gases en la teoría Cinético-molecular.

4.5 - Gases reales. Ecuación de estado.

4.1

Conceptos Preliminares

Características físicas de los gases

- Se expanden ilimitadamente. Toman la forma y el volumen de los recipientes.
- Constituyen el estado más compresible de la materia.
- Se mezclan cuando están en el mismo recipiente.
- Tienen densidad mucho más baja que los líquidos y sólidos.
- Ejercen presión sobre su entorno.

Propiedades que determinan el comportamiento físico de un gas



Cantidad de gas (moles)

Volumen

Presión

Temperatura



**Ecuación
de estado**

CONCEPTO DE PRESIÓN

Unidades
de
Presión

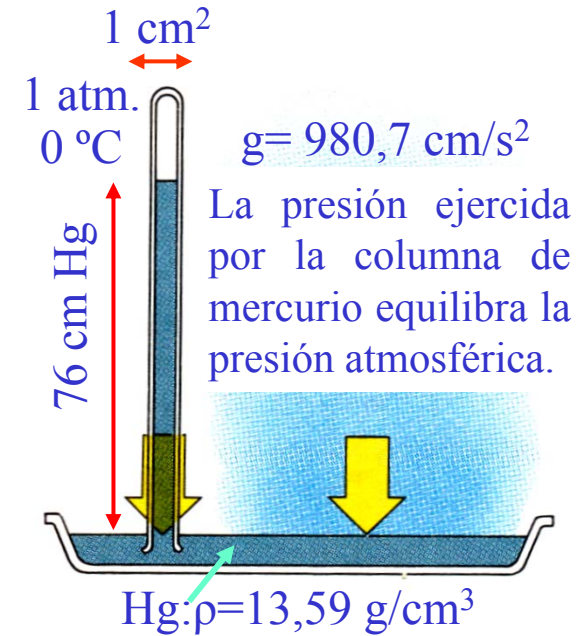
$$P = \frac{F}{S}$$

$$\begin{aligned}
 [P]: 1 \text{ atm.} &= 1,013 \times 10^5 \text{ N/m}^2 \text{ (Pa)} \\
 &= 760 \text{ mmHg (torr)} \\
 &= 1,013 \text{ bar} \\
 &= 1,034 \text{ kg/cm}^2 \\
 &= 14,70 \text{ lb/in}^2
 \end{aligned}$$



Presión de
un líquido

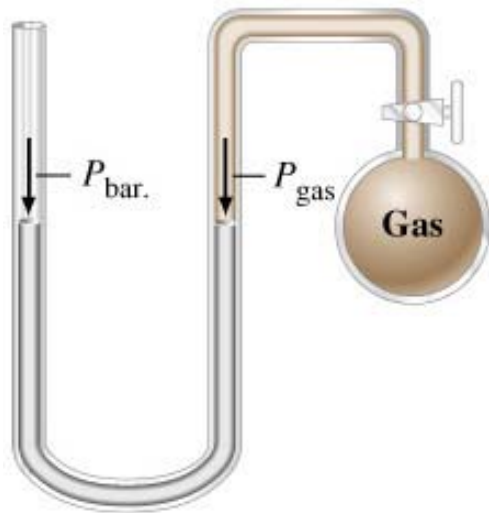
$$P = \frac{F}{S} = \frac{m \cdot g}{S} = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{S} = \rho \cdot g \cdot h$$



El barómetro de Torricelli

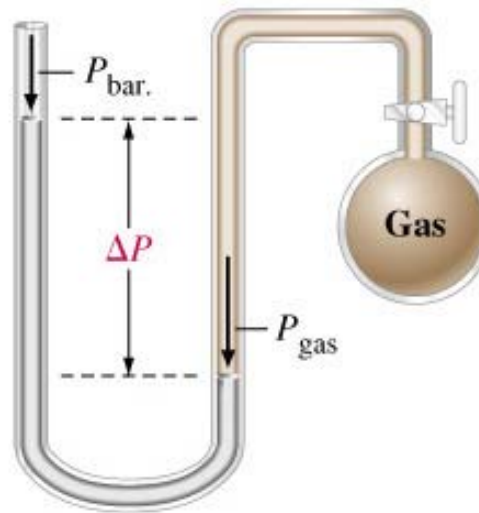
CONCEPTO DE PRESIÓN

Manómetros empleados para medir presiones de gases



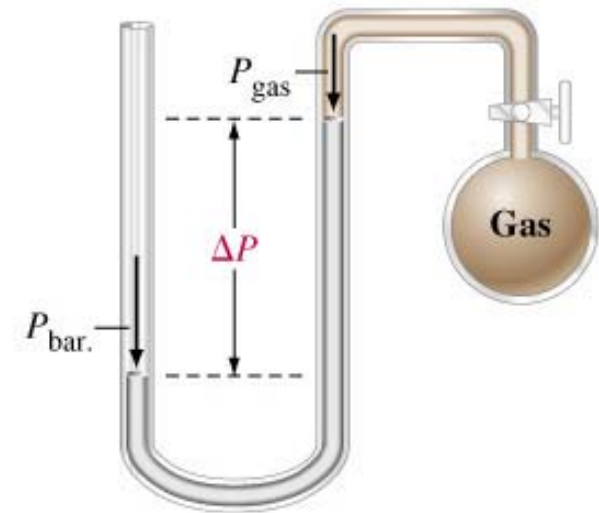
(a) $P_{\text{gas}} = P_{\text{bar.}}$

Presión del gas igual a la presión atmosférica



(b) $P_{\text{gas}} = P_{\text{bar.}} + \Delta P$
($\Delta P > 0$)

Presión del gas mayor que la presión atmosférica



(c) $P_{\text{gas}} = P_{\text{bar.}} + \Delta P$
($\Delta P < 0$)

Presión del gas menor que la presión atmosférica

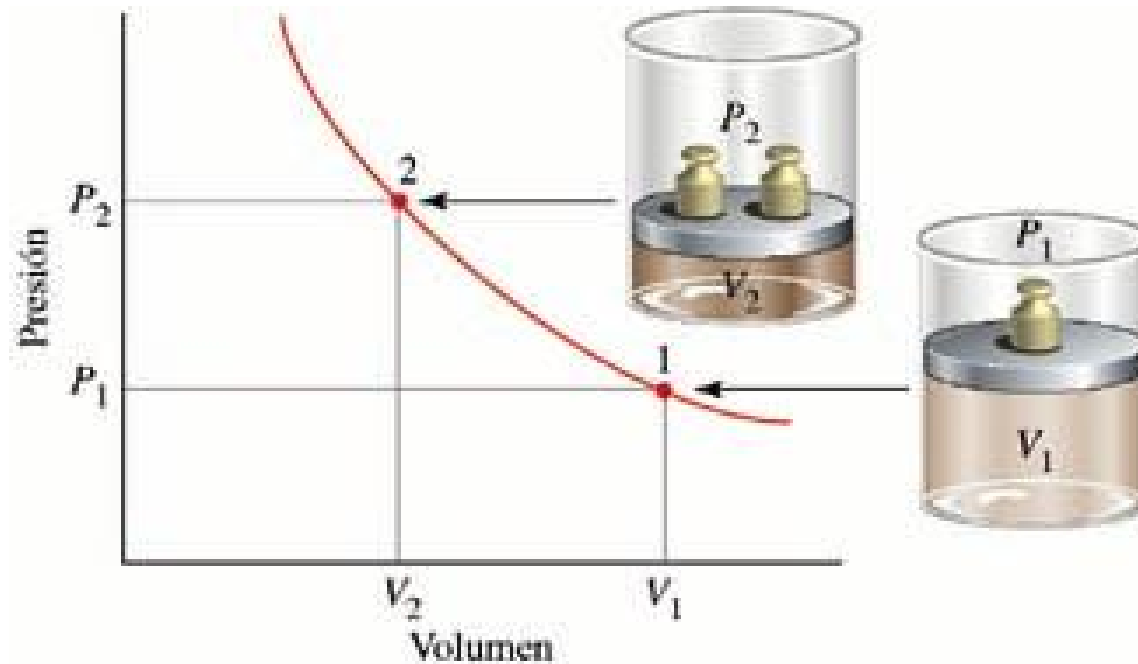
4.2

Gases Ideales o Perfectos

Las leyes elementales de los gases.

- Ley de Boyle (1662)

Relación entre Volumen y Presión a Temperatura constante

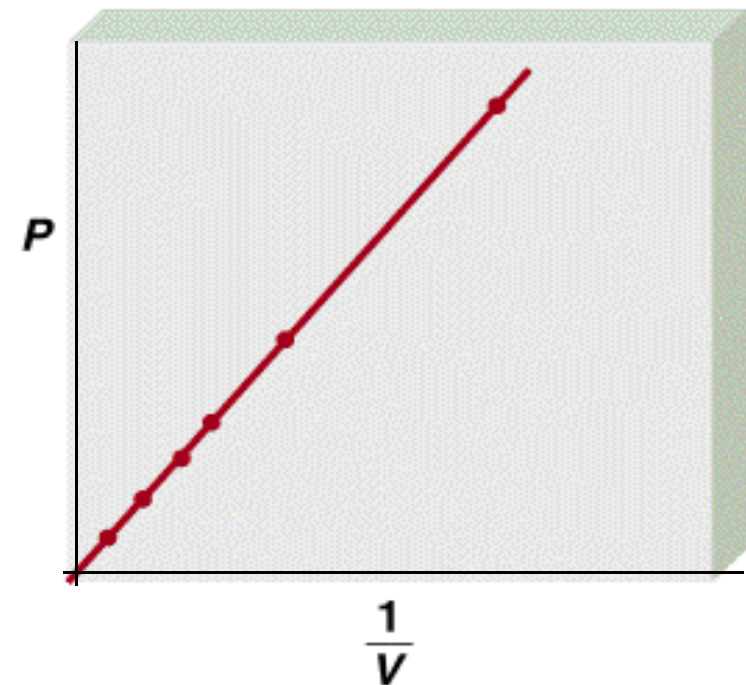
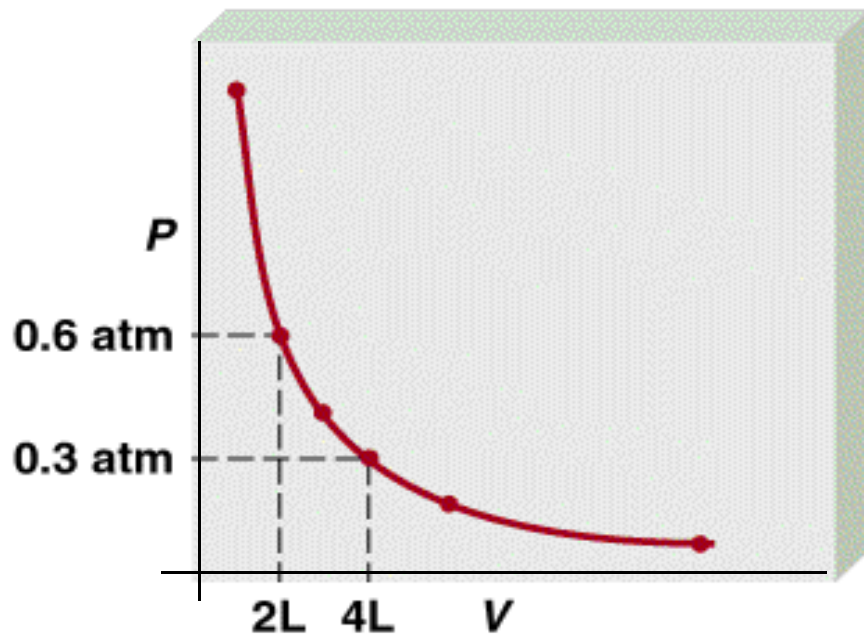


