

UNIDAD 9. ESTADO GASEOSO

¿CÓMO SE COMPORTAN LOS GASES AL CAMBIAR LA PRESIÓN Y LA TEMPERATURA?

DESEMPEÑO ESPERADO: El estudiante reconoce las leyes de los gases, las variables que intervienen y aplica las mismas en situaciones cotidianas.

1. ESTADOS FÍSICOS DE LA MATERIA.

Es bien sabido que la materia existe en tres estados físicos: gaseoso, líquido y sólido. Todas las sustancias pueden existir en los tres estados. El nitrógeno y el oxígeno, los principales constituyentes del aire, son sólidos por debajo de $-209,86^{\circ}\text{C}$ y $-218,4^{\circ}\text{C}$ respectivamente; a menos de $-195,8^{\circ}\text{C}$ y $-183,0^{\circ}\text{C}$ respectivamente son líquidos. Las primeras temperaturas son las temperaturas de fusión y las últimas las temperaturas de ebullición de esos dos compuestos.

Los sólidos son sustancias materiales muy rígidas y para lograr una deformación en ellos es preciso aplicar fuerzas muy grandes.

Los líquidos no tienen formas definidas, sino que adoptan las del recipiente que los contiene. Sin embargo, un peso dado de líquido ocupará siempre el mismo volumen a una temperatura definida.

Los gases no tienen formas ni volúmenes definidos, en consecuencia, tanto la forma como el volumen de los gases cambiará según el recipiente que los contiene.

2. MEDICIÓN DE LA PRESIÓN DEL AIRE.

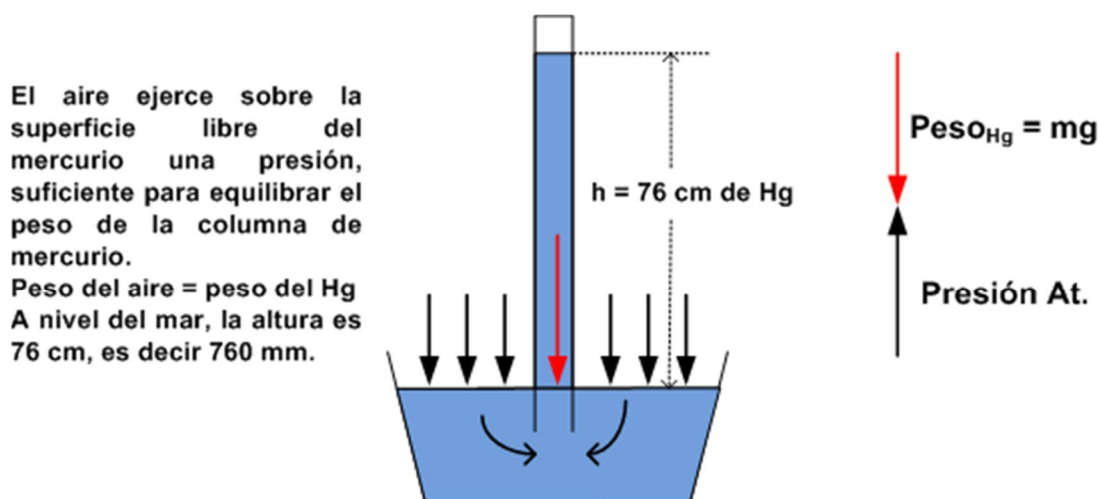


Figura 1. BARÓMETRO DE MERCURIO. Experimento realizado por Torricelly

Antes de estudiar las leyes de los gases, es conveniente analizar la medición de la presión de un gas. La atmósfera abierta se puede considerar como un gas confinado únicamente por la gravedad; por tanto la atmósfera no tiene un límite superior definido, sino que gradualmente

disminuye su densidad al aumentar la altura. En estas condiciones, ejercerá una fuerza (o peso) sobre una superficie unitaria debido sólo a su masa, y esta fuerza disminuirá al aumentar la altura, a medida que se reduce la densidad. Esta fuerza por unidad de área se define como la presión que ejerce la atmósfera, o simplemente presión atmosférica, la cual se mide con un BARÓMETRO. Se puede construir un barómetro sencillo con un tubo de vidrio de unos 80 cm de longitud, al que se sella uno de los extremos y se le llena con mercurio. Luego el tubo se invierte con cuidado dentro de un recipiente con mercurio, como se ilustra en la Figura. El mercurio descenderá por el tubo, creando un vacío en la parte superior (llamado vacío de Torricelli en honor del inventor del barómetro), hasta que la fuerza, F_a , de la atmósfera, que tiende a empujar al mercurio en forma ascendente, sea igual a la fuerza de gravedad F_g , que tiende a hacer descender el mercurio. Desde el punto de vista cuantitativo, esta condición de equilibrio es

$$F_a = F_g$$

La fuerza de gravedad es: $F_g = mg$

m = masa del mercurio en el tubo, g = aceleración de la gravedad.

La masa se obtiene a partir de la densidad del mercurio (= 13,6 g/cm³) y el volumen, V , de la columna.

$$m = d.V$$

El volumen, V , del mercurio se calcula como el área de la base de la columna, A , por la altura de la columna, h .

$$V = A.h$$

Combinando las ecuaciones se obtiene: $F_g = d.g.A.h$

La presión de la atmósfera se define, $P_a = F_a/A$

Así: $P_a = F_a/A = F_g/A = dgh$

$$P_a = d.g.h$$

Cuando Torricelli realizó su experimento a nivel del mar en Italia, el valor que observó para h , es decir la altura de la columna, fue 76 cm (= 760 mm). Esta altura se define actualmente como la **presión atmosférica normal** (es decir a nivel del mar) y se ha llamado **1 atmósfera** (= 1 at).

$$1 \text{ at} = \text{Presión atmosférica normal} = P_{at} = 76 \text{ cm de Hg} = 760 \text{ mm de Hg}$$

Esta presión se puede expresar en dinas/cm². Veamos:

$$P_{at} = 1 \text{ at} = 13,6 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 980 \frac{\text{cm}}{\text{seg}^2} \times 76 \text{ cm} = 1,013 \times 10^6 \frac{\text{dinas}}{\text{cm}^2}$$

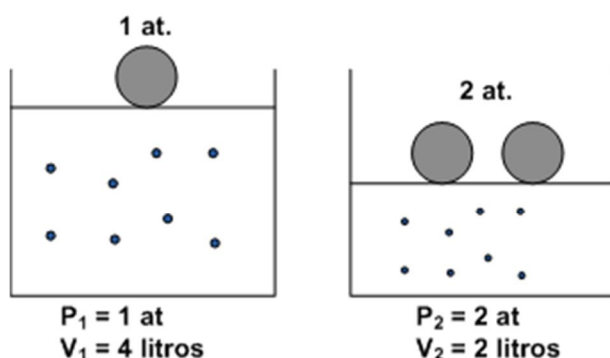
Por un procedimiento similar y utilizando las unidades apropiadas se puede demostrar que:

$$\begin{aligned} 1 \text{ at} &= 1,013 \times 10^5 \text{ Newtons/m}^2 \\ 1 \text{ at} &= 14,6 \text{ lbf/pulg}^2 \\ 1 \text{ at} &= 10,34 \text{ m agua} \end{aligned}$$

3. LEYES DE LOS GASES

Como mencionamos antes, el estado gaseoso de la materia es relativamente el más sencillo, ya que las moléculas del gas están más separadas que en los estados sólido o líquido y, por tanto, están relativamente libres de interacciones mutuas. Por esta razón, las propiedades de la materia en el estado gaseoso son más fáciles de interpretar, si nos basamos en un modelo supuesto de la estructura de la materia. Se ha hecho un estudio de las generalizaciones empíricas, que se conocen como las leyes de los gases, el cual describe cómo actúan éstos en diferentes condiciones y ha sido factor primordial en la postulación de la existencia de entidades discretas denominadas átomos y moléculas.

3.1. LEY DE BOYLE.



LEY DE BOYLE MARIOTTE: “A temperatura constante, el volumen de un gas es inversamente proporcional a la presión que soporta”.

Figura 2. Ley de Boyle

La generalización empírica fue el resultado de los trabajos iniciales de Robert Boyle (1662), quien descubrió que cuando una cantidad fija de aire, a una temperatura constante, se somete a diferentes presiones, el volumen del aire varía en proporción inversa a la presión. Esta relación inversa se expresa cuantitativamente como sigue:

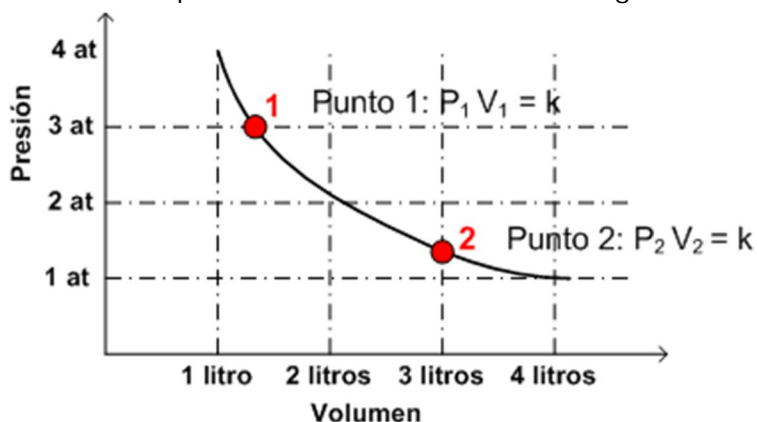


Figura 3. Representación Gráfica (hipérbola) de la ley de Boyle Mariotte

$$V \propto \frac{1}{P} \Rightarrow V = \frac{k}{P} \Rightarrow PV = k$$

Gráficamente los datos corresponden a una hipérbola (Ver Figura 3). En un proceso, en donde partimos de un gas a unas condiciones iniciales (P_1, V_1) y se quiere conocer el estado del gas a unas condiciones finales (P_2, V_2), puesto que el producto de la presión por el volumen es igual a constante, a una temperatura específica se concluye que $P_1V_1 = P_2V_2$; T y n constantes (Ley de Boyle en un proceso)

Ejemplo 1: Una muestra de gas a 25°C ocupa un volumen de 2 l, a una presión

de 650 mmHg. Calcule el volumen a la presión atmosférica normal.

Estado Inicial:	P_1	=	650 mmHg	V_1	=	2 litros
Estado Final :	P_2	=	1 at	=	76 cm Hg	= 760 mmHg

$$V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{2l \times 650 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg}} = 1,71 \text{ l}$$

Actividad de Refuerzo 1.

Se tienen 0,2 g de hidrógeno (H₂) en un recipiente de 30 litros a una temperatura de 27^oC. La presión ejercida por este gas es 623 Torr¹. Si se pasan a un recipiente de 90 litros, ¿cuál será la nueva presión?

3.2. PRINCIPIO DE AVOGADRO

En 1811 el químico italiano Amadeo Avogadro propuso una hipótesis para explicar diversos hechos que había observado con gases que participaban en reacciones químicas. Esta hipótesis que hoy se conoce como principio de Avogadro establece que a las mismas condiciones de temperatura y presión, volúmenes iguales de todos los gases contienen el mismo número de moles (o moléculas). Matemáticamente esta afirmación conduce a:

$$V \propto n \quad (T \text{ y } P \text{ const})$$

$$P \propto n \quad (T \text{ y } V \text{ const})$$

3.3. LAS CONDICIONES NORMALES.

Para un número de moles de gas dado (supongamos 1 mol), su volumen depende de la presión y la temperatura, según lo establecen la Ley de Boyle y la ley de Charles que estudiaremos en el apartado siguiente. Por consiguiente, cuando se da el volumen de una muestra de gas hay que especificar las condiciones de presión y temperatura a las que midió tal volumen. Para evitar estar dando tantas medidas, se estableció un estado de referencia, o sean unas **condiciones normales (CN)** o estándar. Las condiciones normales para un gas son: 1 atmósfera de presión (= 760 mmHg) y 0^oC (= 273^oK). Experimentalmente se ha encontrado que el volumen ocupado por 1 mol de cualquier gas a CN es 22,4 litros.

Actividad de Refuerzo 2. Encontrar el volumen ocupado por 27 g de agua a CN.

3.4. LEY DE CHARLES.

La ley de Boyle estudia el cambio de volumen de una masa dada de gas para un cambio de presión a temperatura constante; este proceso a temperatura constante se conoce como proceso isotérmico. El primer estudio experimental de los procesos isobáricos (presión constante) en fase gaseosa lo hizo J. Charles (1787) y lo verificó Gay-Lussac (1802). Ver figura 4.

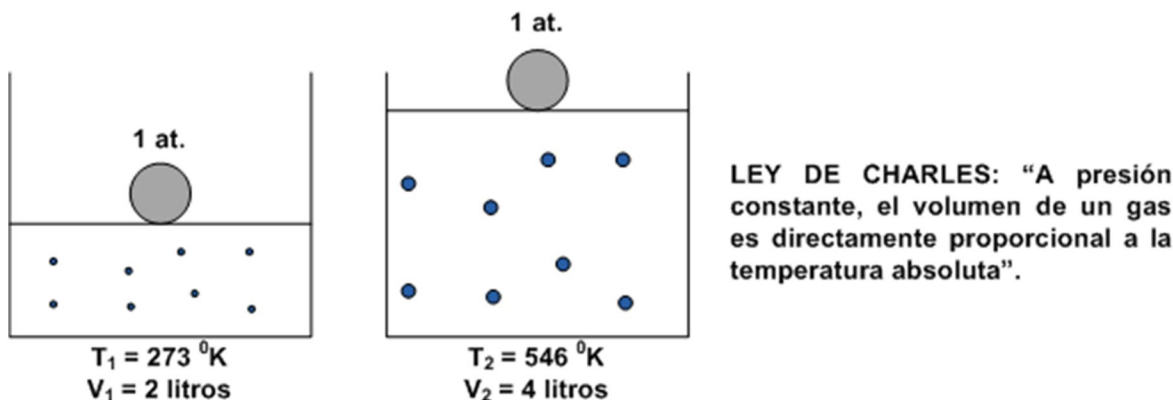
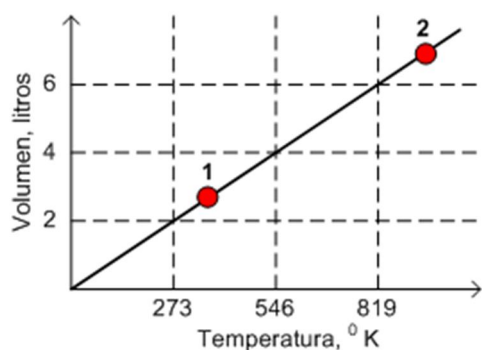


Figura 4. Ley de Charles

¹ 1Torr es una unidad de presión llamada Torricelli. 1 Torr es igual a 1 mm Hg.

La figura 5 muestra el comportamiento de un gas a presión constante (ley de Charles). Se puede observar que el volumen es proporcional a la temperatura absoluta.



Punto 2: $V_2 = k T_2$

Punto 1: $V_1 = k T_1$

$$V \propto T \Rightarrow V = k T$$

Aplicada a un proceso la ecuación se convierte en

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Figura 5. Ley de Charles. Cuando el volumen de un gas tiende a 0 °K, el volumen del gas también tiende a cero

Ejemplo 2: un balón de caucho inflado con helio ocupa un volumen de 630 ml a 25°C. Si se coloca en un congelador, su volumen disminuye a 558 ml. ¿Cuál es la temperatura del congelador en °C?

Estado Inicial: $V_1 = 630 \text{ ml}$ $T_1 = 25^\circ\text{C} = 298^\circ\text{K}$
 Estado final : $V_2 = 558 \text{ ml}$ $T_2 = ?$

$$T_2 = \frac{558\text{ml}}{630\text{ml}} \times 298^\circ\text{K} = 264^\circ\text{K} \Rightarrow t_2 = 264 - 273 = -9^\circ\text{C}$$

Actividad de Refuerzo 3. Se tienen 45 litros de un gas a -25°C. Encontrar el volumen del gas a -25 °F.

3.5. LEY DE GAY – LUSSAC.

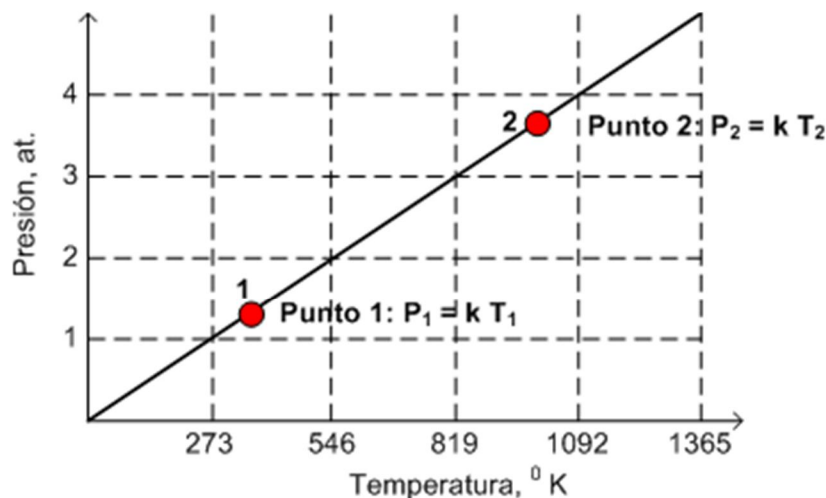


Figura 6. Ley de Gay - Lussac. "A volumen constante, la presión de un gas es directamente proporcional a la temperatura absoluta".

El trabajo de Gay - Lussac corresponde al comportamiento de los gases a volumen constante, variando la presión y la temperatura. Ver figura 6.

$$P \propto T \Rightarrow P = kT \Rightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

3.6. ECUACIÓN DE ESTADO PARA GASES IDEALES.

Las leyes de Boyle, Charles y el principio de Avogadro dan las relaciones entre la presión, el volumen, la temperatura y la cantidad de gas en moles. Las ecuaciones de estas leyes indican que el estado de un gas que se comporte idealmente o muy cerca de lo ideal, se podría describir con claridad si se dan su presión, temperatura, volumen o moles de gas. Además, estas ecuaciones señalan que las variables P, V, T y n no son independientes entre sí, sino que están ligadas por una ecuación. La ecuación combinada, que da la relación entre las variables se conoce como ECUACIÓN DE ESTADO del gas. Veamos cómo obtenerla:

$$\text{Boyle: } V \propto \frac{1}{P} \quad \text{Charles: } V \propto T \quad \text{Avogadro: } V \propto n$$

$$\text{Resumen: } V \propto \frac{nT}{P} \quad ; \quad V = \frac{nRT}{P}$$

R es la constante de proporcionalidad en la ecuación de estado. Se puede calcular recordando que 1 mol (n = 1) de cualquier gas a 0°C (T = 273^oK) y 1 atmósfera de presión (P=1 at) ocupa un volumen de 22,4 litros (V = 22,4 litros).

$$R = \frac{1 \text{ at} \times 22,4 \text{ l}}{1 \text{ mol} \times 273^{\circ} \text{ K}} = 0,082 \frac{\text{at} \times \text{l}}{\text{K} \times \text{mol}}$$

En un proceso en donde una muestra fija de gas (n₁ = n₂ = n) se lleva de un estado inicial (P₁, V₁, T₁) a un estado final (P₂, V₂, T₂) se cumple:

$$n_1 = \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = n_2 \Rightarrow \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

Ejemplo 3. Se tiene gas carbónico (CO₂) en un recipiente de 45 litros a 467 mmHg y 30°C. Encontrar los moles y los gramos de CO₂ en el recipiente.

Datos:

V	=	45 litros
P	=	467 mmHg = 467 mmHg x (1 at/760 mmHg) = 0,614 at
T	=	30°C = 30 + 273 = 303 °K
M	=	44 g/mol (M = peso molecular del CO ₂)
n	=	? (moles de gas)
a	=	? (gramos de gas)

$$n = \frac{45 \text{ l} \times 0,614 \text{ at}}{0,082 \frac{\text{at} \times \text{l}}{\text{K} \times \text{mol}} \times 303^{\circ} \text{ K}} = 1,112 \text{ moles CO}_2$$

n = a/M , luego a = n.M

a = 1,112 moles x (44 g/mol) = 48,928 gramos de CO₂

4. APLICACIONES DE LA ECUACIÓN DE ESTADO PARA GASES IDEALES

4.1. PARA CALCULAR EL PESO MOLECULAR DE UN GAS:

En el ejemplo 3 se puede observar que la ecuación de estado nos permite encontrar los gramos de gas presentes en un volumen dado.

$$PV = nRT = \frac{a}{M} RT \Rightarrow M = \frac{aRT}{PV}$$

4.2. PARA CALCULAR LA DENSIDAD DE UN GAS

$$PV = nRT = \frac{a}{M} RT \Rightarrow d = \frac{a}{V} = \frac{PM}{RT}$$

Ejemplo 4. Encontrar la densidad del oxígeno, O_2 , a condiciones normales.

$$d = \frac{1at \times 32 \frac{g}{mol}}{0,082 \frac{at \times l}{K \times mol} \times 273^{\circ}K} = 1,43 \frac{g}{l}$$

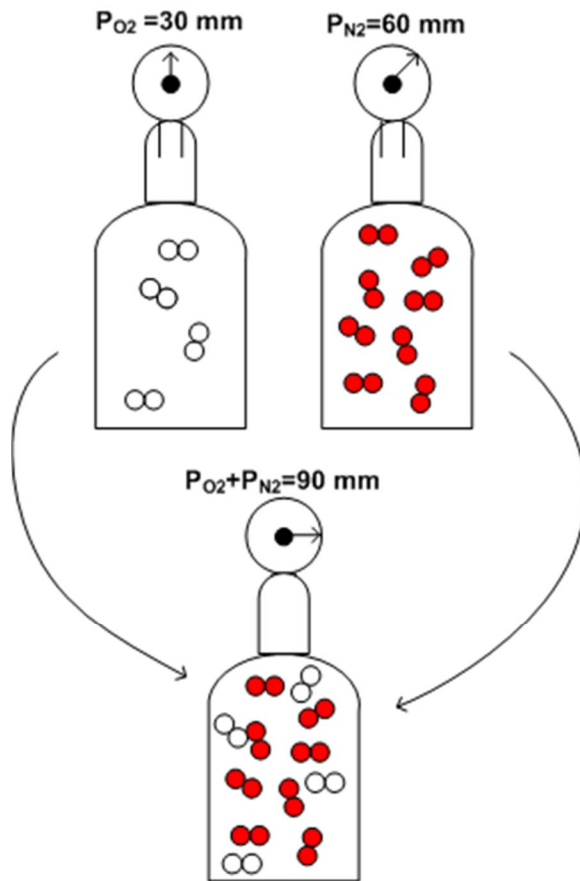
Actividad de Refuerzo 4.

- Porqué una chuspa de color negro llena de aire asciende fácilmente en un día caluroso?
- Dos gramos de un gas ideal ocupan un volumen de 8.4 litros a condiciones normales. ¿Cuál será el volumen a $91^{\circ}C$ y 76 cm de Hg?

5. LEY DE DALTON.

En las leyes anteriores hemos estudiado el comportamiento de un gas cuando se encuentra solo. Debido a la gran difusividad de los gases, cuando dos o más de ellos se ponen en contacto, se mezclan completamente.

El comportamiento observado cuando dos o más gases se colocan en un mismo recipiente, fue estudiado por Jhon Dalton (1801). En la figura 7 se observa que al mezclar los dos gases, la presión total debida a la mezcla es igual a la suma de las presiones que ejerce cada uno de los gases (esta presión se conoce como presión parcial). Un experimento como este le permitió a Dalton formular su ley.



LEY DE DALTON: “En una mezcla de gases, la presión total ejercida por la mezcla, es igual a la suma de las presiones parciales (la que ejerce cada gas independientemente)”.

$$P_t = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n$$

En la figura se puede observar la presión que ejerce cada gas y la presión total de la mezcla.

El volumen del recipiente es el mismo en los tres casos.

Figura 7. Presión en una mezcla de gases que no reaccionan

PREGUNTAS EXPLICADAS. En un recipiente de 10 litros se colocaron 2 g de H₂, 8 g de O₂ y 17 g de NH₃. Se midió la presión dentro del recipiente y dio 9400 mm de Hg. Calcular, la temperatura, la fracción molar y la presión parcial de cada uno de los gases.

Paso 1. Encontrar los moles de cada gas.

Hidrógeno: $2 \text{ g} \times (1 \text{ mol}/2 \text{ g}) = 1 \text{ mol}$

Oxígeno: $8 \text{ g} \times (1 \text{ mol}/32 \text{ g}) = 0,25 \text{ moles}$

Amoníaco: $17 \text{ g} \times (1 \text{ mol}/17 \text{ g}) = 1 \text{ mol}$

Moles totales de mezcla = 2,25

Paso 2. Encontrar la fracción molar de cada gas. Esta se define como los moles parciales de gas dividido por los moles totales.

Fracción molar del Hidrógeno = $X_{H_2} = 1/2,25 = 0,444$

Fracción molar del oxígeno = $X_{O_2} = 0,25/2,25 = 0,111$

Fracción molar del amoníaco = $X_{NH_3} = 1/2,25 = 0,444$

Paso 3. Calcular la temperatura de la mezcla de gases. Como la temperatura es una propiedad intensiva, es decir, no depende de la masa, se puede calcular a partir de la presión parcial de cada gas, o a partir de la presión total.

$$PV = nRT \Rightarrow T = PV/nR$$

$$\text{Presión total} = 9400 \text{ mm}/(760 \text{ mm}/1 \text{ at}) = 12,4 \text{ at}$$

$$\text{Moles totales} = n_T = 2,25$$

El volumen de la mezcla de gases es el mismo de cada gas, es decir, 10 litros (dato del problema).

$$R = 0,082 \text{ at} \times \text{litro} / {}^{\circ}\text{Kmol}$$

$$T = \frac{12,4 \text{ at} \times 10 \text{ litros}}{2,25 \text{ moles} \times 0,082 \frac{\text{at} \times \text{litro}}{{}^{\circ}\text{K} \times \text{mol}}} = 672,1^{\circ}\text{K}$$

Paso 4. Calcular la presión parcial de cada gas. No se escriben las unidades en el procedimiento, el estudiante debe verificarlas. $P_i = nRT/V$

$$\text{Hidrógeno: Presión parcial} = (1 \times 0,082 \times 672,1)/10 = 5,51 \text{ at}$$

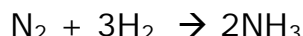
$$\text{Oxígeno: Presión parcial} = (0,25 \times 0,082 \times 672,1)/10 = 1,38 \text{ at}$$

$$\text{Amoníaco: Presión parcial} = (1 \times 0,082 \times 672,1)/10 = 5,51 \text{ at}$$

$$\text{Observe que la suma de las presiones parciales es la total:} = 12,4 \text{ at}$$

6. LEY DE GAY LUSSAC APLICADA A MEZCLAS DE GASES QUE REACCIONAN

Es una ley que se aplica a gases (mezclas) que reaccionan. Gay Lussac demostró que los volúmenes de gases que reaccionan están en relación directa con los coeficientes de la reacción balanceada, siempre que reactivos y productos se encuentren a la misma presión y temperatura. En la reacción en fase gaseosa:



1 mol de N_2 con 3 moles de H_2 , producen 2 moles de NH_3 . De acuerdo con la ley de Gay Lussac, 1 volumen de N_2 con 3 volúmenes de H_2 produce 3 volúmenes de NH_3 . Si es a condiciones normales, podemos afirmar que 22,4 litros (= 1 mol) de N_2 con $3 \times 22,4$ litros de H_2 (= 3 moles) produce $2 \times 22,4$ litros de NH_3 (= 2 moles). Si los reactivos están a temperatura diferente que los productos, se aplica la ecuación de estado a cada especie involucrada en la reacción con el fin de establecer las mismas condiciones de presión y temperatura para todas las especies.

7. LEY DE GRAHAM

$$v_{\text{difusion}} = \frac{k}{\sqrt{M}} = \frac{k}{\sqrt{d}}$$

Conocida también como la ley de difusión. Graham encontró que la velocidad de difusión de un gas es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del peso molecular del gas. Como hay una relación directa entre la densidad y el peso molecular del gas, se puede afirmar también

que la velocidad de difusión es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la densidad del gas.

8. ACTIVIDADES DE MEJORAMIENTO

1. Si la presión atmosférica en un día cualquiera es 29 pulgadas de mercurio, cuál será la presión en un barómetro de agua? Exprese el resultado en metros y pulgadas de agua.
2. ¿Qué ocurrirá a los astronautas en el transbordador espacial, si estando girando alrededor de la tierra, se abre accidentalmente una de las compuertas de acceso a la nave?
3. Una cápsula de 150 ml contiene H_2S a 23°C y 2000 torr. Qué volumen ocupará el gas a 15°C y 0.93 at.?
4. Un cilindro se llena con una gas a una presión de 120 at. El cilindro se llena y almacena a 25°C y tiene un factor de seguridad de 50 at. Cuanto subiría la temperatura antes de explotar el cilindro?
5. Se tienen 150 ml de argón a 20°C y 1.10 at. Cuantos gramos de argón están presentes en la muestra?
6. Un tanque de acero contiene N_2 a 25°C y 10 atmósferas. Calcular la presión interna del gas, cuando se calienta el tanque a 150°C .
7. Cinco gramos de un gas ocupan 2,0 litros a 20°C y 0,5 atmósferas. ¿Cuál es su volumen en condiciones normales, suponiendo que se comporta idealmente?
8. El peso molecular de un gas se puede medir si se determina el tiempo requerido para que el volumen de un gas conocido se difunda a través de un agujerito a presión constante. El aparato se calibra midiendo el tiempo necesario para que el mismo volumen de O_2 se difunda a través del agujerito a las mismas condiciones. Se halló que el tiempo de difusión del oxígeno es 60 segundos y el del gas desconocido 120 segundos. ¿Cuál es el peso molecular del gas desconocido?