

# Gases



Un tornado es una columna de aire en rotación violenta que se extiende desde la base de una tormenta hasta la tierra. Los modelos muestran los principales constituyentes de un tornado: moléculas de nitrógeno, oxígeno, agua y dióxido de carbono y átomos de argón.



5

<http://booksmedicos.org>

## Sumario

- 5.1 Sustancias que existen como gases
- 5.2 Presión de un gas
- 5.3 Leyes de los gases
- 5.4 Ecuación del gas ideal
- 5.5 Estequiométría de los gases
- 5.6 Ley de Dalton de las presiones parciales
- 5.7 Teoría cinética molecular de los gases
- 5.8 Desviación del comportamiento ideal

## Avance del capítulo

- Comenzamos este capítulo con un análisis de las sustancias que existen como gases y sus propiedades generales. (5.1)
- Aprenderemos las unidades para expresar la presión de los gases y las características de la presión atmosférica. (5.2)
- Después, estudiaremos la relación entre presión, volumen, temperatura y cantidad de un gas con base en las diferentes leyes de los gases. Veremos que estas leyes se pueden resumir mediante la ecuación del gas ideal, que se puede utilizar para calcular la densidad o la masa molar de un gas. (5.3 y 5.4)
- Veremos que la ecuación del gas ideal se puede utilizar para estudiar la estequiométría que implica a los gases. (5.5)
- Aprenderemos que el comportamiento de una mezcla de gases se puede comprender mediante la ley de Dalton de las presiones parciales, la cual es una extensión de la ecuación del gas ideal. (5.6)
- Veremos cómo la teoría cinética molecular de los gases, la cual se basa en las propiedades de las moléculas individuales, se puede utilizar para describir las propiedades macroscópicas como la presión y temperatura de un gas. Aprenderemos que esta teoría permite la obtención de una expresión para la rapidez de las moléculas a cierta temperatura y entenderemos fenómenos como la difusión y la efusión de gases. (5.7)
- Por último estudiaremos la corrección para el comportamiento no ideal de los gases mediante la ecuación de van der Waals. (5.8)

**E**n ciertas condiciones de presión y temperatura es posible que la mayoría de las sustancias existan en alguno de los tres estados de la materia: sólido, líquido o gaseoso. Por ejemplo, el agua puede estar en estado sólido como hielo, en estado líquido como agua o en estado gaseoso como vapor. Las propiedades físicas de una sustancia dependen a menudo de su estado.

Los gases, tema de este capítulo, son en diversos aspectos mucho más sencillos que los líquidos y los sólidos. El movimiento molecular de los gases resulta totalmente aleatorio, y las fuerzas de atracción entre sus moléculas son tan pequeñas que cada una se mueve en forma libre y fundamentalmente independiente de las otras. Sujetos a cambios de temperatura y presión, los gases se comportan en forma más previsible que los sólidos y los líquidos. Las leyes que norman este comportamiento han desempeñado una importante función en el desarrollo de la teoría atómica de la materia y la teoría cinética molecular de los gases.



## 5.1 Sustancias que existen como gases

Vivimos en el fondo de un océano de aire cuya composición porcentual en volumen es aproximadamente de 78% de N<sub>2</sub>, 21% de O<sub>2</sub> y 1% de otros gases, entre los que se encuentra el CO<sub>2</sub>. En la década de 1990, la química de esta mezcla de gases vitales se volvió un tema muy relevante debido a los efectos perjudiciales de la contaminación ambiental. En el capítulo 17 se analizarán la química de la atmósfera y los gases contaminantes. El punto central de este capítulo será el comportamiento de las sustancias que existen como gases en condiciones atmosféricas normales de presión y temperatura, es decir, a 25°C y 1 atmósfera (atm) de presión.

En la figura 5.1 se ilustran los elementos que son gases en condiciones atmosféricas normales. Observe que el hidrógeno, el nitrógeno, el oxígeno, el flúor y el cloro existen como moléculas diatómicas gaseosas: H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> y Cl<sub>2</sub>. Un alótropo de oxígeno, ozono (O<sub>3</sub>), también es un gas a temperatura ambiente. Todos los elementos del grupo 8A, gases nobles, son gases monoatómicos: He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn.

Los compuestos iónicos no existen como gases a 25°C y 1 atm, porque los cationes y aniones en un sólido iónico se hallan unidos por fuerzas electrostáticas muy fuertes. Para vencer esas atracciones necesitamos aplicar una gran cantidad de energía, que en la práctica significa calentar demasiado al sólido. En condiciones normales, lo único factible es fundir el sólido, por ejemplo, el NaCl se funde a una temperatura alta: 801°C. Para que hierva, se debe elevar la temperatura a más de 1 000°C.

El comportamiento de los compuestos moleculares es más variado; algunos, por ejemplo CO, CO<sub>2</sub>, HCl, NH<sub>3</sub> y CH<sub>4</sub> (metano), son gases, pero la mayoría son líquidos o sólidos a la temperatura ambiente. Sin embargo, por calentamiento se convierten en gases con mayor facilidad que los compuestos iónicos. En otras palabras, los compuestos moleculares por lo regular hierven a temperaturas mucho más bajas que los compuestos iónicos. No hay una regla simple que ayude a determinar si cierto compuesto molecular es un gas en condiciones atmosféricas normales. Para hacer tal aseveración es necesario entender la naturaleza y magnitud de las fuerzas de atracción entre las moléculas, denominadas *fuerzas intermoleculares* (que se estudian en el capítulo 11). En general, cuanto más fuertes sean esas atracciones, menor la posibilidad de que un compuesto exista como gas a las temperaturas ordinarias.

| 1A |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 8A |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| H  | 2A |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | He |    |
| Li | Be |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | Ne |    |
| Na | Mg |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | Ar |    |
|    |    | 3B | 4B | 5B | 6B | 7B | 8B |    | 1B | 2B | 3A | 4A | 5A | 6A | 7A |    |    |
| K  | Ca | Sc | Ti | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y  | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I  | Xe |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | Ac | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg |    |    |    |    |    |    |    |

**Figura 5.1** Elementos que existen como gases a 25°C y 1 atm. Los gases nobles (elementos del grupo 8A) son especies monoatómicas; los demás elementos existen como moléculas diatómicas. El ozono (O<sub>3</sub>) también es un gas.

TABLA 5.1

Algunas sustancias que se encuentran como gases a 25°C y 1 atm

| Elementos                            | Compuestos                              |
|--------------------------------------|---|
| H <sub>2</sub> (hidrógeno molecular) | HF (fluoruro de hidrógeno)              |
| N <sub>2</sub> (nitrógeno molecular) | HCl (cloruro de hidrógeno)              |
| O <sub>2</sub> (oxígeno molecular)   | HBr (bromuro de hidrógeno)              |
| O <sub>3</sub> (ozono)               | HI (yoduro de hidrógeno)                |
| F <sub>2</sub> (flúor molecular)     | CO (monóxido de carbono)                |
| Cl <sub>2</sub> (cloro molecular)    | CO <sub>2</sub> (dióxido de carbono)    |
| He (helio)                           | NH <sub>3</sub> (amoniaco)              |
| Ne (neón)                            | NO (óxido nítrico)                      |
| Ar (argón)                           | NO <sub>2</sub> (dióxido de nitrógeno)  |
| Kr (kriptón)                         | N <sub>2</sub> O (óxido nitroso)        |
| Xe (xenón)                           | SO <sub>2</sub> (dióxido de azufre)     |
| Rn (radón)                           | H <sub>2</sub> S (sulfuro de hidrógeno) |
|                                      | HCN (cianuro de hidrógeno)*             |

Un gas es una sustancia que habitualmente se encuentra en estado gaseoso a temperaturas y presiones normales; un vapor es la forma gaseosa de cualquier sustancia que sea un líquido o sólido a temperatura y presión normales. Por tanto, a 25°C y 1 atm de presión, se habla de vapor de agua y oxígeno gaseoso.

\* El punto de ebullición del HCN es 26°C, pero es lo suficientemente bajo para considerarlo como gas en condiciones atmosféricas ordinarias.

De los gases que se indican en la tabla 5.1, sólo el O<sub>2</sub> es esencial para la vida. El sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) y el cianuro de hidrógeno (HCN) son muy venenosos, en tanto que otros, como el CO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> y SO<sub>2</sub> resultan un poco menos tóxicos. Los gases He, Ne y Ar son químicamente inertes, es decir, no reaccionan con ninguna otra sustancia. La mayor parte de los gases son incoloros, con excepción del F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub>. El color café oscuro del NO<sub>2</sub> es visible a veces en el aire contaminado. Todos los gases poseen las siguientes características físicas:

- Adoptan la forma y el volumen del recipiente que los contiene.
- Se consideran los más compresibles de los estados de la materia.
- Cuando se encuentran confinados en el mismo recipiente se mezclan en forma completa y uniforme.
- Tienen densidades mucho menores que los sólidos y líquidos.

NO<sub>2</sub> gaseoso.

## 5.2 Presión de un gas

Los gases ejercen presión sobre cualquier superficie con la que entren en contacto, ya que las moléculas gaseosas se hallan en constante movimiento. Los humanos nos hemos adaptado fisiológicamente tan bien a la presión del aire que nos rodea, que por lo regular desconocemos su existencia, quizás como los peces son inconscientes de la presión del agua sobre ellos.

La presión atmosférica se demuestra fácilmente. Un ejemplo común es al beber un líquido con un popote. Al succionar el aire por medio de un popote se reduce la presión en su interior, el vacío creado se llena con el líquido que es empujado hacia la parte superior del popote por la mayor presión atmosférica.

### Unidades del SI para la presión

La presión es una de las propiedades de los gases que se mide con mayor facilidad. Para entender cómo se mide la presión de un gas, conviene saber cómo se obtienen las unidades de medición. Para ello, empezaremos con la velocidad y la aceleración.

La *velocidad* se define como el cambio en la distancia en función del tiempo; es decir,

$$\text{velocidad} = \frac{\text{longitud recorrida}}{\text{tiempo transcurrido}}$$

La unidad SI de velocidad es m/s, aunque también se utiliza cm/s.

La *aceleración* es el cambio de velocidad en función del tiempo, o

$$\text{aceleración} = \frac{\text{cambio de velocidad}}{\text{tiempo transcurrido}}$$

La aceleración se mide en m/s<sup>2</sup> (o cm/s<sup>2</sup>).

La segunda ley del movimiento, formulada por Sir Isaac Newton<sup>1</sup> a finales del siglo XVII, define otro término, llamado *fuerza*, del cual se derivan las unidades de presión. De acuerdo con esta ley,

$$\text{fuerza} = \text{masa} \times \text{aceleración}$$

1 N es un equivalente aproximado de la fuerza ejercida por la gravedad de la Tierra sobre una manzana.

En este contexto, la *unidad SI de fuerza* es el **newton (N)**, donde

$$1 \text{ N} = 1 \text{ kg m/s}^2$$

Por último, la **presión** se define como la *fuerza aplicada por unidad de área*:

$$\text{presión} = \frac{\text{fuerza}}{\text{área}}$$

La unidad SI de presión es el **pascal (Pa)**,<sup>2</sup> que se define como *un newton por metro cuadrado*:

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$$

## Presión atmosférica

Los átomos y las moléculas de los gases en la atmósfera, como el resto de la materia, están sujetos a la atracción gravitacional de la Tierra; por consiguiente, la atmósfera es mucho más densa cerca de la superficie de la Tierra que en altitudes elevadas. (El aire fuera de la cabina presurizada de un avión a 9 km de altura es muy ligero para ser respirado.) De hecho, la densidad del aire disminuye con rapidez al aumentar la longitud de la Tierra. Las mediciones señalan que aproximadamente 50% de la atmósfera se encuentra dentro de 6.4 km de la superficie de la Tierra, 90% dentro de 16 km y 99% dentro de 32 km. No sorprende que cuanto más denso sea el aire, mayor es la presión que ejerce. La fuerza que experimenta cualquier superficie expuesta a la atmósfera de la Tierra es igual *al peso de la columna de aire que está encima de ella*. La **presión atmosférica**, como lo indica su nombre, es la *presión que ejerce la atmósfera de la Tierra* (figura 5.2). El valor real de la presión atmosférica depende de la localización, la temperatura y las condiciones climáticas.

¿La presión atmosférica actúa sólo hacia abajo, como se podría inferir a partir de la definición? Imagine qué sucedería, entonces, si sostuviera firmemente una hoja de papel por encima de su cabeza (con ambas manos). Quizás esperaría que el papel se doblara debido a la presión de aire sobre éste, pero eso no ocurre. La razón es que el aire, al igual que el agua, es un fluido. La presión ejercida sobre un objeto en un fluido proviene de todas direcciones: de abajo y de arriba, así como de izquierda a derecha. A nivel molecular, la presión del aire se produce debido a choques entre las moléculas del aire contra cualquier superficie con la que entren en contacto. La magnitud de la presión depende de la frecuencia y la fuerza con



**Figura 5.2** Columna de aire extendiéndose del nivel del mar hasta la atmósfera superior.

<sup>1</sup> Sir Isaac Newton (1642-1726). Matemático inglés, físico y astrónomo. Newton es considerado por muchos como uno de los dos grandes físicos que el mundo ha conocido (el otro es Albert Einstein). Difícilmente existe una rama de la física para la que Newton no haya realizado una contribución importante. Su obra *Principia*, publicada en 1687, representa un hito en la historia de la ciencia.

<sup>2</sup> Blaise Pascal (1623-1662). Matemático y físico francés. El trabajo de Pascal abarca con amplitud el campo de las matemáticas y la física, pero su especialidad se centró en el área de la hidrodinámica (el estudio del movimiento de los fluidos). También inventó una máquina calculadora.

que las moléculas impacten la superficie. Resulta que hay tantas moléculas golpeando el papel por encima como por debajo, de manera que el papel permanece plano.

¿Cómo se mide la presión atmosférica? Probablemente el **barómetro** sea el instrumento *más común para medirla*. Un barómetro sencillo consta de un tubo largo de vidrio, cerrado en un extremo y lleno de mercurio. Si el tubo se invierte con cuidado sobre un recipiente con mercurio, de manera que no entre aire en el tubo, parte del mercurio saldrá del tubo hacia el recipiente, creando un vacío en el extremo superior (figura 5.3). El peso del mercurio remanente en el tubo se conserva por la presión atmosférica que actúa sobre la superficie del mercurio en el recipiente. La **presión atmosférica estándar (1 atm)** es igual a la *presión que soporta una columna de mercurio exactamente de 760 mm (o 76 cm) de altura a 0°C al nivel del mar*. En otras palabras, la presión atmosférica estándar es igual a la presión de 760 mmHg, donde mmHg representa la presión ejercida por una columna de mercurio de 1 mm de altura. La unidad de mmHg también se llama *torr*, en honor del científico italiano Evangelista Torricelli,<sup>3</sup> quien inventó el barómetro. Así

$$1 \text{ torr} = 1 \text{ mmHg}$$

y

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} \quad (\text{exactamente})$$

La relación entre atmósferas y pascles (vea el apéndice 2) es

$$\begin{aligned} 1 \text{ atm} &= 101\,325 \text{ Pa} \\ &= 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

y, dado que  $1\,000 \text{ Pa} = 1 \text{ kPa}$  (kilopascal)

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^2 \text{ kPa}$$

Los ejemplos 5.1 y 5.2 muestran la conversión de mmHg a atm y kPa.

### EJEMPLO 5.1

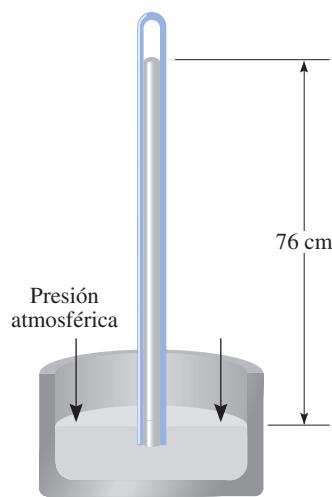
La presión externa de un avión de propulsión que vuela a gran altitud es considerablemente menor que la presión atmosférica estándar. Por ello, el aire del interior de la cabina debe presurizarse para proteger a los pasajeros. ¿Cuál es la presión (en atm) en la cabina si la lectura del barómetro es de 688 mmHg?

**Estrategia** Debido a que  $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$  se necesita el siguiente factor de conversión para obtener la presión en atmósferas

$$\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}$$

**Solución** La presión en la cabina está dada por

$$\begin{aligned} \text{presión} &= 688 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \\ &= 0.905 \text{ atm} \end{aligned}$$



**Figura 5.3** Un barómetro para medir la presión atmosférica. Sobre el mercurio en el tubo hay un vacío. (El espacio realmente contiene una muy pequeña cantidad de vapor de mercurio.) La columna de mercurio se mantiene por la presión atmosférica.

**Ejercicio de práctica** Convierta 749 mmHg en atmósferas.

Problema similar: 5.13.

<sup>3</sup> Evangelista Torricelli (1608-1674). Matemático italiano. Supuestamente Torricelli fue la primera persona en reconocer la existencia de la presión atmosférica.

## EJEMPLO 5.2

La presión atmosférica en San Francisco cierto día fue de 732 mmHg. ¿Cuál fue la presión en kPa?

**Estrategia** Se nos pide convertir mmHg en kPa. Debido a que

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$$

El factor de conversión que necesitamos es

$$\frac{1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}}{760 \text{ mmHg}}$$

**Solución** La presión en kPa es

$$\begin{aligned} \text{presión} &= 732 \text{ mmHg} \times \frac{1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}}{760 \text{ mmHg}} \\ &= 9.76 \times 10^4 \text{ Pa} \\ &= 97.6 \text{ kPa} \end{aligned}$$

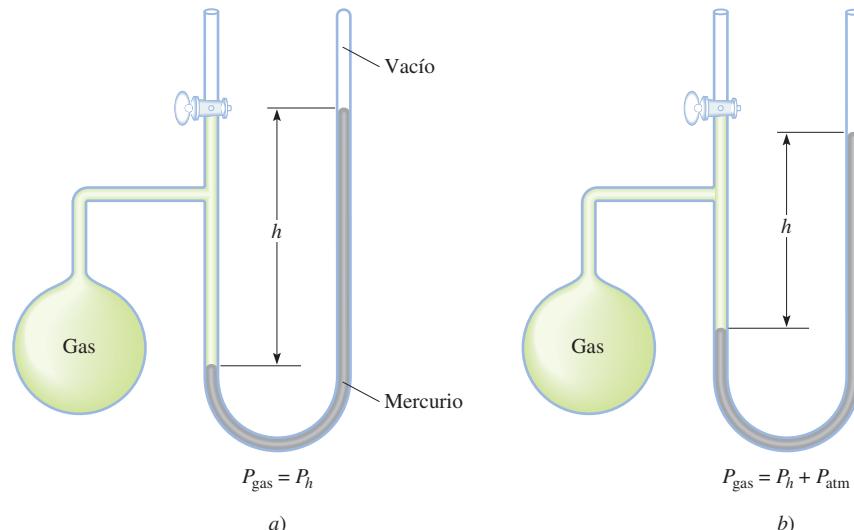
Problema similar: 5.14.

**Ejercicio de práctica** Convierta 295 mmHg en kilopascales.

Un **manómetro** es un dispositivo para medir la presión de los gases distintos a los de la atmósfera. El principio de operación de un manómetro es parecido al de un barómetro. Existen dos tipos de manómetros, que se observan en la figura 5.4. El **manómetro de tubo cerrado** se utiliza comúnmente para medir presiones menores a la presión atmosférica [figura 5.4a)], en tanto que el **manómetro de tubo abierto** es más adecuado para medir presiones iguales o mayores que la presión atmosférica [figura 5.4b)].

Casi todos los barómetros y la mayor parte de los manómetros emplean mercurio como fluido de trabajo, a pesar de que es una sustancia tóxica, al igual que sus vapores. La razón es que el mercurio tiene una densidad muy alta (13.6 g/mL) en comparación con la mayoría de los líquidos. Como la altura de la columna de un líquido es inversamente proporcional a su densidad, esta propiedad permite construir barómetros y manómetros pequeños que se manipulan con facilidad.

**Figura 5.4** Dos tipos de manómetros utilizados para medir las presiones de los gases.  
a) La presión del gas es menor que la presión atmosférica.  
b) La presión del gas es mayor que la presión atmosférica.



### Revisión de conceptos

¿En dónde sería más fácil beber agua con un popote, en la cima o al pie del monte Everest?

## 5.3 Leyes de los gases

Las leyes de los gases que estudiaremos en este capítulo son producto de incontables experimentos que se realizaron sobre las propiedades físicas de los gases durante varios siglos. Cada una de las generalizaciones en cuanto al comportamiento macroscópico de las sustancias gaseosas representa una etapa importante en la historia de la ciencia. En conjunto, tales generalizaciones han tenido un papel muy destacado en el desarrollo de muchas ideas de la química.

### Relación presión-volumen: ley de Boyle

En el siglo XVII, Robert Boyle<sup>4</sup> estudió en forma sistemática y cuantitativa el comportamiento de los gases. En una serie de experimentos, Boyle analizó la relación que existe entre la presión y el volumen de una muestra de un gas. Los datos típicos que Boyle recabó se muestran en la tabla 5.2. Observe que a medida que la presión ( $P$ ) aumenta a temperatura constante, el volumen ( $V$ ) de una cantidad determinada de gas disminuye. Compare el primer punto de datos con una presión de 724 mmHg y un volumen de 1.50 (en unidades arbitrarias) con el último punto de datos con una presión de 2 250 mmHg y un volumen de 0.58. Es evidente que existe una relación hacia la izquierda entre presión y volumen de un gas a temperatura constante. A medida que la presión aumenta, el volumen ocupado por el gas disminuye. Por lo contrario, si la presión aplicada disminuye, el volumen ocupado por el gas aumenta. Esta relación se conoce como la **ley de Boyle**, según la cual la *presión de una cantidad fija de un gas a temperatura constante es inversamente proporcional al volumen del gas*.

El aparato que Boyle utilizó en este experimento era muy sencillo (figura 5.5). En la figura 5.5a), la presión ejercida sobre el gas es igual a la presión atmosférica y el volumen del gas es de 100 mL. (Observe que la parte superior del tubo se encuentra abierta y por tanto está expuesta a la presión atmosférica.) En la figura 5.5b) se ha añadido más mercurio a fin de duplicar la presión sobre el gas, con lo que el volumen del gas disminuye a 50 mL. Al triplicar la presión sobre el gas su volumen disminuye a un tercio de su valor original [figura 5.5c]).

Podemos escribir una expresión matemática que muestre la relación hacia la izquierda entre la presión y el volumen:

$$P \propto \frac{1}{V}$$

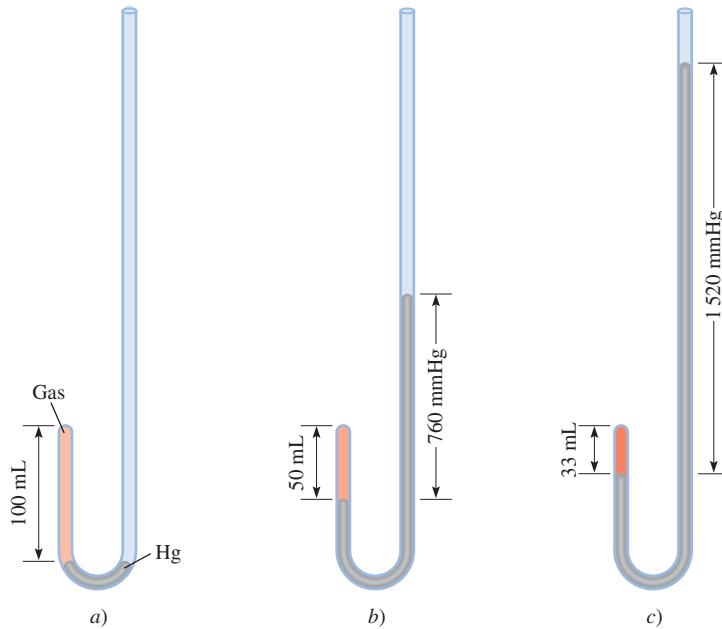
La presión aplicada al gas es igual a la presión del gas

<sup>4</sup> Robert Boyle (1627-1691). Químico inglés y filósofo natural. Aunque comúnmente se asocia a Boyle con la ley de los gases que lleva su nombre, él realizó muchas otras contribuciones significativas en química y física. No obstante el hecho de que Boyle a menudo estaba en desacuerdo con los científicos de su época, su obra *The Skeptical Chymist* (1661) influyó en varias generaciones de químicos.

**TABLA 5.2** Relaciones típicas entre presión y volumen obtenidas por Boyle

| $P$ (mmHg)                 | 724                | 869                | 951                | 998                | 1 230             | 1 893             | 2 250             |
|----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $V$ (unidades arbitrarias) | 1.50               | 1.33               | 1.22               | 1.18               | 0.94              | 0.61              | 0.58              |
| $PV$                       | $1.09 \times 10^3$ | $1.16 \times 10^3$ | $1.16 \times 10^3$ | $1.18 \times 10^3$ | $1.2 \times 10^3$ | $1.2 \times 10^3$ | $1.3 \times 10^3$ |

**Figura 5.5** Aparato para estudiar la relación entre la presión y el volumen de un gas. a) Los niveles del mercurio son iguales y la presión del gas es igual a la presión atmosférica (760 mmHg). El volumen del gas es de 100 mL. b) Al duplicar la presión mediante la adición de más mercurio, el volumen del gas se reduce a 50 mL. c) Al triplicar la presión, el volumen del gas disminuye a un tercio del valor original. La temperatura y cantidad del gas se mantienen constantes.



donde el símbolo  $\propto$  significa *proporcional a*. Se puede cambiar  $\propto$  por el signo de igualdad y escribir

$$P = k_1 \times \frac{1}{V} \quad (5.1a)$$

donde  $k_1$  es una constante llamada *constante de proporcionalidad*. La ecuación (5.1a) es una expresión matemática de la ley de Boyle. Podemos reorganizar la ecuación (5.1a) para obtener

$$PV = k_1 \quad (5.1b)$$

Esta forma de la ley de Boyle establece que el producto de la presión y el volumen de un gas a temperatura y cantidad del gas constantes es una constante. En el diagrama superior de la figura 5.6 se observa una representación esquemática de la ley de Boyle. La cantidad  $n$  es el número de moles del gas y  $R$  es una constante, que se definirá en la sección 5.4, donde veremos que la constante de proporcionalidad,  $k_1$ , de la ecuación (5.1) es igual a  $nRT$ .

El concepto de una cantidad proporcional a otra y el uso de una constante de proporcionalidad se explican con la siguiente analogía. El ingreso diario de un cine depende tanto del precio de los boletos (en dólares por boleto) como del número de boletos vendidos. Si suponemos que el cine cobra por todos los boletos el mismo precio, escribimos

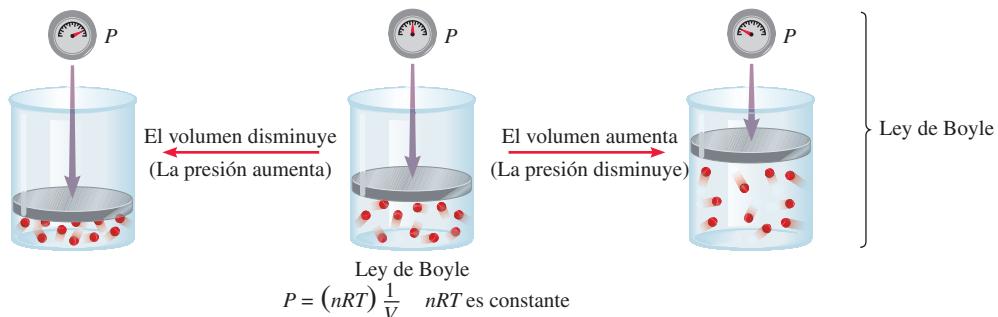
$$\text{ingreso} = (\text{dólar/boleto}) \times \text{número de boletos vendidos}$$

Como el número de boletos vendidos varía diariamente se dice que el ingreso en un día determinado es proporcional al número de boletos vendidos:

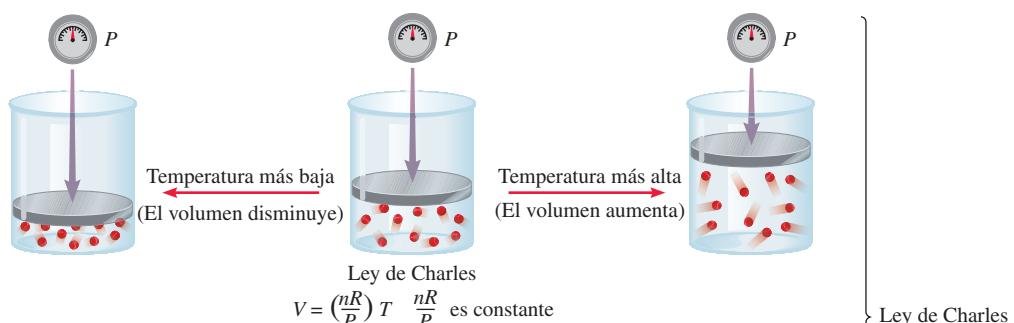
$$\begin{aligned} \text{Ingreso} &\propto \text{número de boletos vendidos} \\ &= C \times \text{número de boletos vendidos} \end{aligned}$$

donde  $C$ , la constante de proporcionalidad, es el precio por boleto.

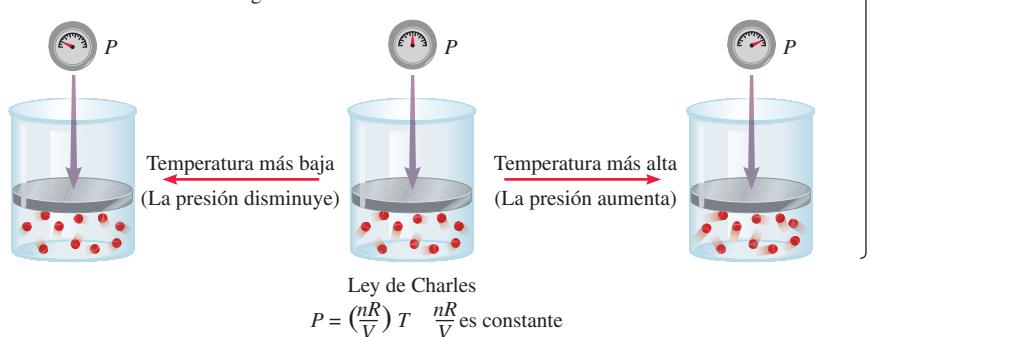
Incremento o disminución del volumen de un gas a una temperatura constante



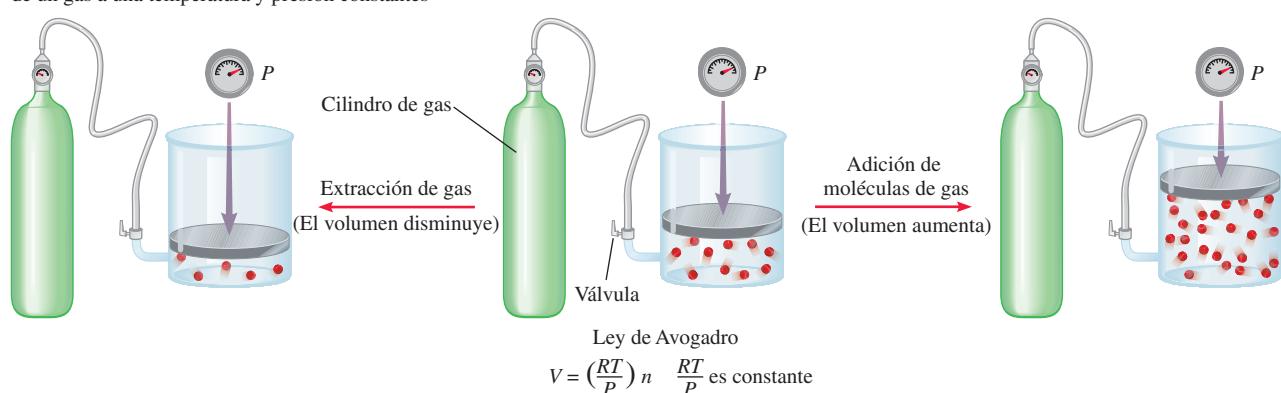
Calentamiento o enfriamiento de un gas a una presión constante



Calentamiento o enfriamiento de un gas a un volumen constante

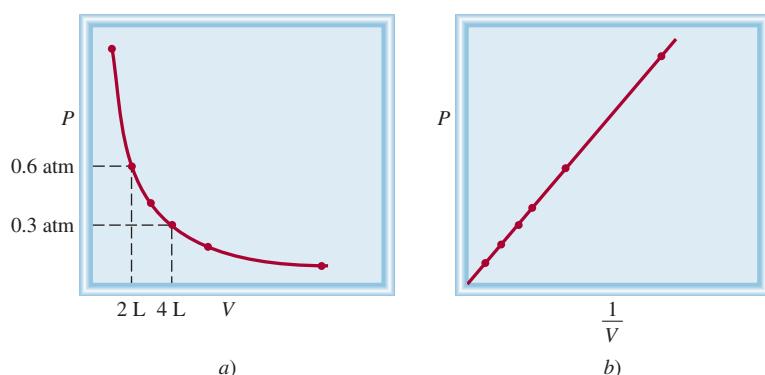


Dependencia del volumen con la cantidad de un gas a una temperatura y presión constantes



**Figura 5.6** Ilustraciones esquemáticas de la ley de Boyle, ley de Charles y ley de Avogadro.

**Figura 5.7** Representación gráfica de la variación del volumen de un gas en relación con la presión ejercida sobre él, a temperatura constante. a)  $P$  contra  $V$ . Observe que el volumen del gas se duplica a medida que la presión se reduce a la mitad. b)  $P$  contra  $1/V$ . La pendiente de la línea es igual a  $k_1$ .



En la figura 5.7 se muestran dos formas convencionales de expresión gráfica de los descubrimientos de Boyle. La figura 5.7a) es una gráfica de la ecuación  $PV = k_1$ ; la figura 5.7b) es una gráfica de la ecuación equivalente  $P = k_1 \times 1/V$ . Observe que esta última es una ecuación lineal de la forma  $y = mx + b$ , donde  $b = 0$  y  $m = k_1$ .

Aunque los valores individuales de presión y volumen pueden variar mucho para una muestra dada de un gas, siempre que la temperatura permanezca constante y la cantidad de gas no cambie,  $P$  multiplicada por  $V$  siempre será igual a la misma constante. Por consiguiente, para una muestra de un gas bajo dos conjuntos de condiciones distintas a temperatura constante, tenemos

$$P_1 V_1 = k_1 = P_2 V_2$$

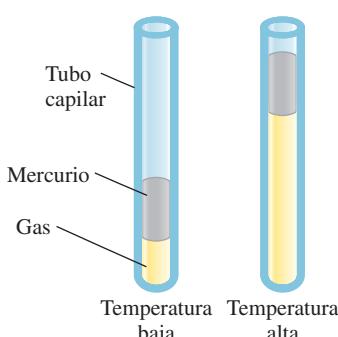
o

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (5.2)$$

donde  $V_1$  y  $V_2$  son los volúmenes sometidos a las presiones  $P_1$  y  $P_2$ , respectivamente.

### Relación temperatura-volumen: ley de Charles y de Gay-Lussac

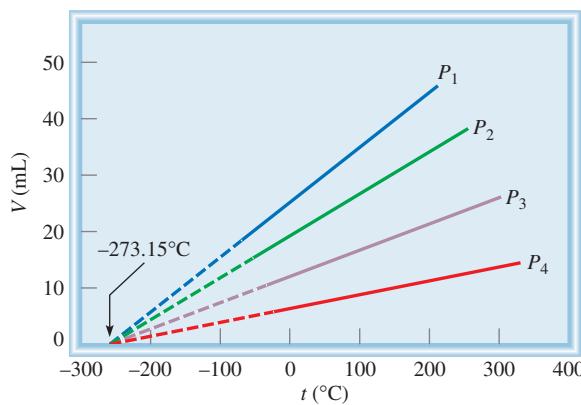
La ley de Boyle depende de que la temperatura del sistema permanezca constante. Pero supongamos que cambia la temperatura. ¿Cómo afectará el cambio de la temperatura al volumen y la presión de un gas? Veamos por principio de cuentas el efecto de la temperatura sobre el volumen de un gas. Los primeros investigadores que estudiaron esta relación fueron los científicos franceses Jacques Charles<sup>5</sup> y Joseph Gay-Lussac.<sup>6</sup> Sus estudios demostraron que, a una presión constante, el volumen de una muestra de gas se expande cuando se calienta y se contrae al enfriarse (figura 5.8). Las relaciones cuantitativas implicadas en estos cambios de temperatura y volumen del gas resultan ser notablemente congruentes. Por ejemplo, observamos un fenómeno interesante cuando estudiamos la relación entre temperatura y volumen a varias presiones. A cualquier presión dada, la gráfica de volumen en relación con la temperatura es una línea recta. Al extender la recta al volumen cero, encontramos que la intersección en el eje de temperatura tiene un valor de  $-273.15^\circ\text{C}$ . A cualquier otra presión obtenemos una recta diferente para la gráfica de volumen y temperatura, pero alcanzamos la misma intersección de  $-273.15^\circ\text{C}$  para la temperatura correspondiente al volumen cero (figura 5.9). (En la práctica,



**Figura 5.8** Variación del volumen de una muestra de un gas con la temperatura, a presión constante. La presión ejercida sobre el gas es la suma de la presión atmosférica y la presión debida al peso del mercurio.

<sup>5</sup> Jacques Alexandre Cesar Charles (1746-1823). Físico francés. Fue un conferencista privilegiado, inventor de aparatos científicos y el primero en utilizar hidrógeno para inflar globos.

<sup>6</sup> Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850). Químico y físico francés. Al igual que Charles, Gay Lussac fue un apasionado de los globos. Una vez ascendió a una altitud de 20 000 pies para recolectar muestras de aire con fines de investigación.



**Figura 5.9** Variación del volumen de una muestra de gas con la temperatura, a presión constante. Cada línea representa la variación a cierta presión. Las presiones aumentan desde  $P_1$  hasta  $P_4$ . Todos los gases al final se condensan (se vuelven líquidos) si se enfrián a temperaturas lo suficientemente bajas; las partes sólidas de las líneas representan la región de temperatura por arriba del punto de condensación. Cuando estas líneas se extrapolan o se extienden (las partes punteadas), todas coinciden en el punto que representa el volumen cero a una temperatura de  $-273.15^{\circ}\text{C}$ .

podemos medir el volumen de un gas sólo en un intervalo limitado de temperatura, ya que todos los gases se condensan a bajas temperaturas para formar líquidos.)

En 1848, Lord Kelvin<sup>7</sup> comprendió el significado de dicho fenómeno. Identificó la temperatura de  $-273.15^{\circ}\text{C}$  como el *cero absoluto*, teóricamente la temperatura más baja posible. Tomando el *cero absoluto* como punto de partida estableció entonces una *escala de temperatura absoluta*, conocida ahora como *escala de temperatura Kelvin* (vea la sección 1.7). En la escala Kelvin, un kelvin (K) es igual en magnitud a un grado Celsius. La única diferencia entre la escala de temperatura absoluta y la de Celsius es la posición del cero. Los puntos importantes de las dos escalas se comparan del siguiente modo:

|                               | Escala Kelvin | Escala Celsius            |
|-------------------------------|---------------|---------------------------|
| Cero absoluto                 | 0 K           | $-273.15^{\circ}\text{C}$ |
| Punto de congelación del agua | 273.15 K      | 0°C                       |
| Punto de ebullición del agua  | 373.15 K      | 100°C                     |

En condiciones experimentales especiales, los científicos se han podido aproximar al cero absoluto dentro de una pequeña fracción de un kelvin.

La conversión entre  $^{\circ}\text{C}$  y K se encuentra en la página 20. En la mayor parte de los cálculos de este texto utilizaremos 273 en lugar de 273.15 para relacionar K y  $^{\circ}\text{C}$ . Por convenio, utilizamos  $T$  para denotar la temperatura absoluta (kelvin) y  $t$  para indicar la temperatura en la escala Celsius.

La dependencia del volumen de un gas con la temperatura, se da por

$$V \propto T$$

$$V = k_2 T$$

o

$$\frac{V}{T} = k_2 \quad (5.3)$$

Recuerde que la temperatura debe estar en kelvins en los cálculos de la ley de los gases.

donde  $k_2$  es la constante de proporcionalidad. La ecuación (5.3) se conoce como *ley de Charles y de Gay-Lussac*, o simplemente *ley de Charles*, la cual establece que el *volumen de una cantidad fija de gas mantenido a presión constante es directamente proporcional a la temperatura absoluta del gas*. La ley de Charles también se ilustra en la figura 5.6. Observamos que el factor de proporcionalidad,  $k_2$ , en la ecuación (5.3) es igual a  $nR/P$ .

<sup>7</sup> William Thomson, Lord Kelvin (1824-1907). Matemático y físico escocés. Kelvin realizó un importante trabajo en muchas ramas de la física.

Tal como hicimos para la relación presión-volumen a temperatura constante, podemos comparar dos condiciones de volumen-temperatura para una muestra dada de un gas a presión constante. De la ecuación (5.3) podemos escribir

$$\frac{V_1}{T_1} = k_2 = \frac{V_2}{T_2}$$

o

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (5.4)$$

donde  $V_1$  y  $V_2$  son los volúmenes de los gases a las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  (ambas en kelvins), respectivamente.

Otra forma de la ley de Charles muestra que para una cantidad de gas a volumen constante, la presión del gas es proporcional a la temperatura

$$P \propto T$$

$$P = k_3 T$$

o

$$\frac{P}{T} = k_3 \quad (5.5)$$

En la figura 5.6 vemos que  $k_3 = nR/V$ . Con la ecuación (5.5) tenemos

$$\frac{P_1}{T_1} = k_3 = \frac{P_2}{T_2}$$

o

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad (5.6)$$

donde  $P_1$  y  $P_2$  son las presiones del gas a temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ , respectivamente.

### Relación entre volumen y cantidad: ley de Avogadro

El nombre de Avogadro se citó por primera vez en la sección 3.2.

El trabajo del científico italiano Amedeo Avogadro complementó los estudios de Boyle, Charles y Gay-Lussac. En 1811 publicó una hipótesis en donde estableció que a la misma temperatura y presión, volúmenes iguales de diferentes gases contienen el mismo número de moléculas (o átomos si el gas es monoatómico). De ahí que el volumen de cualquier gas debe ser proporcional al número de moles de moléculas presentes, es decir

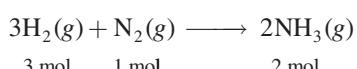
$$V \propto n$$

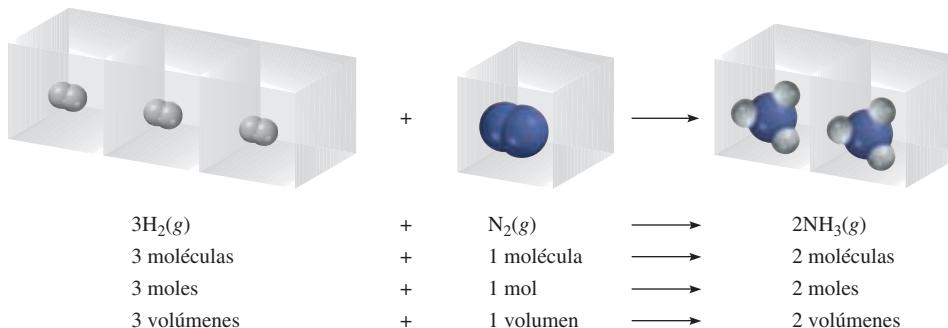
$$V = k_4 n$$

(5.7)

donde  $n$  representa el número de moles y  $k_4$  es la constante de proporcionalidad. La ecuación (5.7) es la expresión matemática de la **ley de Avogadro**, la cual establece que *a presión y temperatura constantes, el volumen de un gas es directamente proporcional al número de moles del gas presente*. En la figura 5.6 se observa que  $k_4 = RT/P$ .

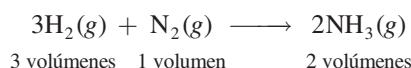
De acuerdo con la ley de Avogadro, cuando dos gases reaccionan entre sí, los volúmenes que reaccionan de cada uno de los gases tienen una relación sencilla entre sí. Si el producto es un gas, su volumen se relaciona con el volumen de los reactivos mediante una relación sencilla (un hecho demostrado antes por Gay-Lussac). Por ejemplo, considere la síntesis de amoniaco a partir de hidrógeno y nitrógeno moleculares:





**Figura 5.10** Relación del volumen de gases en una reacción química. La proporción del volumen del hidrógeno molecular con respecto al nitrógeno molecular es de 3:1, y la del amoniaco (el producto) respecto del hidrógeno molecular y del nitrógeno molecular combinados (los reactivos) es de 2:4 o 1:2.

Dado que a la misma temperatura y presión, los volúmenes de los gases son directamente proporcionales al número de moles de los gases presentes, ahora podemos escribir



La proporción de volumen de hidrógeno molecular respecto del nitrógeno molecular es de 3:1, y la del amoniaco (el producto) respecto del hidrógeno molecular y del nitrógeno molecular (los reactivos) es de 2:4 o 1:2 (figura 5.10).

Los ejemplos de la sección 5.4 ilustran las leyes de los gases.

## 5.4 Ecuación del gas ideal

A continuación presentamos un resumen de las leyes de los gases que hemos analizado hasta el momento:

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

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

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

Podemos combinar las tres expresiones a una sola ecuación maestra para el comportamiento de los gases:

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

$$V = R \frac{nT}{P}$$

o

$$PV = nRT \quad (5.8)$$

donde  $R$ , la constante de proporcionalidad, se denomina **constante de los gases**. La ecuación (5.8), conocida como **ecuación del gas ideal**, explica la relación entre las cuatro variables  $P$ ,  $V$ ,  $T$  y  $n$ . Un **gas ideal** es un gas hipotético cuyo comportamiento de presión, volumen y temperatura se puede describir completamente con la ecuación del gas ideal. Las moléculas de un gas ideal no se atraen o se repelen entre sí, y su volumen es insignificante en comparación con el volumen del recipiente que lo contiene. Aunque en la naturaleza no existe un gas ideal, las discrepancias en el comportamiento de los gases reales en márgenes razonables de temperatura y presión no alteran sustancialmente los cálculos. Por tanto, podemos usar con seguridad la ecuación del gas ideal para resolver muchos problemas de gases.

Recuerde que la ecuación del gas ideal, a diferencia de las leyes de los gases que se analizaron en la sección 5.3, se aplica a los sistemas que no experimentan cambios en presión, volumen, temperatura y cantidad de un gas.

**Figura 5.11** Comparación entre el volumen molar a TPE (el cual es aproximadamente de 22.4 L) y una pelota de baloncesto.



Antes que apliquemos la ecuación del gas ideal a un sistema real debemos calcular  $R$ , la constante de los gases. A 0°C (273.15 K) y 1 atm de presión, muchos gases reales se comportan como un gas ideal. En los experimentos se demuestra que en esas condiciones, 1 mol de un gas ideal ocupa un volumen de 22.414 L, que es un poco mayor que el volumen de una pelota de baloncesto, como se ilustra en la figura 5.11. Las *condiciones de 0°C y 1 atm* se denominan **temperatura y presión estándar**, y a menudo se abrevian **TPE**. Con base en la ecuación (5.8) podemos escribir

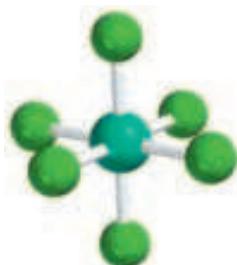
La constante de un gas se puede expresar en diferentes unidades (vea el apéndice 2).

$$\begin{aligned} R &= \frac{PV}{nT} \\ &= \frac{(1 \text{ atm})(22.414 \text{ L})}{(1 \text{ mol})(273.15 \text{ K})} \\ &= 0.082057 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \\ &= 0.082057 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

Los puntos entre L y atm, y entre K y mol, recuerdan que tanto L como atm están en el numerador, y que K y mol están en el denominador. Para la mayoría de los cálculos redondearemos el valor de  $R$  a tres cifras significativas (0.0821 L · atm/K · mol), y utilizaremos 22.41 L para el volumen molar de un gas a TPE.

En el ejemplo 5.3 se indica que si conocemos la cantidad, el volumen y la temperatura de un gas podemos calcular su presión al utilizar la ecuación del gas ideal. A menos que se establezca lo contrario, suponemos que las temperaturas dadas en °C en los cálculos son exactas, así que no afectan el número de cifras significativas.

### EJEMPLO 5.3



El hexafluoruro de azufre ( $\text{SF}_6$ ) es un gas incoloro e inodoro muy poco reactivo. Calcule la presión (en atm) ejercida por 1.82 moles del gas en un recipiente de acero de 5.43 L de volumen a 69.5°C.

**Estrategia** Este problema ofrece información acerca de la cantidad del gas, de su volumen y temperatura. ¿El gas está experimentando un cambio en alguna de sus propiedades? ¿Qué ecuación debemos utilizar para encontrar la presión? ¿Qué unidad de temperatura debemos utilizar?

(continúa)

**Solución** Debido a que no ocurren cambios en las propiedades del gas podemos utilizar la ecuación del gas ideal para calcular la presión. Con la ecuación (5.8) reorganizada, escribimos

$$\begin{aligned} P &= \frac{nRT}{V} \\ &= \frac{(1.82 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/\text{K} \cdot \text{mol})(69.5 + 273) \text{ K}}{5.43 \text{ L}} \\ &= 9.42 \text{ atm} \end{aligned}$$

Problema similar: 5.32.

**Ejercicio de práctica** Calcule el volumen (en litros) ocupado por 2.12 moles de óxido nítrico (NO) a 6.54 atm y 76°C.

Dado que el volumen molar de un gas ocupa 22.41 L a TPE podemos calcular el volumen de un gas en condiciones de TPE sin utilizar la ecuación del gas ideal.

#### EJEMPLO 5.4

Calcule el volumen (en litros) que ocupan 7.40 g de NH<sub>3</sub> a TPE.

**Estrategia** ¿Cuál es el volumen de un mol de un gas ideal a TPE? ¿Cuántos moles hay en 7.40 g de NH<sub>3</sub>?

**Solución** Si aceptamos que 1 mol de un gas ideal ocupa 22.41 L a TPE y mediante la masa molar del NH<sub>3</sub> (17.03 g), escribimos la secuencia de conversiones como



por lo que el volumen de NH<sub>3</sub> está dado por

$$\begin{aligned} V &= 7.40 \text{ g NH}_3 \times \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17.03 \text{ g NH}_3} \times \frac{22.41 \text{ L}}{1 \text{ mol NH}_3} \\ &= 9.74 \text{ L} \end{aligned}$$



Con frecuencia sucede en química, en particular en los cálculos relacionados con las leyes de los gases, que un problema se puede resolver de varias formas. En este caso, el problema también se puede resolver al convertir primero 7.40 g de NH<sub>3</sub> al número de moles de NH<sub>3</sub>, y después aplicar la ecuación del gas ideal ( $V = nRT/P$ ). Inténtelo.

**Verificación** Puesto que 7.40 g de NH<sub>3</sub> es menor que su masa molar es de esperar que el volumen sea menor que 22.41 L a TPE. Por tanto, la respuesta es razonable.

**Ejercicio de práctica** ¿Cuál es el volumen (en litros) que ocupan 49.8 g de HCl a TPE?

Problema similar: 5.40.

#### Revisión de conceptos

Suponiendo un comportamiento ideal, ¿cuál de los siguientes gases tendrá el mayor volumen a TPE? a) 0.82 moles de He. b) 24 g de N<sub>2</sub>. c)  $5.0 \times 10^{23}$  moléculas de Cl<sub>2</sub>.

La ecuación del gas ideal es útil para resolver problemas que no implican cambios en  $P$ ,  $V$ ,  $T$  y  $n$  de una muestra de gas. Por tanto, si conocemos tres variables podemos calcular la cuarta mediante la ecuación. Sin embargo, a veces necesitamos trabajar con cambios de presión, volumen y temperatura, o incluso, de cantidad del gas. Cuando cambian las condiciones, debemos emplear una forma modificada de la ecuación del gas ideal que toma en cuenta las condiciones iniciales y finales. Esta ecuación la obtenemos del modo siguiente, con base en la ecuación (5.8),

Los subíndices 1 y 2 denotan los estados inicial y final del gas, respectivamente.

$$R = \frac{P_1 V_1}{n_1 T_1} \text{ (antes del cambio)} \quad \text{y} \quad R = \frac{P_2 V_2}{n_2 T_2} \text{ (después del cambio)}$$

Por tanto

$$\frac{P_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{P_2 V_2}{n_2 T_2} \quad (5.9)$$

Resulta interesante observar que todas las leyes de gases analizadas en la sección 5.3 se pueden derivar de la ecuación (5.9). Si  $n_1 = n_2$ , como normalmente ocurre, porque la cantidad de gas por lo general no cambia, la ecuación en tal caso se reduce a

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad (5.10)$$

Las aplicaciones de la ecuación (5.9) son el tema de los ejemplos 5.5, 5.6 y 5.7.



Globo inflado con helio, para investigaciones científicas.

### EJEMPLO 5.5

Un globo inflado con un volumen de 0.55 L de helio a nivel del mar (1.0 atm) se deja elevar a una altura de 6.5 km, donde la presión es de casi 0.40 atm. Suponiendo que la temperatura permanece constante, ¿cuál será el volumen final del globo?

**Estrategia** La cantidad del gas dentro del globo y su temperatura permanecen constantes, pero tanto la presión como el volumen cambian. ¿Cuál de las leyes de los gases se necesita?

**Solución** Comenzamos con la ecuación (5.9)

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

Debido a que  $n_1 = n_2$  y  $T_1 = T_2$ ,

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

que es la ley de Boyle [vea la ecuación (5.2)]. Se tabula la información que se tiene:

| Condiciones iniciales   | Condiciones finales      |
|-------------------------|--------------------------|
| $P_1 = 1.0 \text{ atm}$ | $P_2 = 0.40 \text{ atm}$ |
| $V_1 = 0.55 \text{ L}$  | $V_2 = ?$                |

Por tanto,

$$\begin{aligned} V_2 &= V_1 \times \frac{P_1}{P_2} \\ &= 0.55 \text{ L} \times \frac{1.0 \text{ atm}}{0.40 \text{ atm}} \\ &= 1.4 \text{ L} \end{aligned}$$

(continúa)

**Verificación** Cuando la presión que se aplica al globo se reduce (a temperatura constante), el helio gaseoso se expande y el volumen del globo aumenta. El volumen final es mayor que el inicial, de modo que la respuesta resulta razonable.

Problema similar: 5.19.

**Ejercicio de práctica** Una muestra de cloro gaseoso ocupa un volumen de 946 mL a una presión de 726 mmHg. Calcule la presión del gas (en mmHg) si el volumen se reduce a temperatura constante a 154 mL.

### EJEMPLO 5.6

El argón es un gas inerte que se emplea en los focos para retrasar la vaporización del filamento del tungsteno. Cierto foco que contiene argón a 1.20 atm y 18°C se calienta a 85°C a volumen constante. Calcule su presión final (en atm).

**Estrategia** La temperatura y presión del argón cambian, pero la cantidad y el volumen del gas permanecen constantes. ¿Qué ecuación utilizaría para encontrar la presión final? ¿Qué unidad de temperatura debe emplear?

**Solución** Debido a que  $n_1 = n_2$  y  $V_1 = V_2$ , la ecuación (5.9) se torna

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

que es la ley de Charles [vea la ecuación (5.6)]. Después escribimos

| Condiciones iniciales                        | Condiciones finales                          |
|--|--|
| $P_1 = 1.20 \text{ atm}$                     | $P_2 = ?$                                    |
| $T_1 = (18 + 273) \text{ K} = 291 \text{ K}$ | $T_2 = (85 + 273) \text{ K} = 358 \text{ K}$ |

La presión final está dada por

$$\begin{aligned} P_2 &= P_1 \times \frac{T_2}{T_1} \\ &= 1.20 \text{ atm} \times \frac{358 \text{ K}}{291 \text{ K}} \\ &= 1.48 \text{ atm} \end{aligned}$$

**Verificación** A volumen constante, la presión de una cantidad dada de un gas es directamente proporcional a su temperatura absoluta. Por tanto, en este caso es razonable el aumento de la presión.

**Ejercicio de práctica** Una muestra de oxígeno gaseoso sometida a una presión inicial de 0.97 atm se enfriá de 21°C a -68°C a volumen constante. ¿Cuál es su presión final (en atm)?



Los focos eléctricos por lo general están llenos con argón.

Recuerde convertir °C a K cuando resuelva problemas referentes a las leyes de los gases.

Una consecuencia práctica de esta relación es que la presión de los neumáticos de los automóviles debe revisarse sólo cuando éstos se hallen en condiciones de temperatura normal. Después de un largo viaje (en especial durante el verano), los neumáticos se calientan demasiado, y la presión del aire en su interior se eleva.

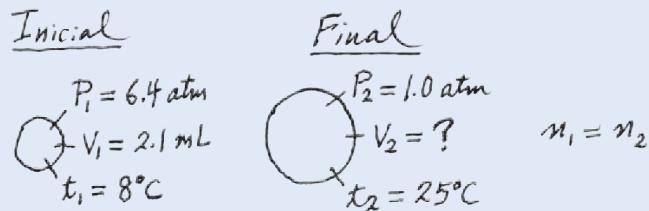
Problema similar: 5.36.

### EJEMPLO 5.7

Una pequeña burbuja se eleva desde el fondo de un lago, donde la temperatura y presión son de 8°C y 6.4 atm, hasta la superficie del agua, donde la temperatura es de 25°C y la presión de 1.0 atm. Calcule el volumen final de la burbuja (en mL) si su volumen inicial era de 2.1 mL.

(continúa)

**Estrategia** En la solución de este tipo de problemas, donde se da una gran cantidad de información, algunas veces es útil elaborar un diagrama de la situación, como se muestra aquí:



¿Qué unidad de temperatura se debe utilizar en este cálculo?

**Solución** De acuerdo con la ecuación (5.9)

$$\frac{P_1V_1}{n_1T_1} = \frac{P_2V_2}{n_2T_2}$$

Suponemos que la cantidad de aire en la burbuja permanece constante, es decir,  $n_1 = n_2$  de manera que

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

que es la ecuación (5.10). La información proporcionada se resume:

| Condiciones iniciales                       | Condiciones finales                          |
|---|--|
| $P_1 = 6.4 \text{ atm}$                     | $P_2 = 1.0 \text{ atm}$                      |
| $V_1 = 2.1 \text{ mL}$                      | $V_2 = ?$                                    |
| $T_1 = (8 + 273) \text{ K} = 281 \text{ K}$ | $T_2 = (25 + 273) \text{ K} = 298 \text{ K}$ |

Cuando se reorganiza la ecuación (5.10) resulta

$$\begin{aligned} V_2 &= V_1 \times \frac{P_1}{P_2} \times \frac{T_2}{T_1} \\ &= 2.1 \text{ mL} \times \frac{6.4 \text{ atm}}{1.0 \text{ atm}} \times \frac{298 \text{ K}}{281 \text{ K}} \\ &= 14 \text{ mL} \end{aligned}$$

**Verificación** Vemos que para obtener el volumen final debemos multiplicar el volumen inicial por una relación de presiones ( $P_1/P_2$ ) y una proporción de temperaturas ( $T_2/T_1$ ). Recuerde que el volumen es inversamente proporcional a la presión y el volumen es directamente proporcional a la temperatura. Debido a que la presión disminuye y la temperatura aumenta al elevarse la burbuja, esperamos que el volumen de la burbuja aumente. De hecho, aquí el cambio en la presión tiene una función mayor en el cambio del volumen.

Podemos utilizar cualquier unidad apropiada para el volumen (o presión) mientras se usen las mismas unidades en ambos lados de la ecuación.

Problema similar: 5.35.

**Ejercicio de práctica** Un gas que inicialmente tiene un volumen de 4.0 L a 1.2 atm y 66°C experimenta un cambio de manera que su volumen y temperatura finales se convierten en 1.7 L y 42°C. ¿Cuál es su presión final? Suponga que el número de moles no ha cambiado.

## Cálculos de densidad

Si reacomodamos la ecuación del gas ideal podemos calcular la densidad de un gas:

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

El número de moles del gas,  $n$ , está dado por

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

donde  $m$  es la masa del gas en gramos y  $M$  es su masa molar. Por tanto,

$$\frac{m}{MV} = \frac{P}{RT}$$

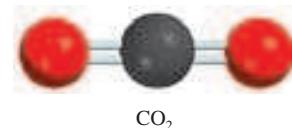
Dado que la densidad,  $d$ , es la masa por unidad de volumen, podemos escribir

$$d = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT} \quad (5.11)$$

A diferencia de las moléculas de la materia condensada (es decir, líquidos y sólidos), las moléculas gaseosas están separadas por longitudes que son amplias en comparación con su tamaño. En consecuencia, la densidad de los gases es muy baja en condiciones atmosféricas. Por esta razón, la densidad de los gases se expresa comúnmente en gramos por litro (g/L) en vez de gramos por mililitro (g/mL), como lo muestra el ejemplo 5.8.

### EJEMPLO 5.8

Calcule la densidad del dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) en gramos por litro (g/L) a 0.990 atm y 55°C.



**Estrategia** Necesitamos la ecuación (5.11) para calcular la densidad de los gases. ¿El problema proporciona suficiente información? ¿Qué unidad de temperatura se debe utilizar?

**Solución** Para utilizar la ecuación (5.11) convertimos la temperatura en kelvins ( $T = 273 + 55 = 328$  K) y usamos 44.01 g para la masa molar del  $\text{CO}_2$ :

$$\begin{aligned} d &= \frac{PM}{RT} \\ &= \frac{(0.990 \text{ atm})(44.01 \text{ g/mol})}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(328 \text{ K})} = 1.62 \text{ g/L} \end{aligned}$$

Por otro lado, podemos encontrar la densidad mediante la siguiente ecuación

$$\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}}$$

Como propiedad intensiva, la densidad es independiente de la cantidad de sustancia. Por tanto, podemos utilizar cualquier cantidad conveniente como apoyo para la resolución del problema.

Suponiendo que tenemos 1 mol de  $\text{CO}_2$ , la masa sería de 44.01 g. El volumen del gas se puede obtener a partir de la ecuación del gas ideal

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{P} \\ &= \frac{(1 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(328 \text{ K})}{0.990 \text{ atm}} \\ &= 27.2 \text{ L} \end{aligned}$$

Por tanto, la densidad del  $\text{CO}_2$  está dada por

$$d = \frac{44.01 \text{ g}}{27.2 \text{ L}} = 1.62 \text{ g/L}$$

(continúa)

Problema similar: 5.48.

**Comentario** La densidad del gas expresada en gramos por mililitro sería  $1.62 \times 10^{-3}$  g/mL, el cual es un número muy pequeño. En contraste, la densidad del agua es de 1.0 g/mL y la del oro es de 19.3 g/cm<sup>3</sup>.

**Ejercicio de práctica** ¿Cuál es la densidad (en g/L) del hexafluoruro de uranio (UF<sub>6</sub>) a 779 mmHg y 62°C?



**Figura 5.12** Aparato para medir la densidad de un gas. Un bulbo de volumen conocido se llena con el gas bajo estudio a cierta temperatura y presión. Primero se pesa el bulbo, y después se vacía (evacua) y se vuelve a pesar. La diferencia en las masas proporciona la masa del gas. Si conocemos el volumen del bulbo, podemos calcular la densidad del gas. En condiciones atmosféricas, 100 mL de aire pesan alrededor de 0.12 g, una cantidad fácilmente cuantificable.

### Masa molar de una sustancia gaseosa

De lo que se ha dicho hasta aquí, quizás tenga la impresión de que la masa molar de una sustancia se encuentra examinando su fórmula y al sumar las masas molares de los átomos que la componen. Sin embargo, este procedimiento sólo funciona si se conoce la fórmula real de la sustancia. En la práctica, los químicos con frecuencia trabajan con sustancias de composición desconocida o sólo parcialmente definida. No obstante, si la sustancia desconocida es un gas, se puede encontrar su masa molar gracias a la ecuación del gas ideal. Todo lo que se necesita es determinar el valor experimental de la densidad (o los datos de masa y volumen) del gas a una presión y temperatura conocidas. Al reorganizar la ecuación (5.11) obtenemos

$$\mathcal{M} = \frac{dRT}{P} \quad (5.12)$$

En un experimento típico, un bulbo de volumen conocido se llena con la sustancia gaseosa en estudio. Se registran la temperatura y presión de la muestra de gas y se determina la masa total del bulbo más la muestra de gas (figura 5.12). Luego se evaca (vacía) el bulbo y se pesa otra vez. La diferencia en masa es la masa del gas. La densidad del gas es igual a su masa dividida entre el volumen del bulbo. Una vez conocida la densidad del gas, podemos calcular la masa molar de la sustancia utilizando la ecuación (5.12). Por supuesto, un espectrómetro de masas sería el instrumento ideal para determinar la masa molar, pero no todos los químicos cuentan con este equipo.

En el ejemplo 5.9 se señala el método de la densidad para determinar la masa molar.

#### EJEMPLO 5.9

Un químico ha sintetizado un compuesto gaseoso amarillo verdoso de cloro y oxígeno, y encuentra que su densidad es de 7.71 g/L a 36°C y 2.88 atm. Calcule la masa molar del compuesto y determine su fórmula molecular.

**Estrategia** Debido a que las ecuaciones (5.11) y (5.12) representan diferente organización una de otra, podemos calcular la masa molar de un gas si conocemos su densidad, temperatura y presión. La fórmula molecular del compuesto debe ser congruente con su masa molar. ¿Qué unidad de temperatura debemos utilizar?

**Solución** A partir de la ecuación (5.12)

$$\begin{aligned} \mathcal{M} &= \frac{dRT}{P} \\ &= \frac{(7.71 \text{ g/L})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/\text{K} \cdot \text{mol})(36 + 273) \text{ K}}{2.88 \text{ atm}} \\ &= 67.9 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

Tenga presente que mediante este procedimiento es posible determinar la masa molar de un compuesto gaseoso sin conocer su fórmula química.

(continúa)

Por otro lado, podemos encontrar la masa molar mediante la siguiente ecuación

$$\text{masa molar del compuesto} = \frac{\text{masa del compuesto}}{\text{moles del compuesto}}$$

Con base en la densidad proporcionada sabemos que hay 7.71 g del gas en 1 L. El número de moles del gas en este volumen lo podemos obtener de la ecuación del gas ideal

$$\begin{aligned} n &= \frac{PV}{RT} \\ &= \frac{(2.88 \text{ atm})(1.00 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/\text{K} \cdot \text{mol})(309 \text{ K})} \\ &= 0.1135 \text{ mol} \end{aligned}$$

Por tanto, la masa molar está dada por

$$\mathcal{M} = \frac{\text{masa}}{\text{número de moles}} = \frac{7.71 \text{ g}}{0.1135 \text{ mol}} = 67.9 \text{ g/mol}$$

Podemos determinar la fórmula molecular del compuesto mediante prueba y error, utilizando sólo los datos conocidos de las masas molares de cloro (35.45 g) y oxígeno (16.00 g). Sabemos que un compuesto que contenga un átomo de Cl y un átomo de O tendría una masa molar de 51.45 g, que es muy baja, en tanto que la masa molar de un compuesto formado por dos átomos de Cl y un átomo de O sería de 86.90 g, que es demasiado elevada. Por consiguiente, el compuesto debe contener un átomo de Cl y dos de oxígeno, es decir, tendría la fórmula  $\text{ClO}_2$ , cuya masa molar es de 67.45 g.

**Ejercicio de práctica** La densidad de un compuesto orgánico gaseoso es de 3.38 g/L a 40°C y 1.97 atm. ¿Cuál es su masa molar?

Puesto que la ecuación (5.12) se deriva de la ecuación del gas ideal podemos calcular la masa molar de una sustancia gaseosa al usar la ecuación del gas ideal, como se observa en el ejemplo 5.10.

### EJEMPLO 5.10

El análisis químico de un compuesto gaseoso mostró que contiene 33.0% de silicio y 67.0% de flúor en masa. A 35°C, 0.210 L del compuesto ejercen una presión de 1.70 atm. Si la masa de 0.210 L del gas fue de 2.38 g calcule la fórmula molecular del compuesto.

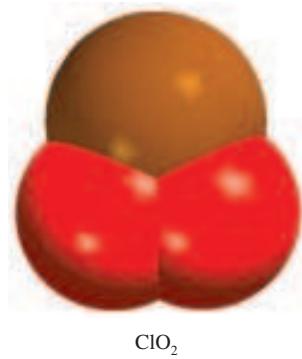
**Estrategia** El problema se puede dividir en dos partes. En primer lugar, se pide la fórmula empírica del compuesto a partir del porcentaje en masa de Si y F. En segundo, la información proporcionada permite realizar el cálculo de la masa molar del compuesto y por tanto determinar su fórmula molecular. ¿Cuál es la relación entre la masa molar empírica y la masa molar calculada a partir de la fórmula molecular?

**Solución** Seguimos el procedimiento del ejemplo 3.9 (página 90) para calcular la fórmula empírica suponiendo que tenemos 100 g de compuesto; así, los porcentajes se convierten en gramos. El número de moles de Si y F está dado por

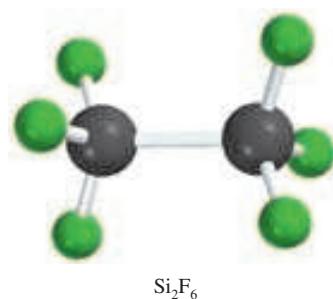
$$n_{\text{Si}} = 33.0 \text{ g Si} \times \frac{1 \text{ mol Si}}{28.09 \text{ g Si}} = 1.17 \text{ mol Si}$$

$$n_{\text{F}} = 67.0 \text{ g F} \times \frac{1 \text{ mol F}}{19.00 \text{ g F}} = 3.53 \text{ mol F}$$

(continúa)



Ejemplos similares: 5.43, 5.47



Por tanto, la fórmula empírica es  $\text{Si}_{1.17}\text{F}_{3.53}$ . Al dividir entre el subíndice más pequeño (1.17), obtenemos  $\text{SiF}_3$ .

Para calcular la masa molar del compuesto, en primer lugar necesitamos calcular el número de moles contenidos en 2.38 g de compuesto. Con base en la ecuación de gas ideal

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$= \frac{(1.70 \text{ atm})(0.210 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/\text{K} \cdot \text{mol})(308 \text{ K})} = 0.0141 \text{ mol}$$

Debido a que hay 2.38 g del compuesto en 0.0141 moles, la masa en 1 mol, o la masa molar está dada por

$$M = \frac{2.38 \text{ g}}{0.0141 \text{ mol}} = 169 \text{ g/mol}$$

Problema similar: 5.49.

La masa molar de la fórmula empírica  $\text{SiF}_3$  es 85.09 g. Recuerde que la proporción (masa molar/masa molar empírica) siempre es un entero (169/85.09  $\approx 2$ ). Por consiguiente, la fórmula molecular del compuesto debe ser  $(\text{SiF}_3)_2$ , o  $\text{Si}_2\text{F}_6$ .

**Ejercicio de práctica** Un compuesto gaseoso está formado por 78.14% de boro y 21.86% de hidrógeno. A 27°C, 74.3 mL del gas ejercen una presión de 1.12 atm. Si la masa del gas fue de 0.0934 g, ¿cuál es su fórmula molecular?

## 5.5 Estequiométría de los gases

La clave para resolver problemas de estequiometría está en la razón molar, sin importar el estado físico de los reactivos y los productos.

En el capítulo 3 utilizamos relaciones entre cantidades (en moles) y masas (en gramos) de reactivos y productos para resolver problemas de estequiometría. Cuando los reactivos, los productos, o ambos son gases, también podemos emplear las relaciones entre cantidades (moles,  $n$ ) y volumen ( $V$ ) para resolver problemas de este tipo (figura 5.13). En los ejemplos 5.11, 5.12 y 5.13 se muestra cómo se utilizan las leyes de los gases en estos cálculos.



La reacción del carburo de calcio ( $\text{CaC}_2$ ) con agua produce acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), un gas inflamable.

Problema similar: 5.26.

### EJEMPLO 5.11

Calcule el volumen de  $\text{O}_2$  (en litros) requerido para la combustión completa de 7.64 L de acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) a la misma temperatura y presión:



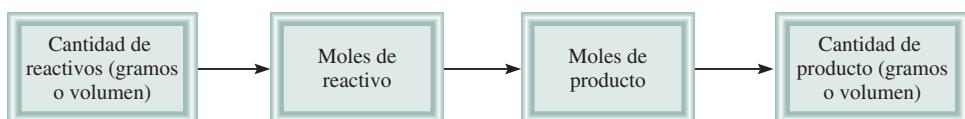
**Estrategia** Observe que la temperatura y presión del  $\text{O}_2$  y  $\text{C}_2\text{H}_2$  son las mismas. ¿Qué ley de los gases necesitamos para relacionar el volumen de los gases con los moles de los gases?

**Solución** De acuerdo con la ley de Avogadro, a la misma temperatura y presión, el número de moles de los gases está directamente relacionado con su volumen. Con base en la ecuación, tenemos 5 moles  $\text{O}_2 \approx 2$  moles  $\text{C}_2\text{H}_2$ ; por tanto, también podemos escribir  $5 \text{ L O}_2 \approx 2 \text{ L C}_2\text{H}_2$ . El volumen de  $\text{O}_2$  que reaccionará con 7.64 L  $\text{C}_2\text{H}_2$  está dado por

$$\text{volumen de O}_2 = 7.64 \text{ L C}_2\text{H}_2 \times \frac{5 \text{ L O}_2}{2 \text{ L C}_2\text{H}_2}$$

$$= 19.1 \text{ L}$$

(continúa)



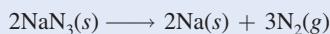
**Figura 5.13** Cálculos estequiométricos que implican gases.

**Ejercicio de práctica** Suponiendo que no hay cambios en la temperatura y presión, calcule el volumen de O<sub>2</sub> (en litros) necesario para la combustión completa de 14.9 L de butano (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>):



### EJEMPLO 5.12

La azida de sodio (NaN<sub>3</sub>) se usa en bolsas de aire en algunos automóviles. El impacto de una colisión desencadena la descomposición de la NaN<sub>3</sub> de la siguiente manera:



El nitrógeno gaseoso producido infla rápidamente la bolsa que se encuentra entre el conductor y el parabrisas. Calcule el volumen de N<sub>2</sub> generado a 80°C y 823 mmHg por la descomposición de 60.0 g de NaN<sub>3</sub>.

**Estrategia** En la ecuación balanceada vemos que 2 moles de NaN<sub>3</sub> ≈ 3 moles N<sub>2</sub>, de manera que el factor de conversión entre NaN<sub>3</sub> y N<sub>2</sub> es

$$\frac{3 \text{ mol N}_2}{2 \text{ mol NaN}_3}$$

Debido a que se proporciona la masa de NaN<sub>3</sub> podemos calcular el número de moles de NaN<sub>3</sub> y por tanto el número de moles de N<sub>2</sub> producidos. Por último, podemos calcular el volumen de N<sub>2</sub> mediante la ecuación del gas ideal.

**Solución** En primer lugar calculamos el número de moles de N<sub>2</sub> producido por 60.0 g de NaN<sub>3</sub> mediante la siguiente secuencia de conversiones



de manera que

$$\begin{aligned} \text{moles de N}_2 &= 60.0 \cancel{\text{ g NaN}_3} \times \frac{1 \cancel{\text{ mol NaN}_3}}{65.02 \cancel{\text{ g NaN}_3}} \times \frac{3 \text{ mol N}_2}{2 \cancel{\text{ mol NaN}_3}} \\ &= 1.38 \text{ mol N}_2 \end{aligned}$$

El volumen de 1.38 moles de N<sub>2</sub> se obtiene mediante la ecuación del gas ideal:

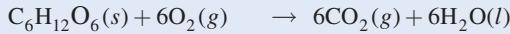
$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{P} = \frac{(1.38 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/\text{K mol})(80 + 273 \text{ K})}{(823/760)\text{atm}} \\ &= 36.9 \text{ L} \end{aligned}$$



Una bolsa de aire puede proteger al conductor en un choque automovilístico.

Problema similar: 5.60.

**Ejercicio de práctica** La ecuación para la degradación metabólica de la glucosa (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) es la misma que la ecuación para la combustión de glucosa en aire:



Calcule el volumen de CO<sub>2</sub> producido a 37°C y 1.00 atm cuando se consumen 5.60 g de glucosa en la reacción.



El aire en los submarinos sumergidos y en las naves espaciales necesita purificarse continuamente.

### EJEMPLO 5.13

El hidróxido de litio en disolución acuosa se emplea para purificar el aire de las naves espaciales y de los submarinos, ya que absorbe dióxido de carbono de acuerdo con la ecuación



La presión de dióxido de carbono en una cabina que tiene un volumen de  $2.4 \times 10^5 \text{ L}$  es de  $7.9 \times 10^{-3} \text{ atm}$  a  $312 \text{ K}$ . Se introduce en la cabina una disolución de hidróxido de litio ( $\text{LiOH}$ ) de volumen insignificante. Al final, la presión de  $\text{CO}_2$  se reduce a  $1.2 \times 10^{-4} \text{ atm}$ . ¿Cuántos gramos de carbonato de litio se forman por este proceso?

**Estrategia** ¿Cómo calculamos el número de moles de  $\text{CO}_2$  que ha reaccionado ante un descenso de presión de  $\text{CO}_2$ ? A partir de la ecuación del gas ideal escribimos

$$n = P \times \left( \frac{V}{RT} \right)$$

A  $T$  y  $V$  constantes, el cambio en la presión de  $\text{CO}_2$ ,  $\Delta P$ , corresponde al cambio en el número de moles de  $\text{CO}_2$ ,  $\Delta n$ . Por tanto,

$$n = P \times \left( \frac{V}{RT} \right)$$

¿Cuál es el factor de conversión entre  $\text{CO}_2$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ?

**Solución** El descenso en la presión de  $\text{CO}_2$  es de  $(7.9 \times 10^{-3} \text{ atm}) - (1.2 \times 10^{-4} \text{ atm})$  o  $7.8 \times 10^{-3} \text{ atm}$ . Por tanto, el número de moles de  $\text{CO}_2$  que ha reaccionado está dado por

$$n = 7.8 \times 10^{-3} \text{ atm} \times \frac{2.4 \times 10^5 \text{ L}}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/\text{K} \cdot \text{mol})(312 \text{ K})} \\ = 73 \text{ moles}$$

De la ecuación observamos que 1 mol de  $\text{CO}_2$   $\simeq$  1 mol de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , de modo que la cantidad de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  formada es también de 73 moles. Entonces, con la masa molar de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (73.89 g) calculamos su masa:

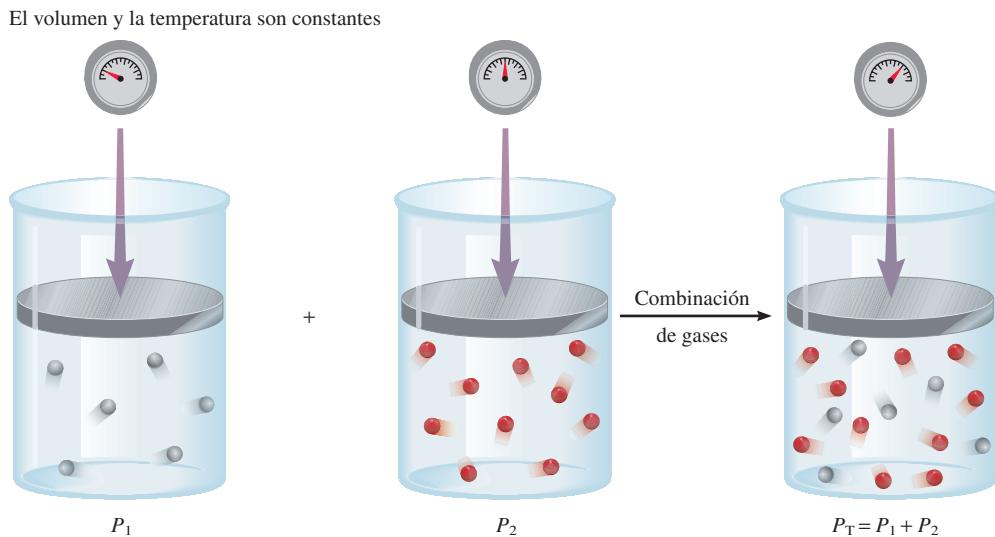
$$\text{masa de Li}_2\text{CO}_3 \text{ formado} = 73 \text{ mol Li}_2\text{CO}_3 \times \frac{73.89 \text{ g Li}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Li}_2\text{CO}_3} \\ = 5.4 \times 10^3 \text{ g Li}_2\text{CO}_3$$

Problema similar: 5.96.

**Ejercicio de práctica** Una muestra de  $2.14 \text{ L}$  de cloruro de hidrógeno gaseoso a  $2.61 \text{ atm}$  y  $28^\circ\text{C}$  se disuelve completamente en  $668 \text{ mL}$  de agua para formar una disolución de ácido clorhídrico. Calcule la molaridad de la disolución del ácido. Se supone que no cambia el volumen.

## 5.6 Ley de Dalton de las presiones parciales

Hasta ahora nos hemos concentrado en el comportamiento de sustancias gaseosas puras, pero en los experimentos a menudo se utilizan mezclas de gases. Por ejemplo, para el estudio de la contaminación del aire nos puede interesar la relación de presión, volumen y temperatura de una muestra de aire, que contiene varios gases. En éste y todos los casos que implican mezclas de gases, la presión total del gas se relaciona con las **presiones parciales**, es decir, las **presiones de los componentes gaseosos individuales de la mezcla**. En 1801, Dalton formuló una ley,



**Figura 5.14** Ilustración esquemática de la ley de Dalton de las presiones parciales.

que actualmente se conoce como **ley de Dalton de las presiones parciales**, la cual establece que *la presión total de una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones que cada gas ejercería si estuviera solo*. En la figura 5.14 se ilustra esta ley.

Considere el caso en el que dos gases, A y B, están en un recipiente de volumen  $V$ . La presión ejercida por el gas A, de acuerdo con la ecuación del gas ideal, es

$$P_A = \frac{n_A RT}{V}$$

donde  $n_A$  es el número de moles de A presente. Del mismo modo, la presión ejercida por el gas B es

$$P_B = \frac{n_B RT}{V}$$

En una mezcla de gases A y B, la presión total  $P_T$  es el resultado de las colisiones de ambos tipos de moléculas, A y B, con las paredes del recipiente. Por tanto, de acuerdo con la ley de Dalton,

$$\begin{aligned} P_T &= P_A + P_B \\ &= \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} \\ &= \frac{RT}{V} (n_A + n_B) \\ &= \frac{nRT}{V} \end{aligned}$$

donde  $n$ , el número total de moles de los gases presentes, está dado por  $n = n_A + n_B$ , y  $P_A$  y  $P_B$  son las presiones parciales de los gases A y B, respectivamente. Así, para una mezcla de gases, la  $P_T$  depende sólo del número total de moles de gas presente, no de la naturaleza de las moléculas del gas.

En general, la presión total de una mezcla de gases está dada por

$$P_T = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

donde  $P_1, P_2, P_3, \dots$  son las presiones parciales de los componentes 1, 2, 3, ... Para darse cuenta cómo está relacionada cada presión parcial con la presión total, considere de nuevo el caso de la mezcla de dos gases A y B. Dividiendo  $P_A$  entre  $P_T$ , obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{P_A}{P_T} &= \frac{n_A RT / V}{(n_A + n_B)RT / V} \\ &= \frac{n_A}{n_A + n_B} \\ &= X_A \end{aligned}$$

donde  $X_A$  se denomina la fracción molar del gas A. La **fracción molar** es una cantidad adimensional que expresa la relación del número de moles de un componente con el número de moles de todos los componentes presentes. En general, la fracción molar del componente  $i$  en una mezcla está dado por

$$X_i = \frac{n_i}{n_T} \quad (5.13)$$

donde  $n_i$  y  $n_T$  son el número de moles del componente  $i$  y el número total de moles presentes, respectivamente. La fracción molar siempre es más pequeña que 1. Ahora podemos expresar la presión parcial de A como

$$P_A = X_A P_T$$

De manera similar,

$$P_B = X_B P_T$$

Observe que la suma de las fracciones molares de una mezcla de gases debe ser igual a la unidad. Si sólo dos componentes están presentes, entonces

$$X_A + X_B = \frac{n_A}{n_A + n_B} + \frac{n_B}{n_A + n_B} = 1$$

Si un sistema contiene más de dos gases, la presión parcial del componente  $i$  se relaciona con la presión total por

$$P_i = X_i P_T \quad (5.14)$$

Para las mezclas de gases, la suma de las presiones parciales debe ser igual a la presión total y la suma de las fracciones molares debe ser igual a 1.

¿Cómo se determinan las presiones parciales? Un manómetro únicamente mide la presión total de una mezcla gaseosa. Para obtener las presiones parciales, necesitamos conocer las fracciones molares de los componentes, lo cual podría implicar elaborados análisis químicos. El método más directo para medir las presiones parciales es usar un espectrómetro de masas. Las intensidades relativas de las señales de un espectro de masas son directamente proporcionales a las cantidades y por tanto a las fracciones molares de los gases presentes.

Con los valores de las fracciones molares y de la presión total podemos calcular las presiones parciales de los componentes individuales, como se muestra en el ejemplo 5.14. En la sección Química en acción de la página 202 se muestra una aplicación hacia la derecha de la ley de Dalton de las presiones parciales, en el buceo.

**EJEMPLO 5.14**

Una mezcla de gases contiene 4.46 moles de neón (Ne), 0.74 moles de argón (Ar) y 2.15 moles de xenón (Xe). Calcule las presiones parciales de los gases si la presión total es de 2.00 atm a cierta temperatura.

**Estrategia** ¿Cuál es la relación entre la presión parcial de un gas y la presión total de los gases? ¿Cómo calculamos la fracción molar de un gas?

**Solución** De acuerdo con la ecuación (5.14), la presión parcial de Ne ( $P_{\text{Ne}}$ ) es igual al producto de su fracción molar ( $X_{\text{Ne}}$ ) por la presión total ( $P_{\text{T}}$ )

$$P_{\text{Ne}} = X_{\text{Ne}} P_{\text{T}}$$

se necesita encontrar  
se desea calcular  
dada

Mediante la ecuación (5.13) calculamos la fracción molar de Ne como sigue:

$$X_{\text{Ne}} = \frac{n_{\text{Ne}}}{n_{\text{Ne}} + n_{\text{Ar}} + n_{\text{Xe}}} = \frac{4.46 \text{ mol}}{4.46 \text{ mol} + 0.74 \text{ mol} + 2.15 \text{ mol}} = 0.607$$

Por tanto,

$$\begin{aligned} P_{\text{Ne}} &= X_{\text{Ne}} P_{\text{T}} \\ &= 0.607 \times 2.00 \text{ atm} \\ &= 1.21 \text{ atm} \end{aligned}$$

De igual manera,

$$\begin{aligned} P_{\text{Ar}} &= X_{\text{Ar}} P_{\text{T}} \\ &= 0.10 \times 2.00 \text{ atm} \\ &= 0.20 \text{ atm} \end{aligned}$$

y

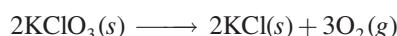
$$\begin{aligned} P_{\text{Xe}} &= X_{\text{Xe}} P_{\text{T}} \\ &= 0.293 \times 2.00 \text{ atm} \\ &= 0.586 \text{ atm} \end{aligned}$$

**Verificación** Asegúrese de que la suma de las presiones parciales sea igual a la presión total dada, es decir  $(1.21 + 0.20 + 0.586) \text{ atm} = 2.00 \text{ atm}$ .

**Problema similar: 5.63.**

**Ejercicio de práctica** Una muestra de gas natural contiene 8.24 moles de metano ( $\text{CH}_4$ ), 0.421 moles de etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) y 0.116 moles de propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ). Si la presión total de los gases es de 1.37 atm, ¿cuáles son las presiones parciales de los gases?

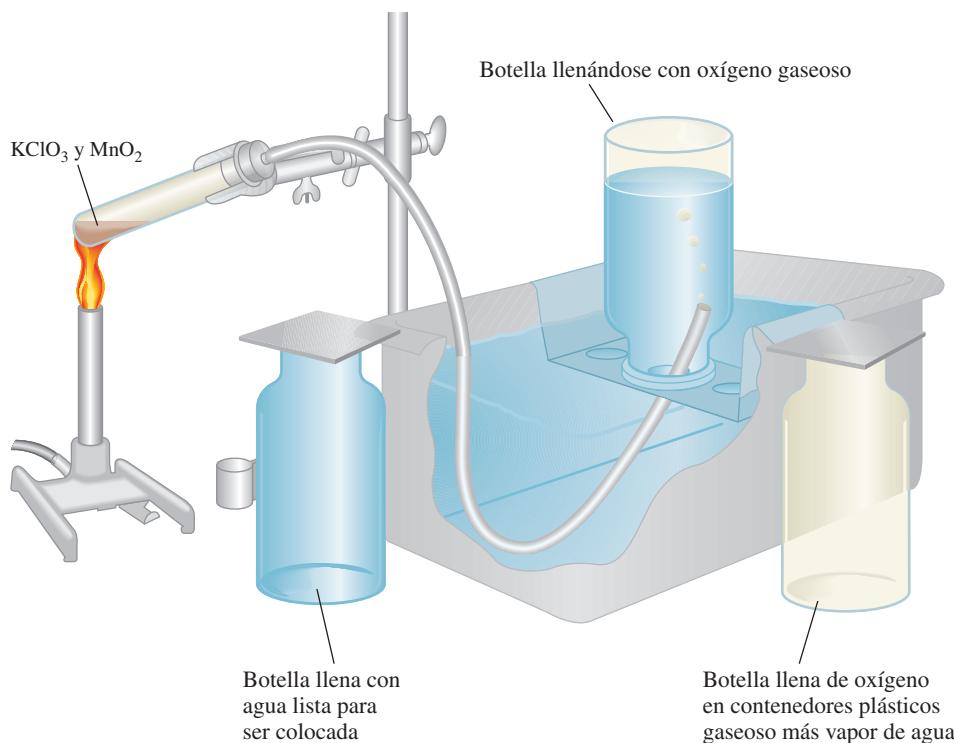
La ley de Dalton de las presiones parciales es útil para calcular volúmenes de gases recolectados en agua. Por ejemplo, cuando se calienta el clorato de potasio ( $\text{KClO}_3$ ) se descompone en  $\text{KCl}$  y  $\text{O}_2$ :



El oxígeno gaseoso formado se puede recolectar en agua, como se muestra en la figura 5.15. Al principio, la botella invertida está completamente llena de agua. Cuando se forma oxígeno gaseoso, las burbujas del gas suben a la superficie y desplazan el agua de la botella. Este

**Cuando se obtiene gas sobre agua, la presión total (gas más vapor de agua) es igual a la presión atmosférica.**

**Figura 5.15** Aparato para recolectar un gas en agua. El oxígeno generado mediante el calentamiento del clorato de potasio ( $KClO_3$ ) en presencia de una pequeña cantidad de dióxido de manganeso ( $MnO_2$ ), el cual acelera la reacción, se hace burbujear en el agua y se recoge en una botella como se muestra. El oxígeno gaseoso desplaza el agua que originalmente estaba presente en la botella hacia la tina.



**TABLA 5.3**

Presión del vapor de agua a diferentes temperaturas

| Temperatura (°C) | Presión del vapor de agua (mmHg) |
|------------------|----------------------------------|
| 0                | 4.58                             |
| 5                | 6.54                             |
| 10               | 9.21                             |
| 15               | 12.79                            |
| 20               | 17.54                            |
| 25               | 23.76                            |
| 30               | 31.82                            |
| 35               | 42.18                            |
| 40               | 55.32                            |
| 45               | 71.88                            |
| 50               | 92.51                            |
| 55               | 118.04                           |
| 60               | 149.38                           |
| 65               | 187.54                           |
| 70               | 233.7                            |
| 75               | 289.1                            |
| 80               | 355.1                            |
| 85               | 433.6                            |
| 90               | 525.76                           |
| 95               | 633.90                           |
| 100              | 760.00                           |

método de recolección de un gas se basa en la suposición de que el gas no reacciona con agua y que no se disuelve apreciablemente en ella. Estas suposiciones son válidas para el oxígeno gaseoso, pero no para gases como  $NH_3$ , el cual se disuelve fácilmente en agua. Sin embargo, el oxígeno recolectado de esa manera no está puro porque en la botella también se encuentra presente vapor de agua. La presión total del gas es igual a la suma de las presiones ejercidas por el oxígeno gaseoso y el vapor de agua:

$$P_T = P_{O_2} + P_{H_2O}$$

Como consecuencia, para calcular la cantidad de  $O_2$  formado debemos tomar en cuenta la presión causada por el vapor de agua. En la tabla 5.3 se muestra la presión del vapor de agua a distintas temperaturas. Tales datos se representan gráficamente en la figura 5.16.

En el ejemplo 5.15 se aprecia cómo utilizar la ley de Dalton para calcular la cantidad de un gas recolectado en agua.

#### EJEMPLO 5.15

El oxígeno gaseoso formado por la descomposición de clorato de potasio se recolecta en la forma que se muestra en la figura 5.15. El volumen de oxígeno recolectado a 24°C y una presión atmosférica de 762 mmHg es de 128 mL. Calcule la masa (en gramos) del oxígeno gaseoso obtenido. La presión del vapor de agua a 24°C es de 22.4 mmHg.

**Estrategia** Para encontrar la masa de  $O_2$  que se genera debemos calcular en primer lugar la presión parcial del  $O_2$  en la mezcla. ¿Cuál ley de los gases es aplicable? ¿Cómo convertimos la presión del  $O_2$  gaseoso en masa de  $O_2$  en gramos?

(continúa)

**Solución** Con base en la ley de Dalton de las presiones parciales sabemos que

$$P_T = P_{O_2} + P_{H_2O}$$

Por tanto,

$$\begin{aligned} P_{O_2} &= P_T - P_{H_2O} \\ &= 762 \text{ mmHg} - 22.4 \text{ mmHg} \\ &= 740 \text{ mmHg} \end{aligned}$$

A partir de la ecuación del gas ideal tenemos

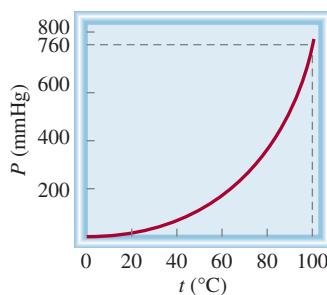
$$PV = nRT = \frac{m}{M} RT$$

donde  $m$  y  $M$  son la masa de  $O_2$  recolectada y la masa molar del  $O_2$ , respectivamente. La ecuación reorganizada es la siguiente

$$\begin{aligned} m &= \frac{PV M}{RT} = \frac{(740/760)\text{atm}(0.128 \text{ L})(32.00 \text{ g/mol})}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/\text{K} \cdot \text{mol})(273 + 24) \text{ K}} \\ &= 0.164 \text{ g} \end{aligned}$$

**Verificación** La densidad del oxígeno gaseoso es  $(0.164 \text{ g}/0.128 \text{ L})$ , o  $1.28 \text{ g/L}$ , lo cual es un valor razonable para los gases en condiciones atmosféricas (vea el ejemplo 5.8).

**Ejercicio de práctica** El hidrógeno gaseoso que se forma en la reacción del calcio metálico con agua se recolecta en un dispositivo como el de la figura 5.15. El volumen del gas recolectado a  $30^\circ\text{C}$  y a una presión de  $988 \text{ mmHg}$  es de  $641 \text{ mL}$ . ¿Cuál es la masa (en gramos) del hidrógeno gaseoso obtenido? La presión del vapor de agua a  $30^\circ\text{C}$  es de  $31.82 \text{ mmHg}$ .

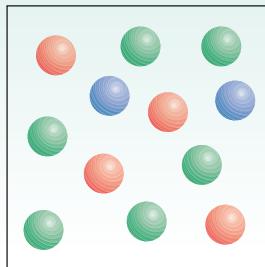


**Figura 5.16** Presión del vapor de agua como función de la temperatura. Observe que en el punto de ebullición del agua ( $100^\circ\text{C}$ ) la presión es de  $760 \text{ mmHg}$ , la cual es exactamente igual a  $1 \text{ atm}$ .

Problema similar: 5.68.

### Revisión de conceptos

Cada una de las esferas de color representa una molécula diferente de gas. Calcule las presiones parciales de los gases si la presión total es de  $2.6 \text{ atm}$ .



## 5.7 Teoría cinética molecular de los gases

Las leyes de los gases ayudan a predecir el comportamiento de los gases, pero no explican lo que sucede a nivel molecular y qué ocasiona los cambios que observamos en el mundo macroscópico. Por ejemplo, ¿por qué un gas se expande al calentarlo?



# QUÍMICA

## en acción

### El buceo y las leyes de los gases

El buceo es un deporte emocionante, y gracias en parte a las leyes de los gases, también es una actividad segura para individuos entrenados que gozan de buena salud. (“Scuba” es el acrónimo en inglés del término self-contained underwater breathing apparatus, que significa equipo independiente de respiración submarina.) El desarrollo de los lineamientos para un regreso seguro a la superficie después de una inmersión y la determinación de la mezcla apropiada de gases para evitar un estado potencialmente fatal durante el buceo, son dos aplicaciones de las leyes de los gases a este popular pasatiempo.

Una inmersión normal puede variar de 40 a 65 pies, pero las inmersiones a 90 pies no son poco comunes. Debido a que la densidad del agua de mar es ligeramente más alta que la del agua dulce (aproximadamente 1.03 g/mL, en comparación con 1.00 g/mL) la presión ejercida por una columna de 33 pies de agua marina es equivalente a una presión de 1 atm. A medida que aumenta la profundidad, también lo hace la presión, así que a una profundidad de 66 pies la presión del agua será de 2 atm, y así sucesivamente.

¿Qué sucede si un buzo asciende a la superficie desde una profundidad de unos 20 pies con demasiada rapidez sin respirar? La disminución total de la presión para este cambio de la profundidad sería de (20 pies/33 pies)  $\times$  1 atm o 0.6 atm. Para el momento en que el buzo llegara a la superficie, el volumen de aire atrapado en los pulmones se habría incrementado por un factor de (1 + 0.6) atm/1 atm, o 1.6 veces. Esta repentina expansión de aire podría romper fatalmente las membranas de los pulmones. Otra grave posibilidad de riesgo sería que se presentara

una *embolia por aire*. Mientras el aire se va expandiendo en los pulmones, es obligado a entrar en pequeños vasos sanguíneos llamados capilares. La presencia de burbujas de aire en estos vasos bloquea el flujo sanguíneo normal hacia el cerebro. Como resultado, el buzo podría perder la conciencia antes de llegar a la superficie. La única terapia para la embolia por aire es la recompresión. En este doloroso proceso se coloca a la víctima en una cámara llena de aire comprimido. Aquí, se presionan lentamente las burbujas en la sangre durante el curso de varias horas al día hasta que alcanzan un tamaño inocuo. Para evitar estas desagradables complicaciones, los buzos saben que deben ascender lentamente, realizando pausas en ciertos puntos para dar a sus cuerpos la oportunidad de ajustarse a la disminución de la presión.

El siguiente ejemplo es una aplicación hacia la derecha de la ley de Dalton. El oxígeno gaseoso es esencial para la supervivencia, así que es difícil creer que un exceso de oxígeno podría ser dañino. No obstante, se ha comprobado la toxicidad del exceso de oxígeno. Por ejemplo, los bebés recién nacidos colocados en cámaras de oxígeno muchas veces presentan daños en el tejido retiniano, lo que puede causar ceguera parcial o total.

Nuestro cuerpo funciona mejor cuando el oxígeno gaseoso tiene una presión parcial de alrededor de 0.20 atm, como en el aire que respiramos. La presión parcial del oxígeno está dada por

$$P_{O_2} = X_{O_2} P_T = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{N_2}} P_T$$

En el siglo XIX, varios físicos, entre los que destacan Ludwig Boltzmann<sup>8</sup> y James Clerk Maxwell,<sup>9</sup> encontraron que las propiedades físicas de los gases se explican en términos del movimiento de moléculas individuales, el cual es una forma de *energía*, que aquí definimos como la capacidad para realizar un trabajo o producir un cambio. En mecánica, el *trabajo* se define como la fuerza multiplicada por la longitud. Como la energía se puede medir como trabajo escribimos

$$\begin{aligned} \text{energía} &= \text{trabajo realizado} \\ &= \text{fuerza} \times \text{longitud} \end{aligned}$$

El *joule* (J)<sup>10</sup> es la *unidad del SI de energía*

$$\begin{aligned} 1 \text{ J} &= 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2 \\ &= 1 \text{ N m} \end{aligned}$$

<sup>8</sup> Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906). Físico austriaco. Aunque Boltzmann fue uno de los más grandes físicos teóricos de todos los tiempos, su trabajo no fue reconocido por los demás científicos de su época. Sufrió problemas de salud y grandes depresiones, hasta su suicidio en 1906.

<sup>9</sup> James Clerk Maxwell (1831-1879). Físico escocés. Maxwell fue uno de los grandes físicos teóricos del siglo XIX; su trabajo abarcó muchas áreas de la física, incluyendo la teoría cinética de los gases, la termodinámica, la electricidad y el magnetismo.

<sup>10</sup> James Prescott Joule (1818-1889). Físico inglés. En su juventud, Joule fue asesorado por John Dalton. Es más famoso por su determinación del equivalente mecánico del calor, es decir, la conversión entre la energía mecánica y la energía térmica.

donde  $P_T$  es la presión total. Sin embargo, debido a que el volumen es directamente proporcional al número de moles de gas presente (a temperatura y presión constantes), podemos escribir

$$P_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{V_{O_2} + V_{N_2}} P_T$$

Por tanto, la composición del aire es 20% de oxígeno gaseoso y 80% de nitrógeno gaseoso por volumen. Cuando un buzo se sumerge, la presión del agua sobre él es mayor que la presión atmosférica. La presencia del aire en el interior de las cavidades del cuerpo (por ejemplo, pulmones y senos nasales) debe ser la misma que la presión del agua circundante; de otra manera se colapsarían. Una válvula especial ajusta de manera automática la presión del aire almacenado en un tanque de buceo para asegurar que en todo momento la presión del aire sea igual a la presión del agua. Por ejemplo, a una profundidad en que la presión total es de 2.0 atm, el contenido de oxígeno en el aire se debe reducir a 10% en volumen para mantener la misma presión parcial de 0.20 atm; es decir,

$$P_{O_2} = 0.20 \text{ atm} = \frac{V_{O_2}}{V_{O_2} + V_{N_2}} \times 2.0 \text{ atm}$$

$$\frac{V_{O_2}}{V_{O_2} + V_{N_2}} = \frac{0.20 \text{ atm}}{2.0 \text{ atm}} = 0.10 \text{ o } 10\%$$

Aunque el nitrógeno gaseoso parece ser la elección obvia para mezclar con el oxígeno gaseoso, presenta un importante problema. Cuando la presión parcial del nitrógeno gaseoso



Buzos.

excede 1 atm, una cantidad suficiente de gas se disuelve en la sangre para provocar un estado conocido como *narcosis por nitrógeno*. Los efectos en el buzo recuerdan los asociados por la intoxicación alcohólica. Los buzos que han sufrido de la narcosis por nitrógeno se comportan de manera extraña, como bailar en el fondo del mar y perseguir tiburones. Por esta razón, muchas veces se utiliza helio para diluir el oxígeno gaseoso. El helio, por ser un gas inerte, es mucho menos soluble en la sangre que el nitrógeno y no produce efectos narcóticos.

De modo alternativo, es posible expresar la energía en kilojoules (kJ):

$$1 \text{ kJ} = 1000 \text{ J}$$

Como veremos en el capítulo 6 existen numerosos tipos de energía. La **energía cinética (EC)** es el tipo de energía que manifiesta un objeto en movimiento, o *energía de movimiento*.

Los descubrimientos de Maxwell, Boltzmann y otros produjeron *numerosas generalizaciones acerca del comportamiento de los gases* que desde entonces se conocen como la **teoría cinética molecular de los gases**, o simplemente la *teoría cinética de los gases*. Dicha teoría se centra en las siguientes suposiciones:

1. