



ESTADO GASEOSO



De acuerdo con la estructura que presentan las moléculas, se establecen entre ellas diferentes fuerzas de atracción, denominadas fuerzas de cohesión, tales como fuerzas electrostáticas, dipolo-dipolo, unión puente de hidrógeno; etcétera.

En contraposición con estas fuerzas, se encuentran las fuerzas de repulsión, que se originan entre las nubes electrónicas de las moléculas vecinas. Como resultado de estas interacciones moleculares, las sustancias pueden presentarse en estado gaseoso, líquido o sólido

- ♣ En el **estado gaseoso**, las moléculas son independientes unas de otras y están en continuo movimiento de traslación y rotación sobre su eje. En consecuencia, los gases carecen de forma y volumen propio.
 - ♣ En el estado líquido, las moléculas se deslizan unas sobre otras pero las fuerzas de cohesión no permiten que se separen entre sí. Entonces los líquidos presentan forma variable y volumen constante.
 - ♣ En el estado sólido, las moléculas o partículas ocupan posiciones fijas y carecen de movimiento de traslación porque las fuerzas de cohesión son muy intensas. Por lo tanto, los sólidos tienen forma y volumen constante.
- En los sólidos, las moléculas pueden disponerse de dos modos diferentes:

- a) ordenada regularmente, adoptando formas geométricas definidas, llamadas cristales, características de cada sustancia (estado cristalino).
- b) en forma desordenada, como si se tratara de líquidos extremadamente viscosos (estado amorfo o vítreo y también líquidos sobreenfriados).

SISTEMAS GASEOSOS

En un **gas** las *fuerzas de cohesión intermoleculares* son débiles y las moléculas, dotadas de energía cinética, se mueven a altas velocidades, ocupando un volumen cada vez mayor. Esto se denomina **expansibilidad**. La gran separación que existe entre las moléculas explica el hecho de que un gas pueda comprimirse fácilmente.

Como consecuencia de la expansibilidad de los gases, las moléculas encerradas en un recipiente ocupan totalmente su volumen y chocan contra las paredes ejerciendo presión. Al aumentar la temperatura, crece la velocidad media de las moléculas y consecuentemente el número de choques en las paredes del recipiente, lo cual se traduce en un incremento de la presión.

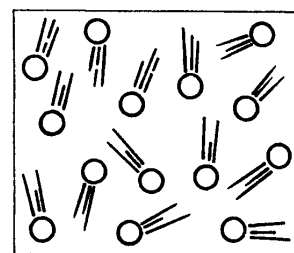
Cuando un gas no está encerrado en un recipiente, al aumentar la temperatura, las moléculas que se desplazan a mayor velocidad se separan más rápidamente y ocupan un volumen cada vez más amplio.

El estado gaseoso queda definido por tres variables: volumen (V), presión (P) y temperatura (T).

Mientras la presión y la temperatura permanecen constantes, el volumen también es constante, pero, si varía una de aquellas, el volumen se modifica.

Las relaciones entre estas tres variables se expresan en forma de leyes físicas, conocidas con el nombre de **leyes de los gases**.

Presión atmosférica: La presión de la atmósfera es el resultado de los choques de las moléculas que forman el aire contra nuestro cuerpo y los objetos que se encuentran sobre la superficie terrestre.



Estado gaseoso

LOS GASES Y LA TEORÍA CINÉTICO-MOLECULAR

La atmósfera, el aire de los neumáticos y los humos representan el estado gaseoso. En 1868, el físico escocés **James C. Maxwell** (1831-1879) y el físico austríaco **Ludwig Boltzmann** (1844-1906) pensaron que los gases estaban constituidos por infinidad de moléculas moviéndose al azar. Y enunciaron, luego de numerosos experimentos, los postulados de la **teoría cinético-molecular** que dicen:

- ♦ Los gases están formados por partículas diminutas (moléculas), muy alejadas unas de otras. Puede considerarse que las moléculas poseen masa, pero tienen un volumen despreciable con respecto al espacio vacío que existe entre ellas.
- ♦ No existen fuerzas de interacción entre las partículas.
- ♦ Las moléculas gaseosas se mueven continuamente al azar y en línea recta, chocando entre sí o contra las paredes del recipiente que las contiene. Este estado de continuo movimiento se denomina **agitación térmica**.

Para comprobar que las partículas gaseosas se mueven en línea recta, se puede realizar el siguiente experimento: en un matraz se coloca una sustancia que al calentarse se vaporiza. Las moléculas gaseosas se mueven al azar y se condensan en las paredes del matraz inferior. Sin embargo, sólo las que se mueven en sentido vertical pasan por la conexión y se condensan en una mancha, justo frente al lugar de donde provienen. El vacío es necesario para evitar choques con las moléculas del aire presentes en los balones y en el tubo de conexión.

- ♦ Las colisiones entre las moléculas son choques elásticos, es decir que por más que ocurran, la energía cinética total del sistema se conserva.
- ♦ En una masa gaseosa, en un instante dado, las partículas poseen diferentes velocidades y, en consecuencia, distintas energías cinéticas. La energía cinética promedio de dichas partículas es proporcional a la temperatura absoluta del gas. A la misma temperatura, las moléculas de cualquier gas tienen igual energía cinética promedio. Estos postulados no se cumplen estrictamente para los gases reales, sino que a ellos responde un modelo cinético de **gas ideal**.

CARACTERÍSTICAS DE LOS GASES

1. Fluyen fácilmente cuando se someten a la acción de una fuerza.
2. No poseen ni forma ni volumen propio.
3. Son compresibles.

SUPUESTOS FUNDAMENTALES DE LA TEORÍA CINÉTICA DE LOS GASES

1. Las moléculas de un gas se hallan muy alejadas unas de otras, de tal modo que el volumen que ocupa cada una de ellas es despreciable con respecto a los espacios intermoleculares.
2. Las moléculas de un gas se hallan en continuo movimiento, chocan entre sí y contra las paredes del recipiente que las contiene. Dichos choques son perfectamente elásticos, de modo que la energía permanece constante.
3. La energía cinética promedio de las moléculas de un gas es proporcional a la temperatura absoluta del mismo.

En esta teoría, la presión que ejerce un gas sobre las paredes del recipiente que lo contiene se explica como resultante de los numerosos choques efectuados por las moléculas; la temperatura resulta una manifestación del grado de agitación molecular del gas. La ecuación de estado puede ser obtenida a partir de los supuestos anteriores, lo cual constituye una importante verificación de la teoría cinética.

¿CÓMO SE DEFINE UN GAS?

Más de una vez, habrán notado que al abrir la llave de gas de una garrafa y cerrarla luego de unos segundos, se percibe un olor característico que desaparece rápidamente (en realidad, el gas natural es una mezcla inodora de hidrocarburos, pero para detectar una pérdida de gas se agregan pequeñas cantidades de una sustancia, que le otorgan ese "olor a gas" característico). El gas que escapó de la garrafa "desapareció" en el aire, o, dicho de otra manera, difundió hacia el medio (aire).

Según la **Teoría Cinético-Molecular**, un gas tiende a ocupar todo el espacio del recipiente que lo contiene, ya que sus moléculas poseen gran energía cinética, que supera cualquier tipo de fuerzas de atracción que puedan existir entre ellas. En consecuencia, se advierte que los gases no tienen forma ni volumen propios, la densidad es mucho menor que en los otros estados y son compresibles, es decir que el volumen que ocupan se modifica con los cambios de presión.

Si a las moléculas de un sólido o de un líquido se les entrega suficiente energía en forma de calor, éstas también adquirirán la suficiente energía como para romper las fuerzas que las mantienen unidas y pasar al estado de vapor, produciéndose, entonces, el cambio de estado. Pocas son las sustancias que están en estado gaseoso a temperatura ambiente, entre ellas el nitrógeno (N_2), el oxígeno (O_2), el hidrógeno (H_2), el dióxido de carbono (CO_2), el flúor (F_2), el cloro (Cl_2) y el helio (He).

Si bien comúnmente las palabras **gas** y **vapor** se utilizan como sinónimos, hay que diferenciarlas, porque aluden a conceptos distintos: el **gas** es una sustancia que, a presión normal y a temperatura ambiente, se encuentra en estado gaseoso; el **vapor**, por su parte, es la forma gaseosa de una sustancia, que a temperatura ambiente es un sólido o un líquido. En general, el vapor está en contacto con uno de sus estados condensados (líquido o sólido).

Aunque parezca mentira, ya que la mayoría de los gases no son percibidos por nuestros sentidos, el estado gaseoso ha sido, históricamente, el estado de la materia de más fácil estudio. Gran parte de lo que sabemos hoy acerca del

comportamiento de los gases proviene de las investigaciones realizadas durante los siglos XVII, XVIII y XIX. La principal dificultad era el manejo y la medición del volumen de un gas. En el siglo XVIII, **Joseph Priestley** inventó una artesa neumática, un dispositivo capaz de recolectar los gases bajo agua o Mercurio, y que aún se utiliza en los laboratorios.

Los estudios con gases permitieron formular el modelo de partículas que se emplea en la actualidad para explicar la naturaleza de la materia, y fueron formalizados mediante las llamadas **leyes de los gases**.

LEYES DE LOS GASES

Una masa de gas ocupa un volumen que está determinado por la presión y la temperatura de ese gas. Las leyes de los gases estudian el comportamiento de una determinada masa de gas si una de esas magnitudes permanece constante.

Ley de Boyle - Mariotte ($T = \text{constante}$)

En el año 1660, el físico y químico inglés **Robert Boyle** (1627-1691) realizó una serie de experiencias que relacionaban el volumen y la presión de un gas, a temperatura constante y enunció una ley. Dicha ley fue redescubierta, dieciséis años más tarde (1677) por el sacerdote y físico francés, **Edmond Mariotte**.