$$PV = \text{constante}$$

Ley de Boyle (1662)

Relación entre Volumen y Presión a Temperatura constante

Para una cierta cantidad de un gas a una $T = \text{cte}$, el Volumen del gas es inversamente proporcional a su Presión



A t^a constante:

$$P \propto 1/V$$

$$P \times V = \text{constante}$$

$$P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2$$

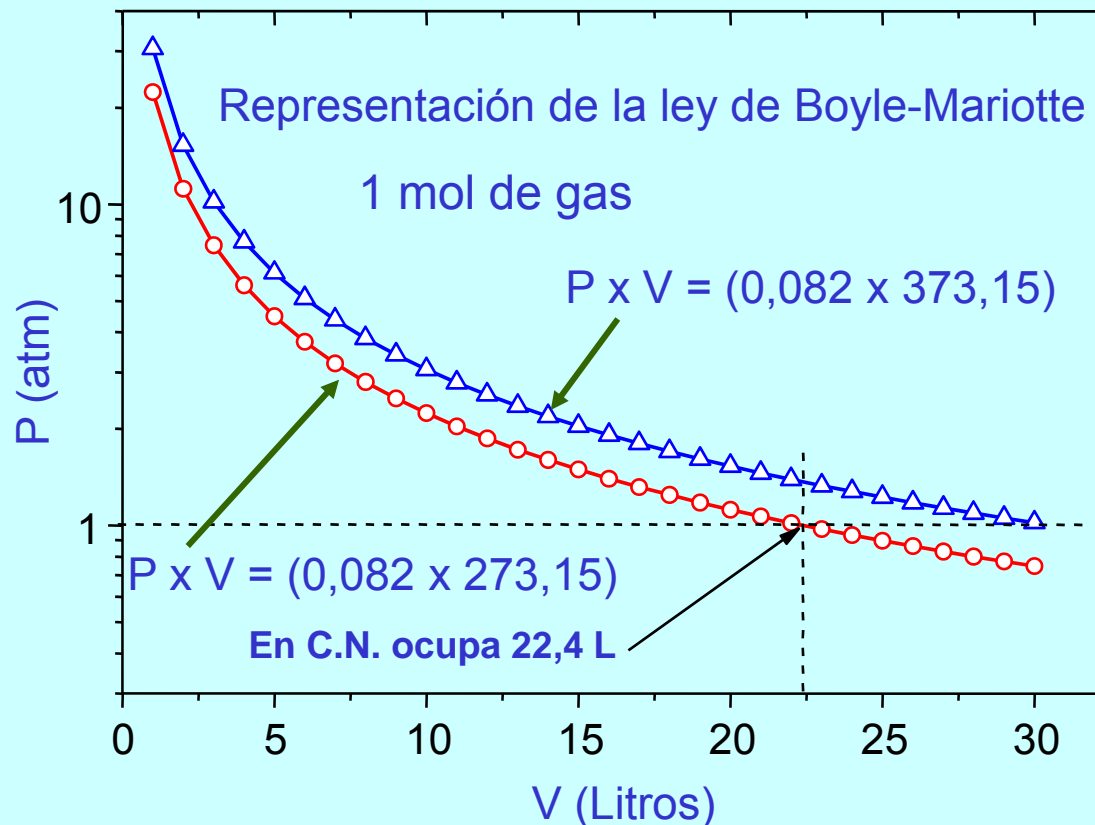
Ejemplo

Relación entre el volumen y la presión de un gas. Ley de Boyle.



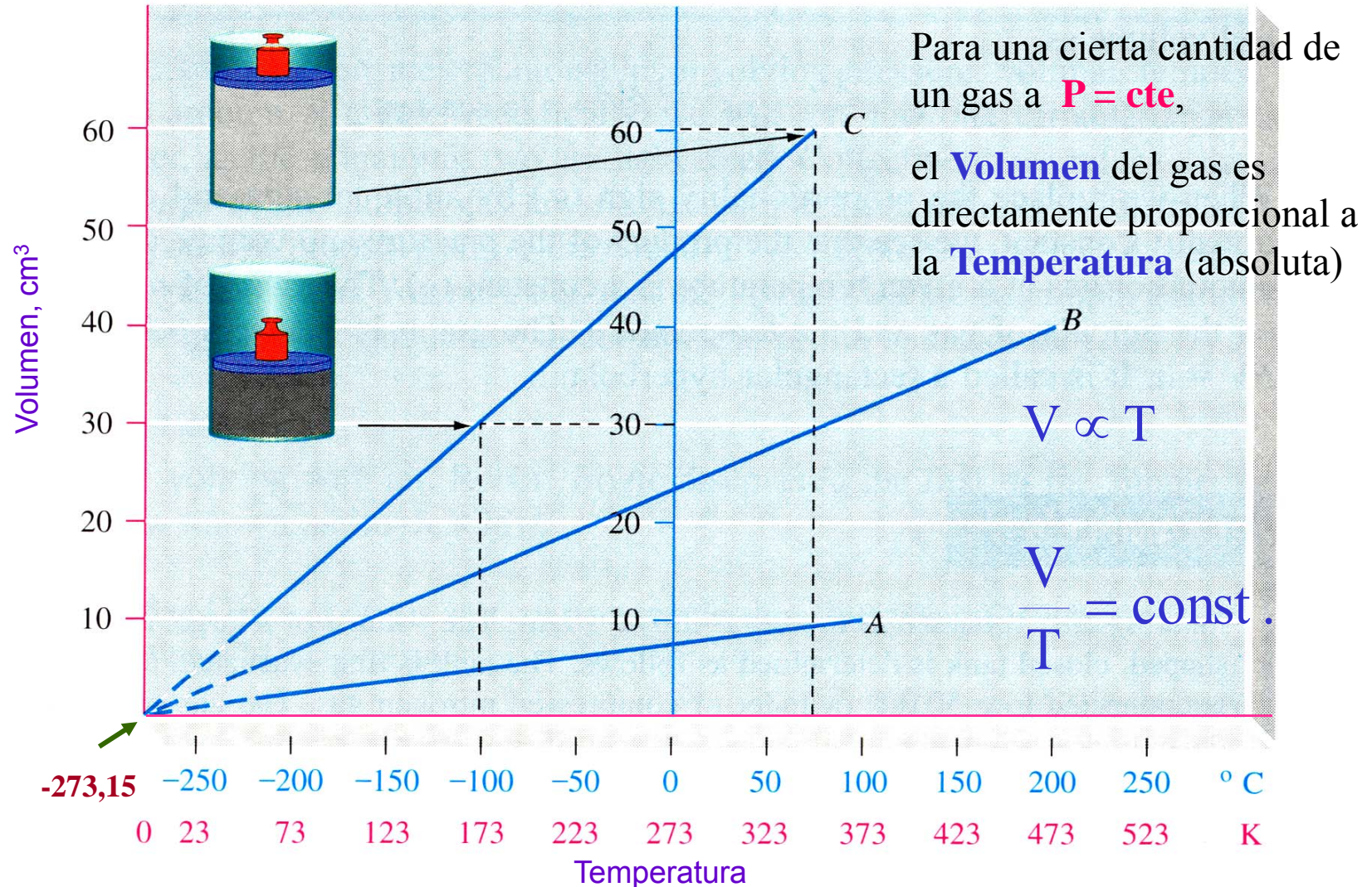
$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} = 694 \text{ L} \quad V_{\text{depósito}} = 644 \text{ L}$$

Ley de Boyle-Mariotte (Isotermas PV)

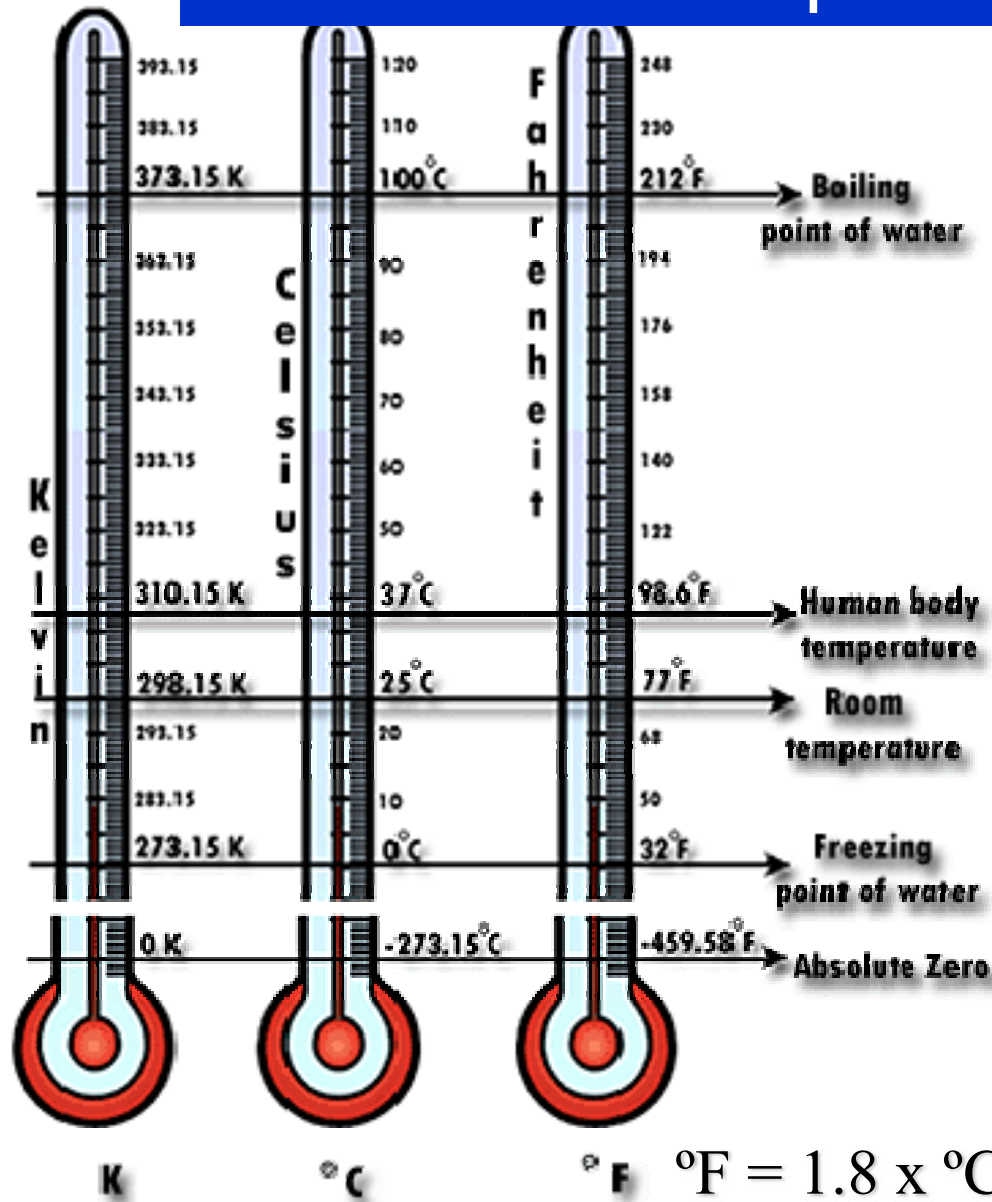


Ley de Charles y Gay - Lussac (1802)

Relación entre Volumen y Temperatura a Presión constante



Escala de Temperaturas



Condiciones normales de temperatura y presión:

$P = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}$

$T = 0 \text{ } ^{\circ}\text{C} = 273,15 \text{ K}$

El volumen de un gas aumenta linealmente con la temperatura

$$V = V_{(0^{\circ}\text{C})}(1 + \alpha t) \quad (\alpha = 1/273,15 \text{ para todos los gases})$$

$$t = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{V}{V_0} - 1 \right)$$

$$T \text{ (K)} = 273,15 + t \text{ (}^{\circ}\text{C)}$$



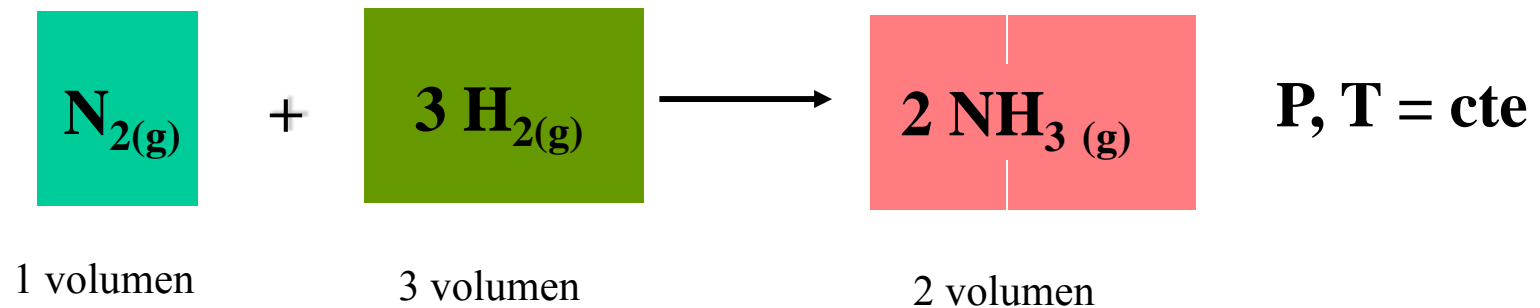
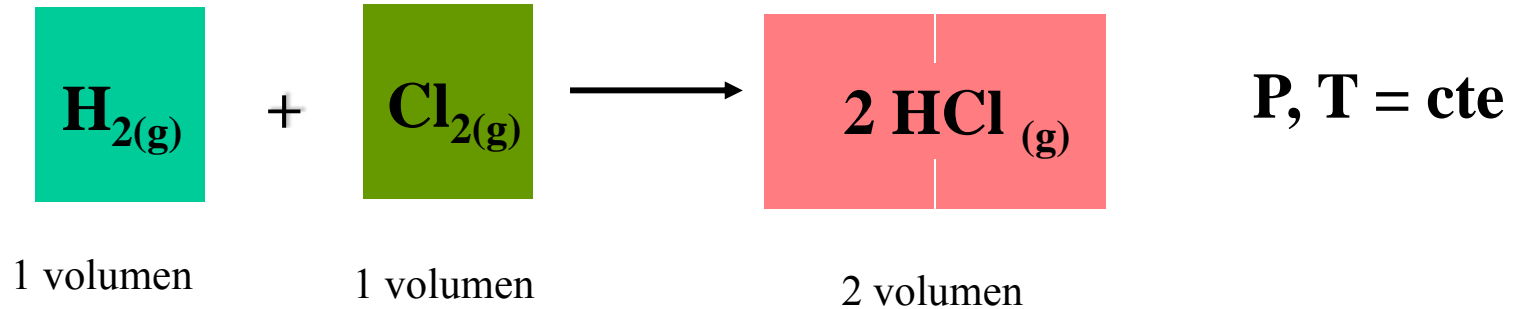
$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{(1/\alpha_1) + t_1}{(1/\alpha_1) + t_2} = \frac{273,15 + t_1}{273,15 + t_2}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \Leftrightarrow \frac{V}{T} = \text{const.}$$

El volumen varía linealmente con la temperatura en las escalas Celsius y Kelvin, pero sólo es directamente proporcional a la temperatura en la escala Kelvin.

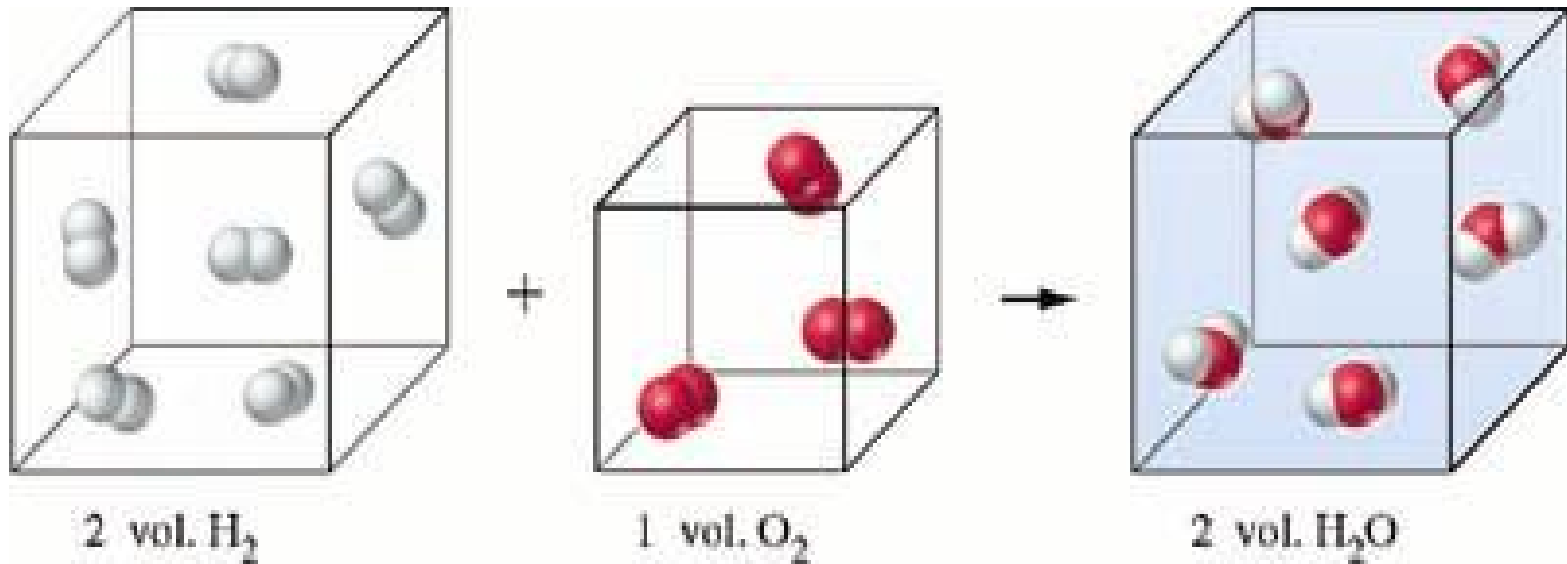
Ley de GAY – LUSSAC

“Los gases reaccionan en proporciones de volúmenes simples y definidos”.

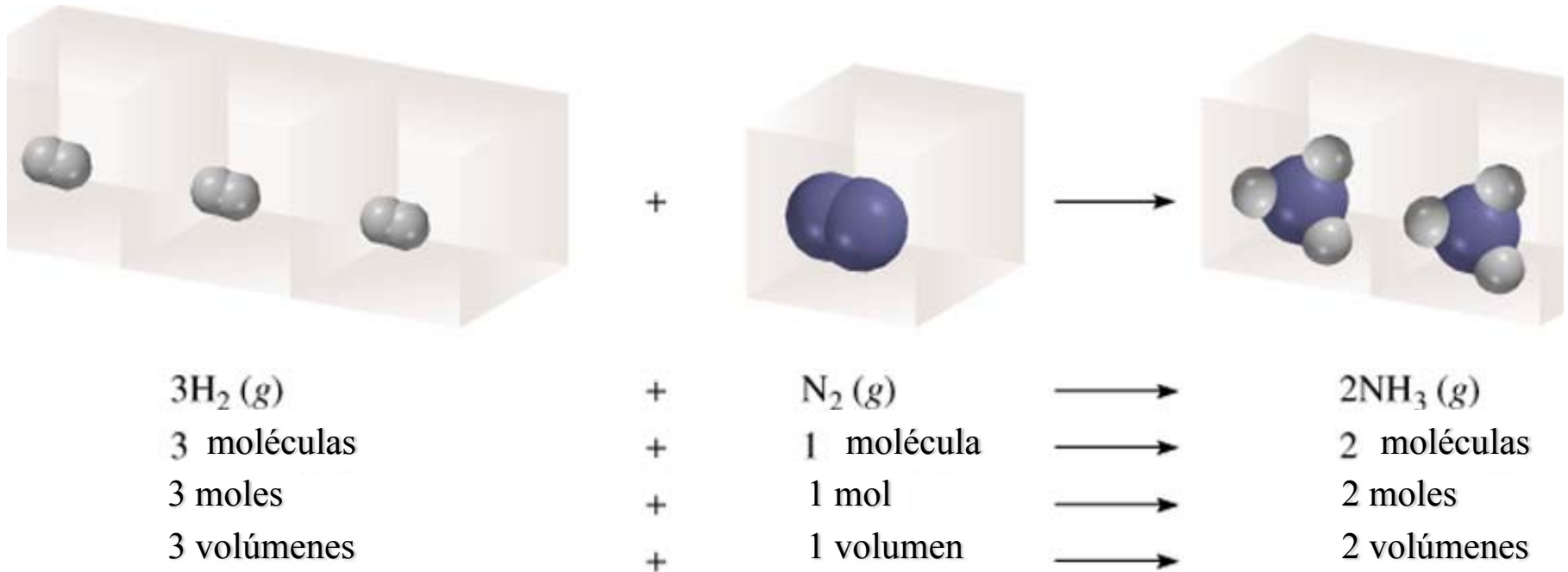


Ley de GAY – LUSSAC

“Los gases reaccionan en proporciones de volúmenes simples y definidos”.



Ley de Avogadro



A t^a y presión constantes: V es \propto al número de moles (n)

$$V_1/n_1 = V_2/n_2$$

“A la misma presión y temperatura volúmenes iguales de todos los gases contienen el mismo número de moléculas”.

Ecuación de estado para gases ideales

Ley de Boyle: $V \propto \frac{1}{P}$ (a T y n constantes)

Ley de Charles: $V \propto T$ (a n y P constantes)

Ley de Avogadro: $V \propto n$ (a P y T constantes)

$$V \propto \frac{nT}{P}$$

$$V = \text{constante} \times \frac{nT}{P} = R \frac{nT}{P} \quad R = \text{constante de gases}$$

Ec. de Clapeyron \Rightarrow

$$P.V = n.R.T$$

$$P = \frac{RT}{V} \sum_i n_i$$

La presión depende del número de partículas y no de su naturaleza.

Constante de los gases

$$PV = nRT$$

$$R = \frac{PV}{nT} = 0,082057 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$
$$= 8,3145 \text{ m}^3 \text{ Pa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$
$$= 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$
$$= 2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

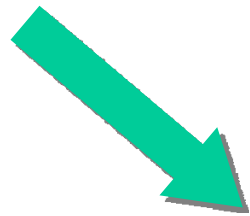
DENSIDAD DE LOS GASES

$$n = \frac{m}{M}$$

$$PV = \frac{m}{M} RT$$



$$\frac{m}{V} = \rho = \frac{MP}{RT}$$



$$M = \frac{mRT}{PV}$$

Ejemplo 2

Determinación de una masa molar utilizando la ecuación de los gases ideales.

El propileno es un producto químico importante. Se utiliza en la síntesis de otros productos orgánicos y en la obtención de plásticos. Un recipiente de vidrio pesa 40,1305 g limpio, seco y hecho al vacío; 138,2410 g cuando se llena con agua a 25,0 °C ($\delta = 0,9970 \text{ g/cm}^{-3}$); y 40,2959 g cuando se llena con gas propileno a 740,3 mmHg y 24,0 °C. ¿Cuál es la masa molar del propileno?

Estrategia:

Determine $V_{\text{recipiente}}$. Determine m_{gas} . Utilice la ecuación del gas.

Ejemplo 2

Determine $V_{\text{recipiente}}$:

$$\begin{aligned} V_{\text{recipiente}} &= m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot d_{\text{H}_2\text{O}} = (138,2410 \text{ g} - 40,1305 \text{ g}) \cdot (0,9970 \text{ g cm}^{-3}) \\ &= 98,41 \text{ cm}^3 = 0,09841 \text{ L} \end{aligned}$$

Determine m_{gas} :

$$\begin{aligned} m_{\text{gas}} &= m_{\text{lleno}} - m_{\text{vacío}} = (40,2959 \text{ g} - 40,1305 \text{ g}) \\ &= 0,1654 \text{ g} \end{aligned}$$

Ejemplo 2

Utilice la ecuación del gas:

$$PV = nRT \quad PV = \frac{m}{M} RT \quad M = \frac{m RT}{PV}$$

$$M = \frac{(0,1654 \text{ g})(0,08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(297,2 \text{ K})}{(0,9741 \text{ atm})(0,09841 \text{ L})}$$

$$M = 42,08 \text{ g/mol}$$

Ejemplo 3

Utilización de la ecuación de los gases ideales en los cálculos estequiométricos de las reacciones.

La azida de sodio, NaN_3 , se descompone a alta temperatura obteniéndose $\text{N}_2(\text{g})$. Con los dispositivos adecuados para iniciar la reacción y retener al sodio metálico que se forma, esta reacción se utiliza en los **sistemas de seguridad de bolsa de aire (air-bag)**. ¿Qué volumen de $\text{N}_2(\text{g})$, medido a 735 mmHg y 26 °C, se obtiene cuando se descomponen 70,0 g de NaN_3 ?



Ejemplo 3

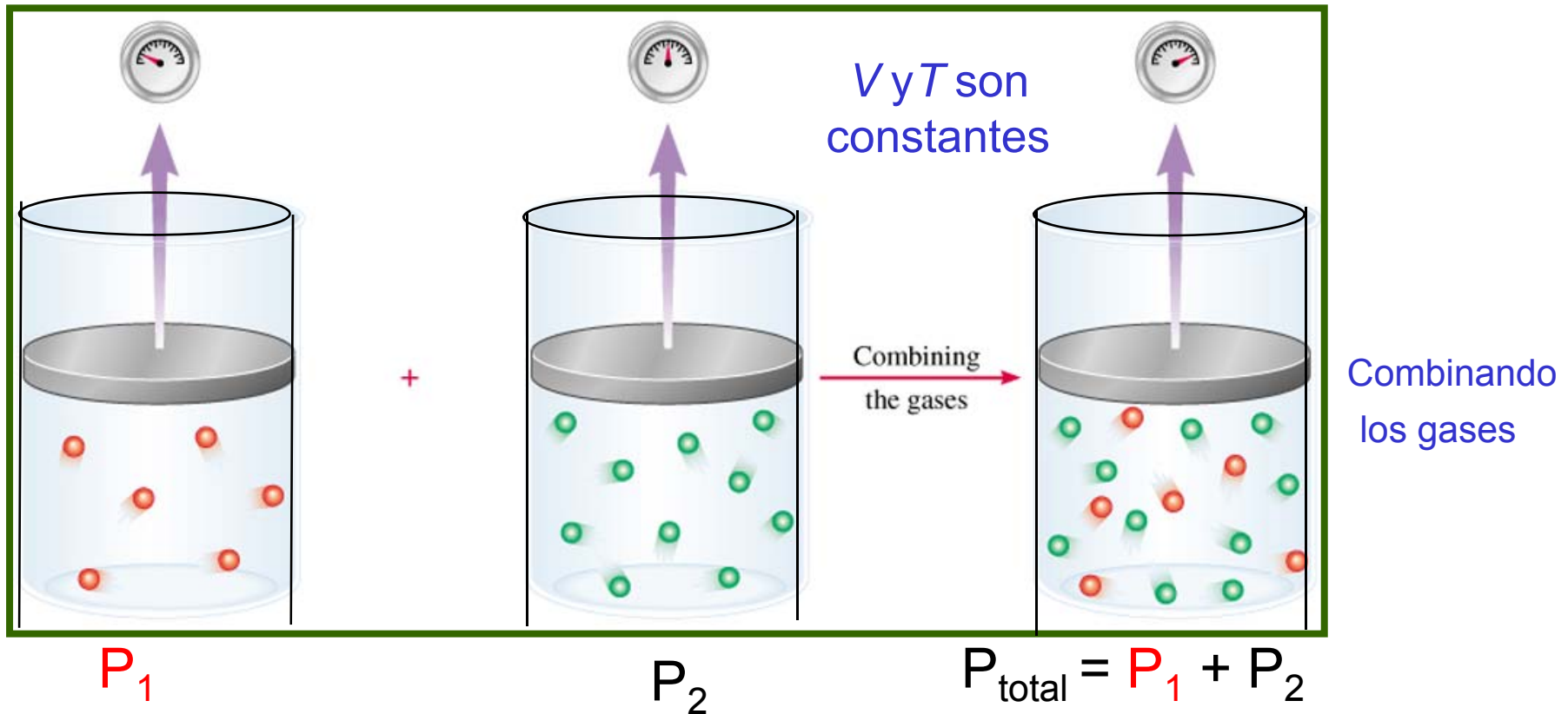
Determine los moles de N₂:

$$n_{\text{N}_2} = 70 \text{ g N}_3 \square \frac{1 \text{ mol NaN}_3}{65,01 \text{ g N}_3/\text{mol N}_3} \square \frac{3 \text{ mol N}_2}{2 \text{ mol NaN}_3} = 1,62 \text{ mol N}_2$$

Determine el volumen de N₂:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(1,62 \text{ mol})(0,08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(299 \text{ K})}{\left\{ (735 \text{ mm Hg}) \frac{1,00 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \right\}}$$
$$= 41,1 \text{ L}$$

Ley de Dalton de presiones parciales

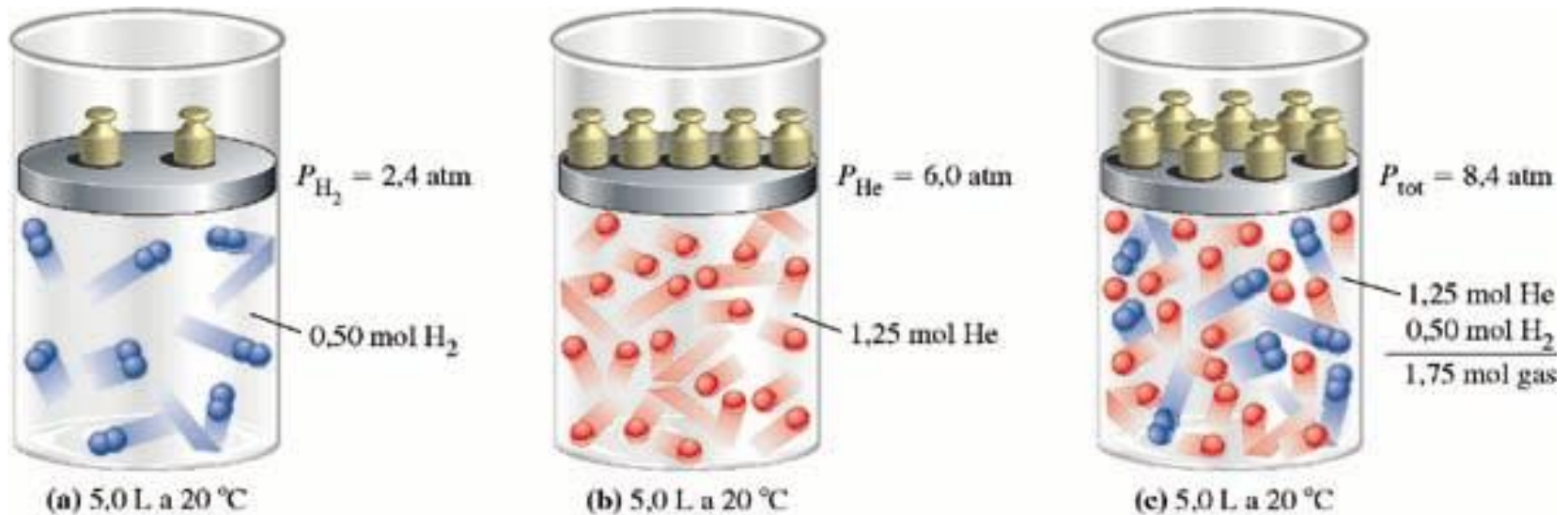


$$P = \sum_i p_i$$

La presión total ejercida por una mezcla de gases es la suma de las presiones parciales de sus componentes

$$x_A = \frac{n_A}{n_T} = \frac{P_A}{P_T} = \frac{V_A}{V_T}$$

Ley de Dalton de presiones parciales



Ley de Dalton de presiones parciales

$$P_{\text{tot}} = P_a + P_b + \dots$$

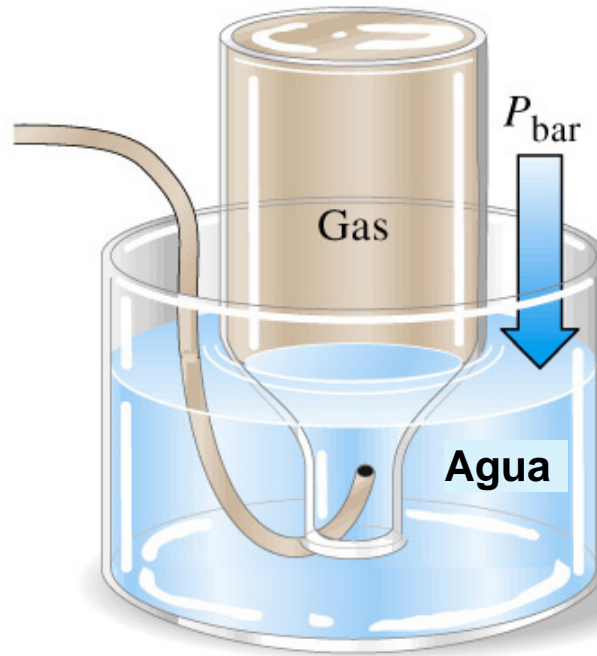
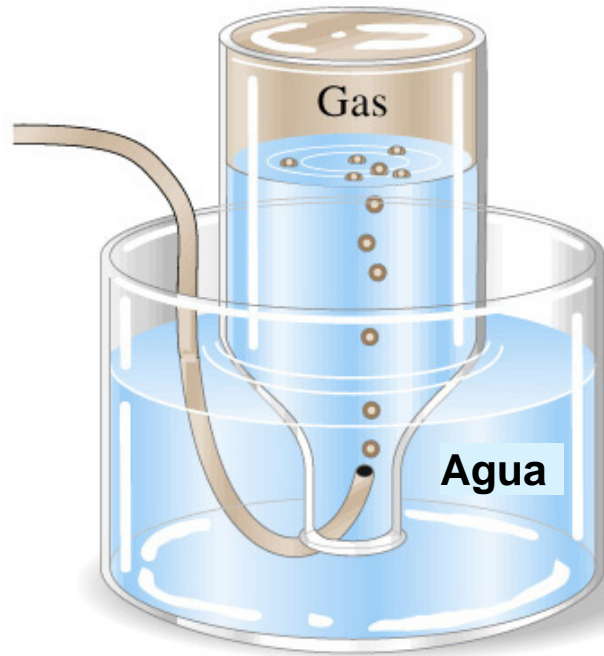
$$V_a = n_a RT / P_{\text{tot}} \quad \text{y} \quad V_{\text{tot}} = V_a + V_b + \dots$$

$$\frac{V_a}{V_{\text{tot}}} = \frac{n_a RT / P_{\text{tot}}}{n_{\text{tot}} RT / P_{\text{tot}}} = \frac{n_a}{n_{\text{tot}}}$$

Recuerde: $\frac{n_a}{n_{\text{tot}}} = \chi_a$

$$\frac{P_a}{P_{\text{tot}}} = \frac{n_a RT / V_{\text{tot}}}{n_{\text{tot}} RT / V_{\text{tot}}} = \frac{n_a}{n_{\text{tot}}}$$

CAMARA NEUMATICA



$$P_{\text{tot}} = P_{\text{bar}} = P_{\text{gas}} + P_{\text{H}_2\text{O}}$$

4.3

Teoría Cinético-molecular

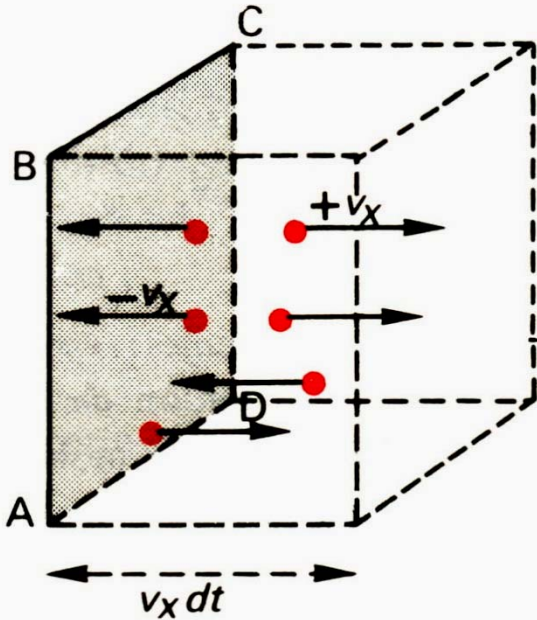
TEORÍA CINÉTICO - MOLECULAR



Hipótesis de la teoría cinética

- Las partículas son masas puntuales en movimiento constante, lineal y al azar.
- Las partículas distan mucho unas de otras.
- Las colisiones son rápidas y flexibles.
- No se ejercen fuerzas entre las partículas.
- La energía total permanece constante.

Presión: valoración de las fuerzas de colisión



- Energía cinética traslacional,
- Frecuencia de las colisiones,
- Impulso o transferencia de momento,
- Presión proporcional al impulso por la frecuencia.

$$e_k = \frac{1}{2} mu^2$$

$$\nu = u \frac{N}{V}$$

$$I = mu$$

$$P \propto \frac{N}{V} mu^2$$

✓ La presión del gas se debe a la fuerza de interacción con las paredes, $P = F/S$

Presión y velocidad molecular

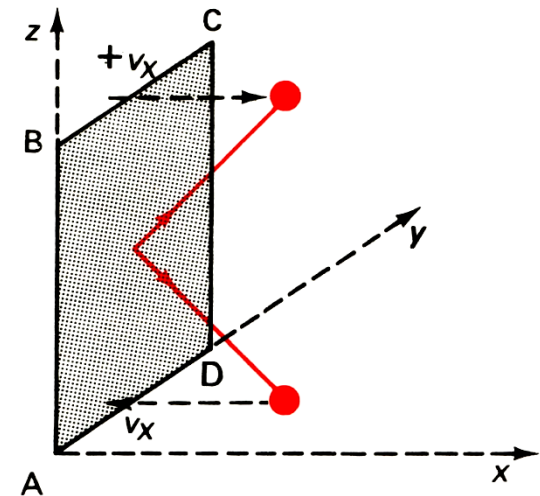
Se introduce $\overline{v_x^2}$ como el valor medio de v_x^2

$$\overline{v_x^2} = \frac{\sum N_v v_x^2}{N}$$

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$$

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{\overline{v^2}}{3} \text{ (simetría)}$$



$$P \propto \frac{N}{V} m \overline{u^2}$$

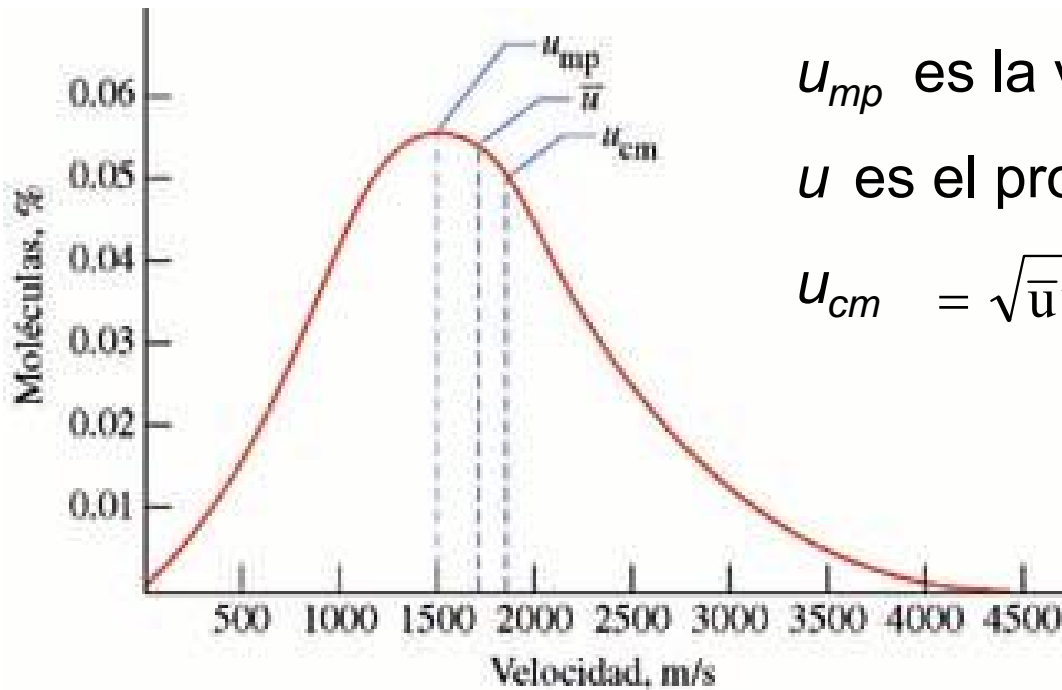


$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \overline{u^2}$$

Presión y velocidad molecular

- Los sistemas tridimensionales nos llevan a:

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \bar{u}^2$$

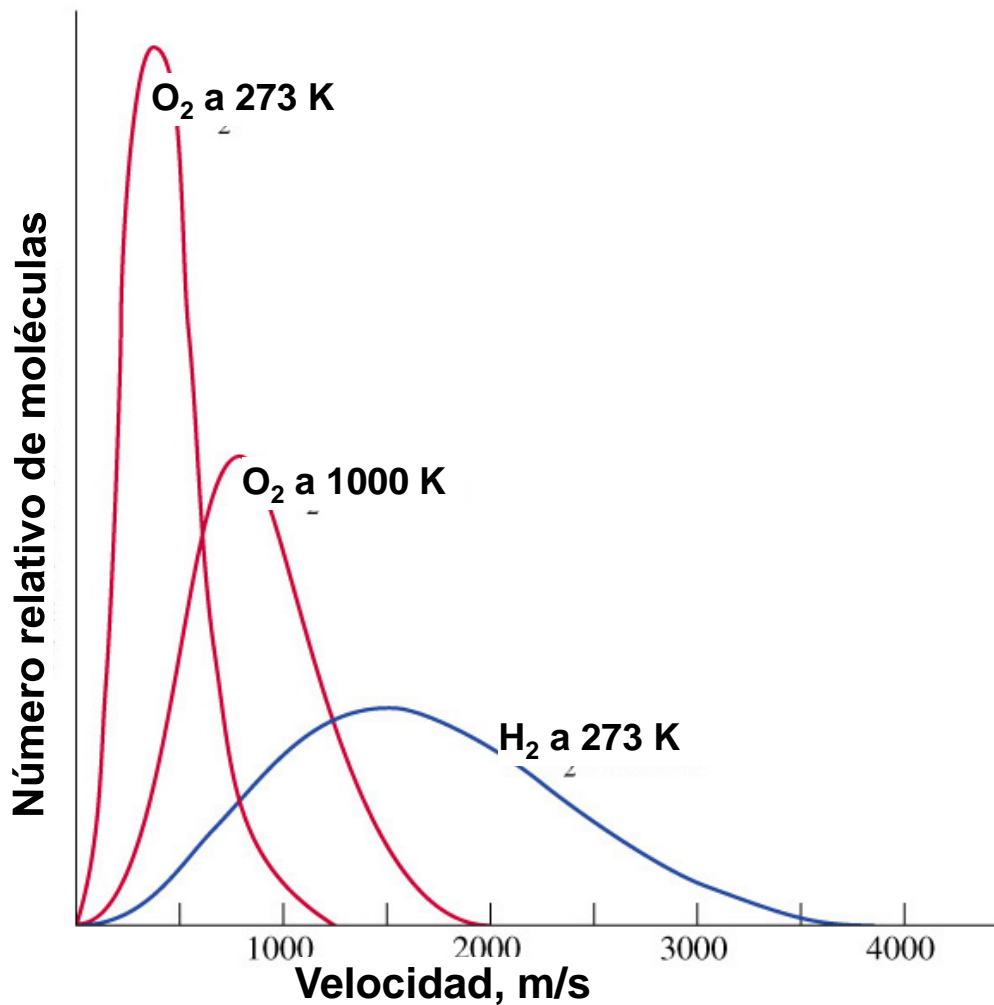


U_{mp} es la velocidad modal.

u es el promedio de las Velocidades.

$$U_{cm} = \sqrt{\bar{u}^2}$$

Distribución de las velocidades moleculares



$$PV = \frac{1}{3} N_A m \bar{u}^2$$

$$PV = RT$$



$$u_{\text{cm}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Gases ideales: Interpretación cinética de la temperatura

$$PV = \frac{1}{3} N_A m \bar{u}^2 = \frac{2}{3} N_A \left(\frac{1}{2} m \bar{u}^2 \right)$$

$$PV = RT$$

$$RT = \frac{2}{3} N_A \bar{e}_c$$

$$\bar{e}_c = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} (T) = \frac{3}{2} \left(\frac{R}{N_A} \right) T = \frac{3}{2} kT$$

La energía cinética media de traslación de una molécula de gas ideal es directamente proporcional a la T

Cte de Boltzmann

Distribución de velocidades

Velocidad más probable →

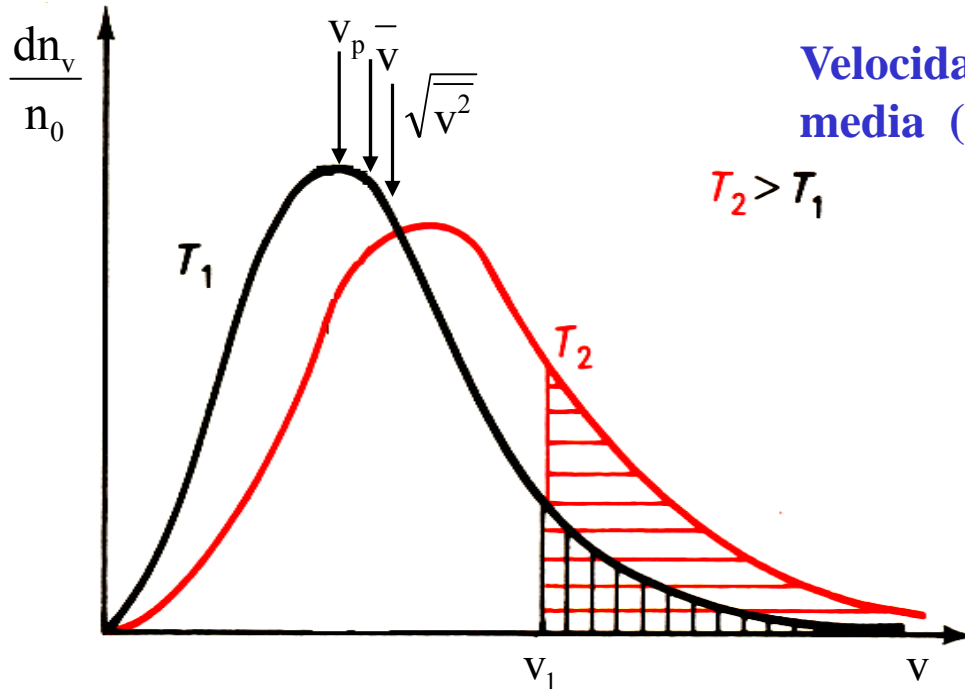
$$v_p = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Velocidad media →

$$\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Velocidad cuadrática media (v_{cm}) →

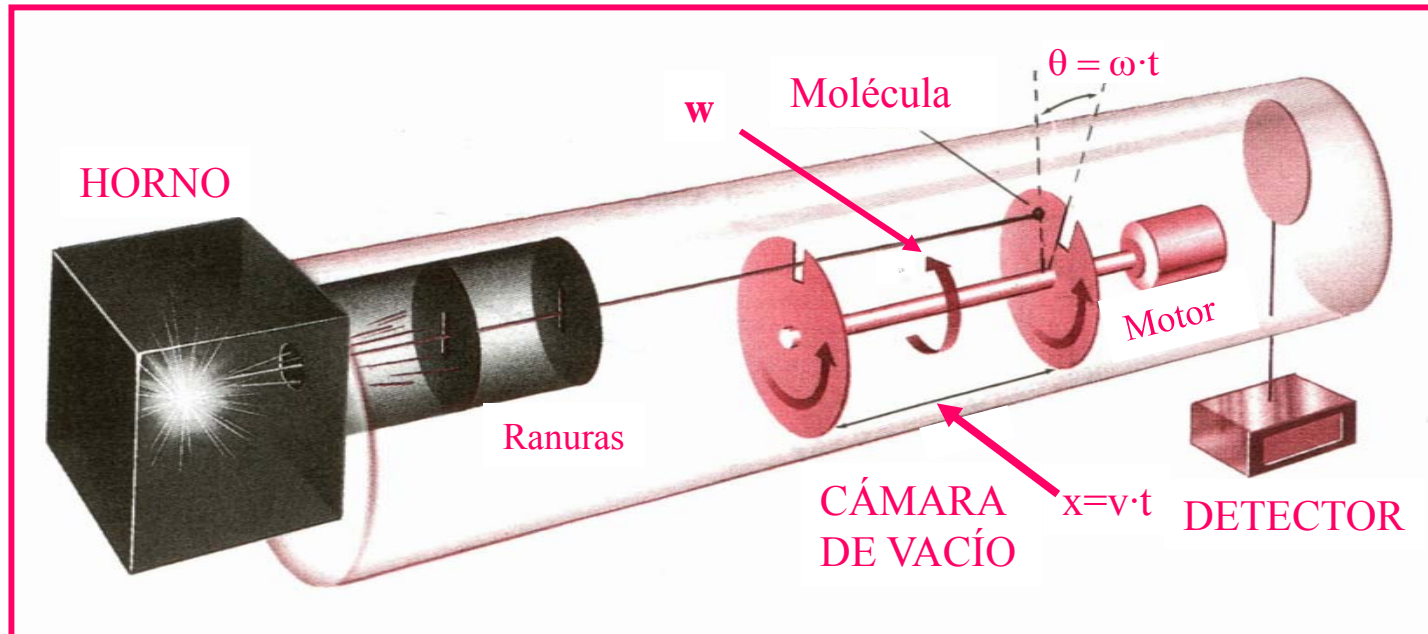
$$\sqrt{\overline{v^2}} = \left(\frac{3kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$$



La v_{cm} es la raíz cuadrada del promedio de los cuadrados de las velocidades de todas las moléculas que hay en la muestra.

Distribución de velocidades moleculares

Aparato para estudiar la distribución de velocidades moleculares



Filtro de velocidades

$$x = v \cdot t_{\text{paso}}$$

$$\theta = \omega \cdot t$$

$$t = \frac{\theta}{\omega} \Rightarrow t_{\text{paso}} = \frac{2\pi}{\omega}$$

$$x = v \cdot \frac{2\pi}{\omega} \Rightarrow v = x \cdot \frac{\omega}{2\pi}$$

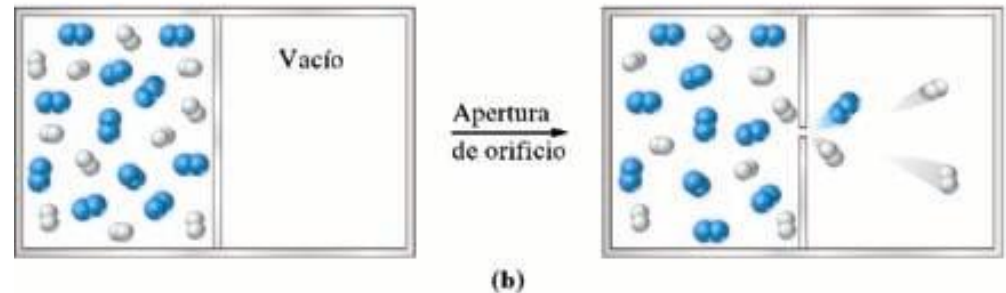
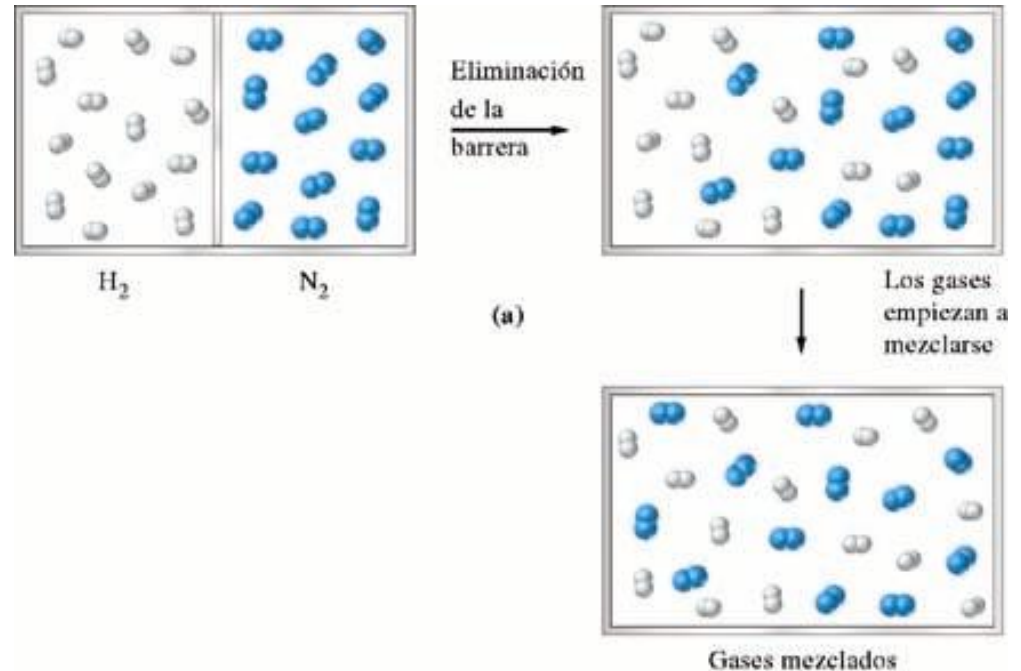
4.4

Propiedades de los gases en la Teoría cinético-molecular

Propiedades de los Gases

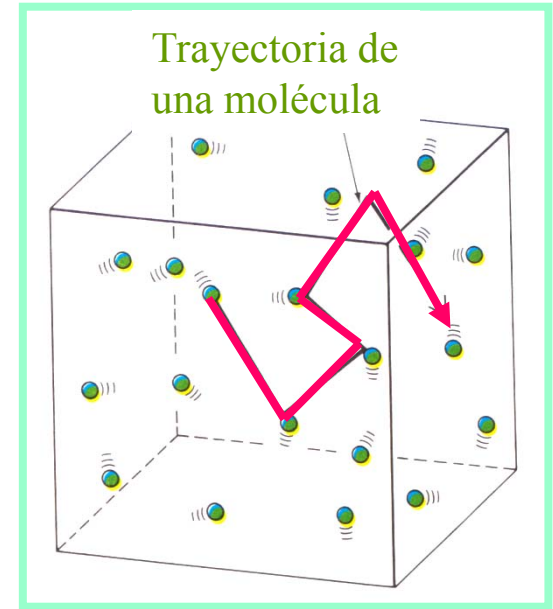
Difusión: movimiento o mezcla gradual de sustancias distintas en virtud de sus propiedades cinéticas.

La velocidad neta es proporcional a la velocidad molecular.



Efusión: escape por un orificio

Aunque las velocidades son elevadas, $10^3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, la aleatoriedad del movimiento hace que los desplazamientos netos sean pequeños.



Difusión / Efusión: Ley de Graham

$\sqrt{\text{relación de masas molares}} = \text{relación de}$

- * velocidades moleculares
- * velocidades de efusión
- * tiempos de efusión
- * distancias recorridas
- * cantidad de gas difundido

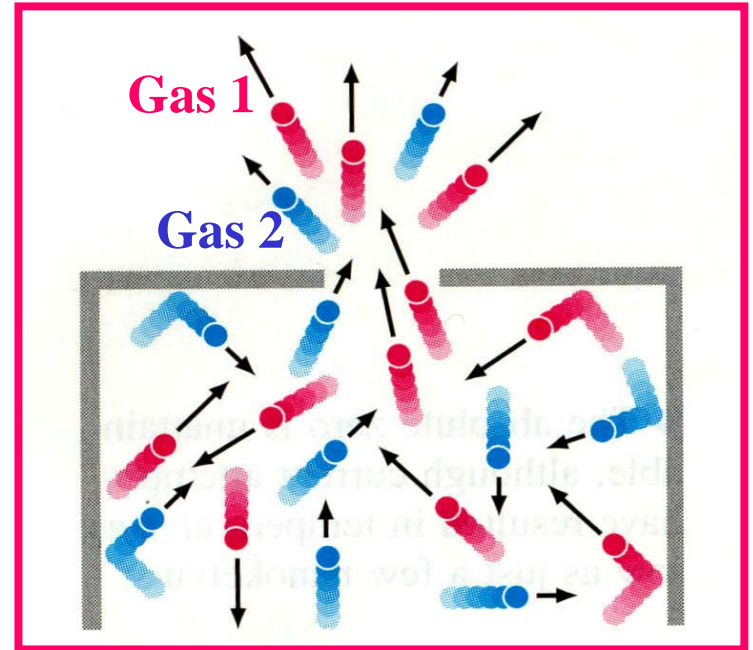
Efusión a través de un orificio

Las moléculas con mayor velocidad, efunden más rápido.

Dos gases diferentes (1 y 2) que están a la misma T y P



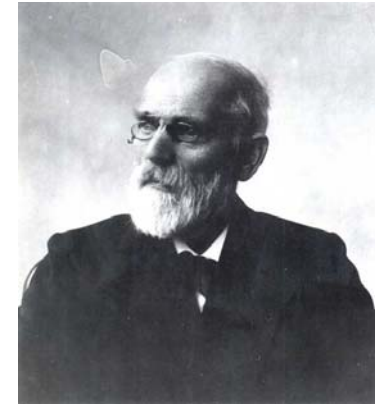
$$\frac{v_{cm(1)}}{v_{cm(2)}} = \frac{\sqrt{v_1^2}}{\sqrt{v_2^2}} = \sqrt{\frac{3RT/M_1}{3RT/M_2}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$



4.5

Gases reales: Ecuación de Estado

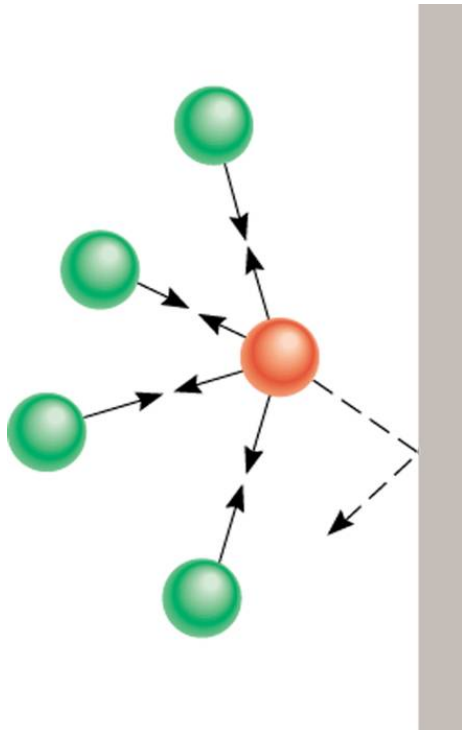
Ecuación de van der Waals



J. Diderik van der Waals

Interacción entre moléculas:

- ❖ Los choques **non son elásticos**.
- ❖ La **fuerza de interacción** con las paredes es **menor**.
- ❖ Las moléculas ocupan un **volumen no despreciable**.



Fuerzas intermoleculares atractivas

Fuerzas intermoleculares
de atracción

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) \cdot (V - nb) = nRT$$

Volumen excluido
por mol

$P_{ideal} > P$

$V_{ideal} < V$

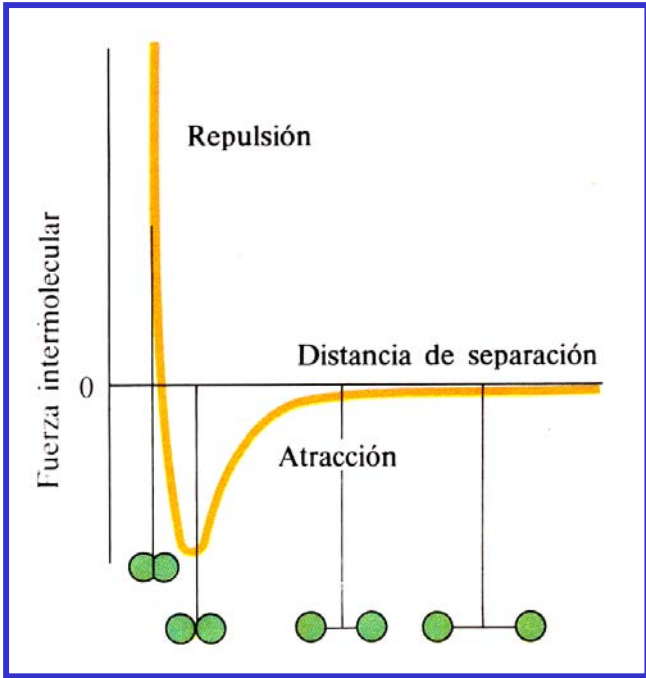


Diagrama de fuerzas intermoleculares en función de la distancia intermolecular l

Constantes de Van der Waals

Gas	a (L ² ·atm·mol ⁻²)	b (L·mol ⁻¹)
H ₂	0,2444	0,02661
N ₂	1,390	0,03913
O ₂	1,360	0,03183
CO	1,485	0,03985
CO ₂	3,592	0,04267

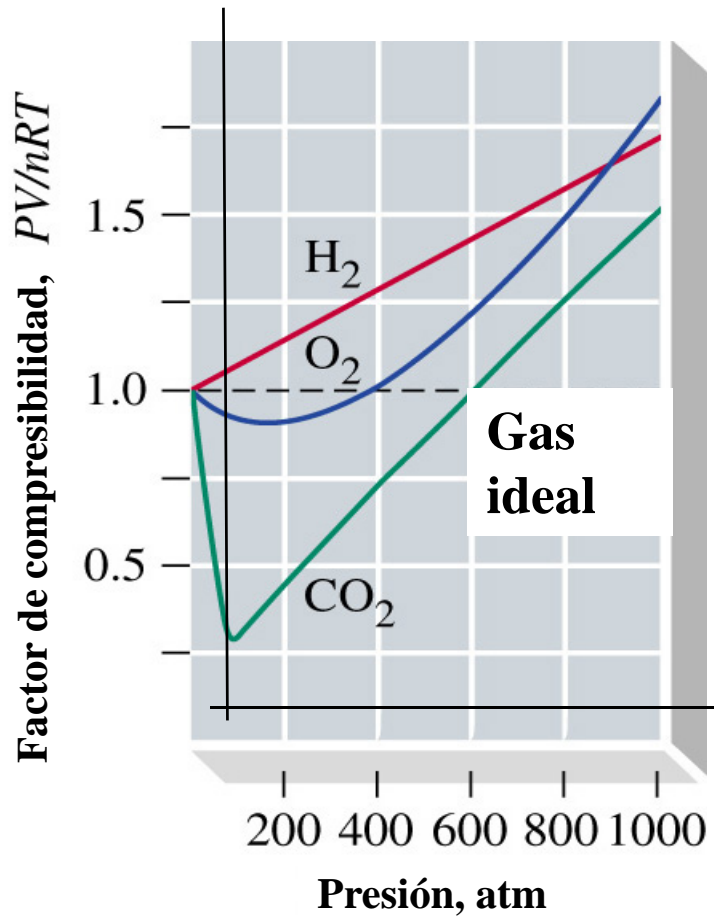
Para 1 mol de gas:

Factor de compresibilidad

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - b) = RT \Rightarrow \frac{PV}{RT} = \frac{V}{V - b} - \frac{a}{RTV}$$

Comportamiento ideal

$$P \rightarrow 0 \Rightarrow V \rightarrow \infty \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \frac{a}{RTV} \rightarrow 0 \\ \frac{V}{V - b} \rightarrow \frac{V}{V} = 1 \end{array} \right\} \frac{PV}{RT} = 1$$



Desviaciones “positivas”

A fuertes presiones
y altas temperaturas



$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{a}{RTV} \ll \frac{V}{V-b} \\ \left(\frac{pV}{RT} \right) \cong \frac{V}{V-b} > 1 \end{array} \right.$$

Desviaciones “negativas”

A presiones moderadas

$$\frac{V}{V-b} = \frac{1}{1-(b/V)} \cong 1 + \frac{b}{V}$$

Factor de compresibilidad:

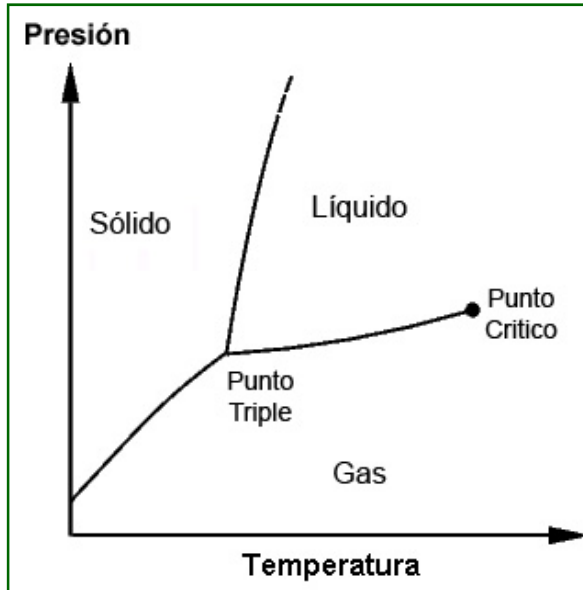
$$\frac{PV}{RT} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{V}$$



$$\left\{ \begin{array}{l} T \uparrow \Rightarrow \frac{a}{RT} \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{PV}{RT} > 1 \quad \Rightarrow \text{ALTAS } T^{\text{AS}} \\ T \downarrow \Rightarrow b - \frac{a}{RT} \approx -\frac{a}{RT} \Rightarrow \frac{PV}{RT} < 1 \quad \Rightarrow \text{BAJAS } T^{\text{AS}} \end{array} \right.$$

Parámetros críticos T_c , P_c

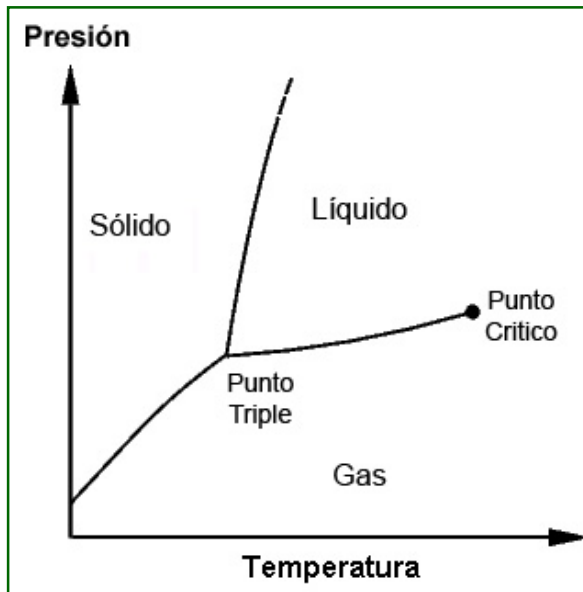
Temperatura crítica (T_c), es la T^a por encima de la cual un gas no puede ser licuado, independientemente de la Presión aplicada.



Sustancia	T_c , K	P_c , atm
Gases permanentes (no pueden ser licuados a 298 K)		
H ₂	33,3	12,8
N ₂	126,2	33,5
O ₂	154,8	50,1
CH ₄	191,1	45,8
Gases no permanentes (pueden ser licuados a 298 K)		
CO ₂	304,2	72,9
HCl	324,6	82,1
NH ₃	405,7	112,5
SO ₂	431,0	77,7
H ₂ O	647,3	218,3

Constantes de Van der Waals

Las Constantes **a** y **b** pueden ser calculadas a partir de los **parámetros crítico**: T_c y P_c



T_c, P_c, V_c

$$P_c \cdot V_c = \frac{3}{8} R \cdot T_c$$

$$a = 3 \cdot P_c \cdot V_c^2$$

$$b = \frac{V_c}{3}$$



Fin de Capítulo