Boyle observó que:

Cuando la presión aumentaba, el volumen se reducía, y, a la inversa, que cuando la presión disminuía, el volumen aumentaba.

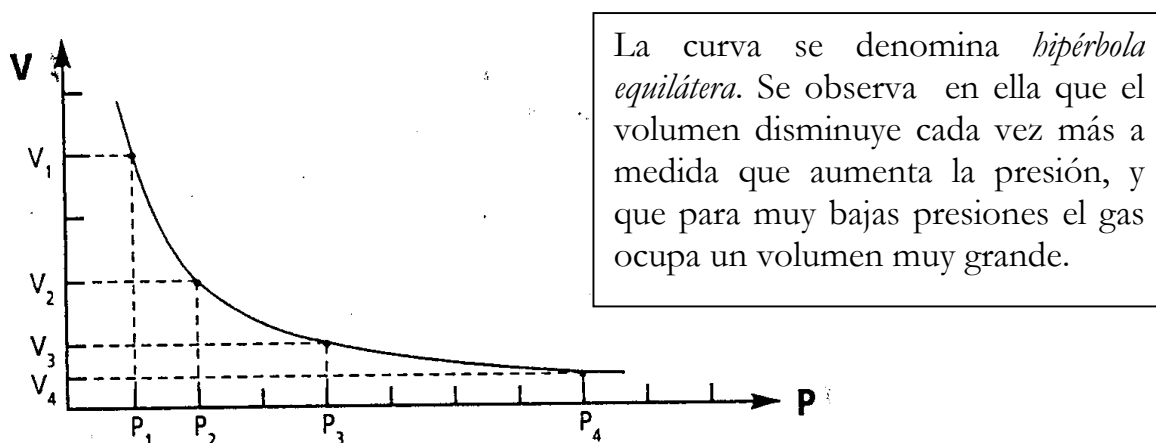
El volumen de una determinada masa de gas, a temperatura constante; es inversamente proporcional a la presión de ese gas.

La expresión matemática de la ley es:

o bien:

$$\left. \begin{aligned} P \cdot V &= k \text{ (constante)} \\ P_1 \cdot V_1 &= P_2 \cdot V_2 \end{aligned} \right\} T = \text{constante}$$

La transformación de un gas a temperatura constante se llama “**isotérmica**”.
Gráficamente se representa:



Ejemplo: cuando se aplasta un globo, la presión en el interior del mismo aumenta hasta provocar su explosión.

Ejemplo:

12 litros de un gas soportan una presión de 1,2 atm. ¿Cuál será el volumen que ocupará esta misma masa de gas si, manteniéndose el temperatura constante, se la lleva a una presión de 1,8 atm.?

$$\text{Estado 1} \left\{ \begin{aligned} v_1 &= 12 \text{ l} \\ p_1 &= 1,2 \text{ atm} \end{aligned} \right. \quad \text{Estado 2} \left\{ \begin{aligned} v_2 &= x \\ p_2 &= 1,8 \text{ atm} \end{aligned} \right.$$

Por la ley de Boyle-Mariotte:

$$P_1 \cdot v_1 = P_2 \cdot v_2 \quad \therefore \quad v_2 = \frac{p_1 \cdot v_1}{p_2} = \frac{1,2 \text{ atm} \cdot 12 \text{ l}}{1,8 \text{ atm}} = 8 \text{ l}$$



Ley de Charles y Gay-Lussac a Presión Constante

Charles observó que:

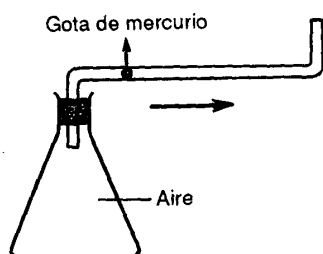
El volumen de un gas, a presión constante, disminuía a medida que bajaba la temperatura.

La misma comprobación fue realizada cinco años después por **Gay-Lussac**. La ley se conoce como **Ley de Charles y Gay-Lussac**. Su enunciado es el siguiente:

El volumen de una determinada masa gaseosa, a presión constante, es directamente proporcional a su temperatura absoluta.

En esta primera ley, Gay-Lussac fijó las relaciones entre el volumen y la temperatura de un gas, cuando la presión no se modifica.

El dispositivo usado por Gay-Lussac consistió, fundamentalmente, en lo siguiente:



Un recipiente cerrado con un tapón de goma, a través del cual pasa un tubo de vidrio acodado, según se observa en la figura adjunta. El aire del recipiente se aísla de la atmósfera por medio de una gota de mercurio.

Si se coloca el recipiente dentro de un baño caliente, la gota de mercurio se desplaza hacia afuera. Esto demuestra que al aumentar la temperatura se incrementa el volumen.

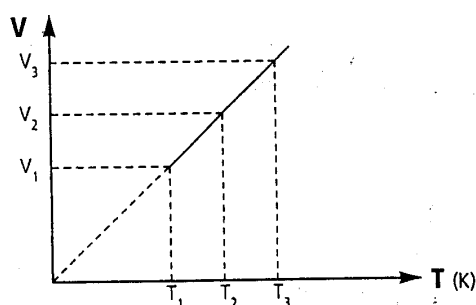
La expresión matemática de la ley es:

$$\frac{V}{T} = k$$

O bien

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

Gráficamente se representa:



La transformación de un gas a presión constante se llama “isobárica”.

Ejemplo: para hacer ascender un globo aerostático, el aire se calienta y el volumen que ocupa aumenta (se hace más denso).

En forma experimental se ha determinado que, en todos los gases, la variación del volumen, a presión constante, por cada litro de gas y grado Celsius (°C) de temperatura es de:

$$\frac{1}{273} = 0,003663 = \text{coeficiente de dilatación de los gases.}$$

La dilatación de un gas se debe a la separación de las moléculas, incrementándose los espacios intermoleculares.

Entonces, si el volumen de un gas es de 10 litros a 0 °C, al calentarlo; a 50 °C, el volumen se incrementará a:

$$10 \text{ L} + (10 \times 50 \times 0,003663) = 11,83 \text{ L}$$

Por el contrario, al enfriar un gas, su volumen se contrae en la misma proporción 1/273.

Luego, siguiendo con el ejemplo anterior, si se enfriara a -273° C el volumen se reduciría a:

$$10\text{L} - (10 \times 273 \times \frac{1}{273}) = 0$$

De acuerdo con esto, todos los gases a -273 °C carecerían de volumen. Por cierto, es sólo una deducción teórica, porque se pueden reducir los espacios intermoleculares, pero no el volumen ocupado por las propias moléculas.

TEMPERATURAS ABSOLUTAS

La temperatura de $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$ se denomina **Cero Absoluto** porque correspondería a la ausencia total de calor y no habría temperaturas inferiores a ese valor.

A partir de esta deducción, se ha elaborado una nueva escala termométrica, denominada **escala de temperaturas absolutas o de Kelvin**. El cero de esta escala corresponde a $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$ y recibe el nombre de **Cero absoluto** o **Cero Grado Kelvin (K)**.

La temperatura $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ corresponde a 273 K y $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ equivalen a 373 K .

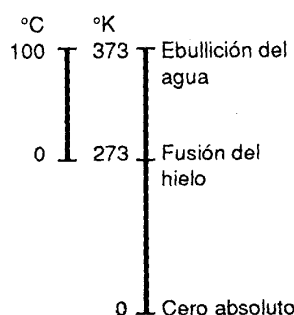
- ♣ Entonces, para expresar temperaturas absolutas se suma 273 a la temperatura medida en grados Celsius ($^{\circ}\text{C}$):

$$K = n\text{ }^{\circ}\text{C} + 273$$

Se ha encontrado una relación directa entre la variación del volumen de un gas y la temperatura absoluta, sin necesidad de utilizar el **coeficiente de dilatación de los gases** ($1/273$); por lo tanto, en los problemas sobre volúmenes gaseosos se usa la escala de Kelvin.

Unidad SIMELA:

Esquema comparativo de las escalas de Celsius y Kelvin



El Sistema Métrico Legal Argentino ha adoptado como unidad de temperatura termodinámica al Kelvin (K).

Ley de Charles y Gay-Lussac a Volumen Constante

Luego de varios experimentos, **Charles** y **Gay-Lussac** llegaron a la conclusión de que:

A volumen constante, la presión; aumenta con el aumento de temperatura.

La ley de Charles y Gay-Lussac establece que:

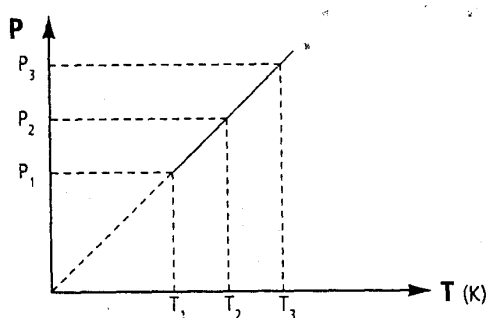
La presión de una determinada masa gaseosa a volumen constante es directamente proporcional a su temperatura absoluta.

Su expresión matemática:

$$\frac{P}{T} = k$$
$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

La transformación de un gas a volumen constante se llama “**isocórica**”.

El Gráfico que la representa es el siguiente:



Ejemplo: cuando se calienta agua en una olla de presión, aumenta la presión de vapor de agua hasta que el exceso sale por la válvula de seguridad (de lo contrario, explotaría).

Ecuación de Estado del Gas Ideal

La ley de **Boyle** y las leyes de **Charles** y **Gay-Lussac** pueden relacionarse matemáticamente mediante la **ecuación de estado del gas ideal** que resulta útil cuando se quiere modificar las tres magnitudes, *siempre que la **masa** del gas permanezca constante y la temperatura se exprese en escala **Kelvin**.*

Ecuación de estado del gas ideal:

$$\frac{P \cdot V}{T} = k$$

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2}$$

Para un mol de
moléculas.

$$k = R$$

Podemos calcular la constante **k** para las CNTP y sabiendo que un mol de cualquier gas en estas condiciones ocupa un volumen de **22,4 L**.

$$k = \frac{P \cdot V}{T} = \frac{1 \text{ atm} \times 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}{273 \text{ K}} = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = R$$

Por lo tanto, podemos expresar:

$$P \cdot V = R \cdot T$$

Para 1 mol.

Por medio de la ecuación general de los gases es posible vincular las tres variables: volumen, presión y temperatura.

Supongamos que una masa gaseosa ocupa un volumen V_o , a la presión P_o y a la temperatura T_o . Si se produce una variación en la presión sin que se modifique la temperatura, tendremos:

$$P_o \longrightarrow P_f$$

(cambia)

$$V_o \longrightarrow V$$

(cambia)

$$T_o \longrightarrow T_o$$

(constante)

Aplicando la ley de Boyle y Mariotte:

$$P_o \cdot V_o = P_f \cdot V \quad (1)$$

Si ahora se modifica la temperatura, sin que varíe la presión:

$$\begin{array}{ccc} T_o \longrightarrow T_f & V \longrightarrow V_f & P_f \longrightarrow P_f \\ \text{(se modifica)} & \text{(se modifica)} & \text{(constante)} \end{array}$$

Al aplicar la primera ley de Gay-Lussac:

$$\frac{T_o}{T_f} = \frac{V}{V_f} \quad (2)$$

Se despeja V:

$$V = \frac{T_o \cdot V_f}{T_f} \quad (3)$$

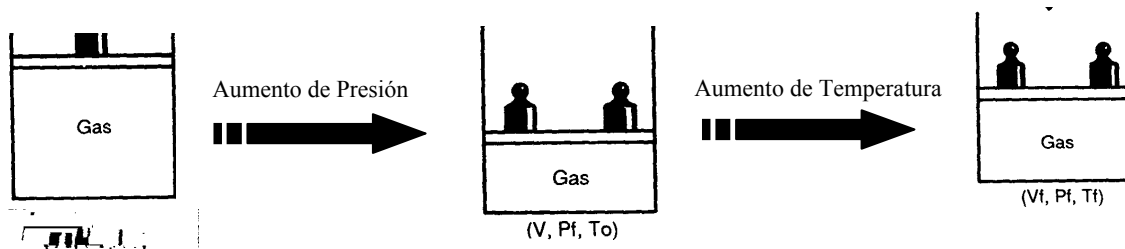
Al reemplazar en (1) V por este valor (3), resulta:

$$P_o \cdot V_o = P_f \cdot \frac{T_o \cdot V_f}{T_f}$$

Ordenando se obtiene la **ecuación de estado del gas ideal**:

$$\frac{P_o \cdot V_o}{T_o} = \frac{P_f \cdot V_f}{T_f}$$

Esta ecuación relaciona simultáneamente volumen, presión y temperatura.



Ecuación General de un Gas Ideal para n Moles de Moléculas

Mediante una deducción matemática, es posible involucrar en una misma ecuación el volumen, la presión, la temperatura y la masa de un gas.

Cuando se trata de dos o más moléculas la ecuación de estado de los gases ideales se expresa como:

Ecuación general de estado del gas ideal:

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

donde **n** es el número de moles presentes y R es una constante cuyo valor depende de las magnitudes y unidades empleadas (igual a **0,082 atm . dm³/ mol . k.**).

Esta ecuación es sumamente interesante si queremos hallar alguna de las magnitudes y conocemos el resto de las mismas.

Si n = número de moles

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\text{masa}}{\text{Masa Molecular Relativa}}$$

Densidad de un Gas

Como la **densidad** es:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\text{masa}}{\text{Volumen}}$$

Se puede partir de la ecuación general y llegar a la densidad de un gas sabiendo que:

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

Entonces:

$$P \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T$$

Reordenando

$$P = \frac{m}{V} \cdot \frac{R \cdot T}{M}$$

$$P = \rho \cdot \frac{R \cdot T}{M} \Rightarrow$$

$$\rho = \frac{P \cdot M}{R \cdot T}$$

Constante de Regnault de los Gases

$$R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{dm}^3}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 1,987 \frac{\text{Cal}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 8,314 \times 10^7 \frac{\text{Erg}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 8,314 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$$R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{dm}^3}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 8,314 \cdot 10^3 \frac{\text{Pa} \cdot \text{dm}^3}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 83,14 \frac{\text{hPa} \cdot \text{dm}^3}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 84,76 \cdot 10^3 \frac{\text{g} \cdot \text{cm}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

La Teoría Cinética y las Leyes de los Gases

Ahora que conocen las leyes de los gases pueden predecir qué sucederá en algunas situaciones. Por ejemplo, supongan que antes de realizar un viaje de larga distancia, inflan las ruedas del auto y controlan la presión. Al volver del viaje, y teniendo en cuenta que el rozamiento genera calor, vuelven a medir la presión. ¿Habrá aumentado, disminuido o permanece constante? La aplicación de la ley de Charles y Gay-Lussac a volumen constante les permitirá hallar la respuesta. Surge, entonces, otro interrogante:

¿Cómo se explican las Leyes de los Gases según la Teoría Cinético-Molecular?

☞ **Ley de Boyle:** la presión de un gas es el efecto que producen los choques de las moléculas por unidad de superficie de las paredes del recipiente. A temperatura constante, la energía cinética de las moléculas no se modifica, pero si se reduce el volumen se producirá mayor cantidad de choques por unidad de superficie, y la presión aumentará.

- ☞ **Ley de Charles y Gay-Lussac a presión constante:** la presión, o sea el número de choques de las partículas sobre las paredes del recipiente, permanece constante. Si se aumenta la temperatura del sistema, y por lo tanto, aumenta la energía cinética de las partículas, debe aumentar la superficie de choque. Para ello se incrementa el volumen del recipiente.
- ☞ **Ley de Charles y Gay-Lussac a volumen constante:** si se produce un aumento de la temperatura en el recipiente, aumenta la energía cinética de las partículas, y como el volumen permanece constante, se incrementa el número de choques de las moléculas sobre unidad de superficie, es decir, la presión.

Las explicaciones de las leyes de los gases que surgen de la Teoría Cinético-Molecular parten del supuesto de que no existen interacciones moleculares y de que las moléculas tienen un volumen despreciable. Estas condiciones se dan cuando el gas se encuentra a bajas presiones y a altas temperaturas. En esta situación decimos que el gas se comporta como un gas ideal.

Gases Reales

¿Qué ocurre en la naturaleza con los gases que conocemos? Habitualmente, el comportamiento de un gas real es bastante parecido al descrito, sin embargo no es exactamente igual. De allí surge la diferencia entre un **gas ideal** y un **gas real**.

Las leyes de Boyle-Mariotte y Gay Lussac expresan el comportamiento de un gas perfecto o ideal. Sin embargo, en la realidad, los gases reales cumplen estas leyes con cierta aproximación cuando las presiones son bajas y las temperaturas elevadas.

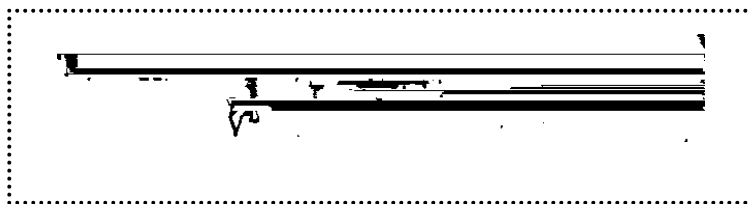
A presiones altas y a bajas temperaturas los gases reales se apartan del comportamiento ideal con respecto a las leyes de Boyle y de Gay Lussac. Si se supone la existencia de un gas perfecto o ideal que cumpla las leyes antes mencionadas con exactitud, a ese gas se lo denomina gas ideal.

Gas ideal o perfecto es el gas que cumple exactamente las leyes de Boyle y de Gay Lussac.

A medida que aumentan las presiones y las temperaturas se aproximan a las de licuación del gas, las leyes antes mencionadas dejan de cumplirse. Así, cerca de la temperatura de licuación de un gas, el volumen es inferior a lo que predice la Primera Ley de Gay Lussac.

Con el propósito de simplificar la resolución de los problemas relacionados con los gases, se admite que se comportan como gases ideales porque en la mayoría de los casos, se aproximan aceptablemente a la realidad.

Una de las ecuaciones que representa con mayor precisión el comportamiento de un gas real es la llamada **Ecuación de Van der Waals**: donde **a** y **b** son constantes características de cada gas y figuran en tablas; **a** está relacionada con las atracciones moleculares, y **b**, con el volumen real que ocupan las moléculas.

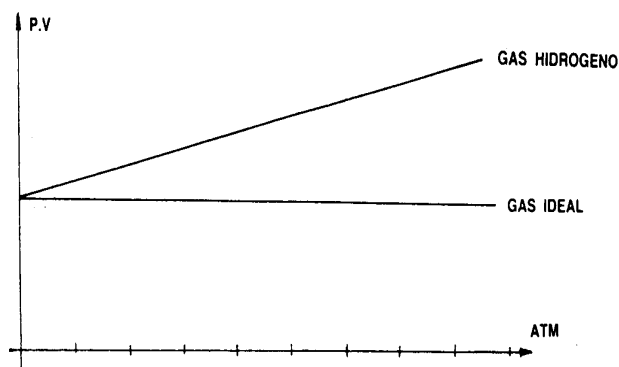


Gases Reales: Desviación del Comportamiento Ideal

Los gases reales no cumplen con exactitud las leyes de los gases ideales.

Si en un gráfico se representara en el eje de las abscisas la presión y en el de las ordenadas el producto PV, se obtiene una recta cuando se trata de un gas ideal.

Representando en la misma figura el valor PV para el hidrógeno, las desviaciones son notables y se van acentuando a medida que aumenta la presión (fig.).



Los gases reales como el hidrógeno se apartan del comportamiento ideal debido a que las leyes estudiadas se aplican a todo el volumen gaseoso y debieran aplicarse al volumen total del gas menos el que realmente ocupan las moléculas. Además, no se toma en cuenta, al considerar la presión, el valor de las atracciones y repulsiones intermoleculares.

Las Presiones Parciales

El aire que respiramos es una mezcla gaseosa, y la presión atmosférica es la presión total que ejerce dicha mezcla. ¿Cómo influirá en esa mezcla cada uno de los gases que componen el aire?

Cuando en un recipiente existe una mezcla de gases, la presión ejercida por ésta es igual a la suma de las presiones parciales de cada gas. Se llama presión parcial a la presión que ejerce la masa de cada uno de los gases, como si estuviera solo en el recipiente a la misma temperatura:

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

donde P_t es la presión total de la mezcla, y P_1 , P_2 , etc., son las presiones parciales de cada componente. Cada uno de los gases obedece a la ecuación general del gas ideal, por lo tanto, se puede reemplazar:

$$P_1 \cdot V_1 = n_1 \cdot R \cdot T$$

$$P_2 \cdot V_2 = n_2 \cdot R \cdot T$$

Por lo que resulta que:

$$P_t = n_1 \cdot R \cdot \frac{T}{V} + n_2 \cdot R \cdot \frac{T}{V} + \dots$$

Siendo R , T y V iguales, se deduce que la presión total del sistema depende del número de moles totales, o bien:

$$P_t = (n_1 + n_2 + \dots) \cdot R \cdot \frac{T}{V}$$

Los Fenómenos de Difusión y Efusión Gaseosas

Cuando percibimos un perfume a la distancia es porque las moléculas gaseosas de la fragancia pueden moverse por el aire, permitiéndonos así aspirar ese aroma tan agradable. **Difusión** es la mezcla gradual de las moléculas de un gas con las de otro gas, debido a sus propiedades cinéticas.

Los gases tienen la particularidad de pasar (difundir) por los poros de una membrana  porosa, como el yeso, de modo que la velocidad de difusión se podría expresar de diversas formas, por ejemplo, indicando el número de moles que pasan por unidad de área bajo una cierta presión, o por litros por minuto que pasan la unidad de área bajo una cierta presión, etc. pero no interesa ahora, porque en definitiva pasan más rápido las moléculas que tienen mayor velocidad molecular, pues la velocidad de difusión es directamente proporcional a la velocidad molecular.

La **Difusión** de un gas en otro gas es una consecuencia directa del modelo cinético de partículas, ya que las mismas se encuentran en continuo movimiento. La velocidad de difusión de un gas depende de la masa molar de ese gas, porque cuanto más liviano sea éste, menor será su velocidad de difusión. **La ley de difusión de Graham** describe matemáticamente esta relación:

En iguales condiciones de presión y temperatura, las velocidades de difusión de las sustancias gaseosas son inversamente proporcionales a la raíz cuadrada de las masas molares.

Es decir:

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

donde v es la velocidad y M , la masa molar.

Es decir que si conocemos el valor de las masas molares de dos sustancias distintas, podremos conocer la velocidad de difusión relativa, que es el cociente de las velocidades y que nos indica cuánto más rápida es la velocidad de difusión de una sustancia con respecto a la de otra, haciendo el cociente de los cuadrados de las masas molares.

Además de la difusión, existe otro proceso que se rige por la **ley de Graham**: la **Efusión**. Mientras que en la difusión un gas se mezcla gradualmente con otro, en la efusión, un gas bajo presión escapa de un recipiente a otro pasando a través de una pequeña abertura. Para una temperatura determinada, los gases más livianos fluyen a mayor velocidad que los gases pesados.

LEY DE LAS PRESIONES PARCIALES DE DALTON

Cuando en un recipiente hay una mezcla de gases que no reaccionan entre sí, la presión ejercida por ésta es igual a la sumatoria de las presiones parciales de cada gas.

Se llama “**Presión Parcial**” a la presión que ejerce la masa de cada uno de los gases, como si estuviera solo en el recipiente a la misma temperatura.

$$P_T = p_1 + p_2 + \dots + p_n$$

$$P_T = \sum_{i=0} p_i$$

Cada uno de los gases obedece a la ecuación general del gas ideal:

$$P_1 = n_1 \frac{R T}{V} \qquad P_1 = n_1 \frac{R T}{V}$$
$$P_T = n_1 \frac{R T}{V} + n_2 \frac{R T}{V} + \dots + n_n \frac{R T}{V}$$

$$P_1 = (n_1 + n_2) \frac{R T}{V}$$

Ejemplo:

Suponiendo que 1L de gas A a 0.2 atm de presión y 1L de gas B a 0.4 atm. de presión se mezclan. Si el volumen final es de 1 L y la temperatura permanece constante la presión de la mezcla es de 0.6 atm.

De acuerdo a la teoría cinética, las moléculas de gas A tienen el mismo promedio de Ec de las moléculas de gas B, dado que los dos gases están a la misma temperatura. Por lo tanto, la teoría Cinética supone que las moléculas del gas no se atraen entre sí si los gases no reaccionan químicamente entre sí; por lo tanto al mezclarse dos o más gases no cambia el promedio de Ec de cualquiera de estos gases. Cada gas ejerce la misma presión que ejercería si fuera el único gas presente en el recipiente.

Si n_A moles del gas A se mezclan con n_B moles del gas B, el número total de moles en la mezcla es:

$$n_T = n_A + n_B$$

La proporción del número de moles de A al número total de moles presentes es la **Fracción Molar** de A: X_A .

$$X_A = \frac{n_A}{n_T} = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

La fracción de la presión total que es ocasionada por el gas A está dada por la fracción molar de A, por lo tanto p_A es:

$$p_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \cdot P = X_A \cdot P_T$$

y:

$$p_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \cdot P = X_B \cdot P_T$$

⇒ la sumatoria :

$$P = p_A + p_B = \frac{n_A}{n_T} \cdot P + \frac{n_B}{n_T} \cdot P = \frac{(n_A + n_B)}{n_A + n_B} \cdot P$$

$$P = X_A \cdot P + X_B \cdot P = (X_A + X_B) \cdot P$$

$X_A + X_B = 1$

La sumatoria de las *Fracciones Molares* es uno.

Ejemplo:

Una mezcla contiene $n_A=1$ mol de A } $n_T= 5$ moles
 $n_B= 4$ moles de B

$$\begin{aligned} X_A &= 1/5 \\ X_B &= 4/5 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_A &= 1/5 P \\ P_B &= 4/5 P \end{aligned}$$

EJERCITACIÓN: LEY DE DALTON DE LAS PRESIONES PARCIALES

1. Una mezcla de 40 gramos de O₂ y 40 gramos de He tienen una presión de 9,90 atm. ¿Cuál es la presión parcial de O₂?
2. Una mezcla de 0.770 g de N₂O(g) y 0.770 g de N₂(g) ejerce una presión de 0.500 atm. ¿Cuál es la presión parcial de cada gas?
3. Una mezcla de 0.300 g de He(g) y 0.505 g de Ne(g) ejerce una presión de 0.250 atm. ¿Cuál es la presión parcial de cada gas?
4. La presión parcial de CO(g) es 0.200 atm y de CO₂(g) es de 0.600 atm en una mezcla de dos gases.
 - (a) ¿Cuál es la fracción molar de cada gas en la mezcla?
 - (b) Si la mezcla ocupa 11.6 litros a 50°C, ¿cuál es el número total de moles presentes en la mezcla?
 - (c) ¿Cuántos gramos de cada gas están presentes en la mezcla?
5. Una muestra de un gas, recolectada sobre agua a 20°C y una presión total de 1.03 atm ocupa 200 ml. ¿Qué volumen ocupa el gas si estuviera seco y a TPE?
6. Una muestra de 75.0 ml de un gas es recolectada sobre agua a 22°C y a presión barométrica de 0.987 atm. ¿Qué volumen ocuparía el gas si estuviera seco y a una presión de 1.000 atm?
7. Una muestra de 1.00 litro de neón se recogió sobre agua a 27°C y 0.983 atm de presión. Si el gas está seco y se coloca en un recipiente de 1.50 litros a 72°C, ¿qué presión ejercerá?
8. Una muestra de un gas se recogió sobre agua a 32°C ocupó un volumen de 1.000 litros. El gas húmedo ejerce una presión de 1.000 atm. Al secarse la muestra ocupó 1.000 litro y ejerció una presión de 1.000 atm a 47°C. ¿Cuál es la presión del vapor de agua a 32°C?
9. Se tienen dos recipientes de 1 dm³ cada uno. En uno de ellos hay H₂(g) a 50 mmHg de presión. En el otro hay O₂ (g) ejerciendo una presión de 80 mmHg. Ambos gases se hallan a la misma temperatura. Si unimos ambos recipientes y dejamos que se mezclen los gases sin que se produzca variación en la temperatura: ¿Qué presión ejercerá la mezcla gaseosa?
10. Un mol de N₂O₄(g) se colocó en un recipiente y se le permitió disociarse:
$$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$$
la mezcla resultante de la disociación (N₂O₄ y NO₂) ocupó 36.0 litros a una presión total de 1.000 atm y 45°C.
 - (a) Use la ecuación de estado para hallar el número total de moles de los gases mezclados presentes. Sea x el número de moles de N₂O₄(g) que se disocian. En términos de x, cuántos moles de N₂O₄(g) permanecen sin disociar y cuántos moles de NO₂(g) se producen por la disociación? Use la respuesta de (a) para hallar estos valores.
 - (b) ¿Cuáles son las fracciones del mol de N₂O₄(g) y NO₂(g) en la mezcla? (d) ¿Cuáles son las presiones parciales de N₂O₄(g) y NO₂(g)?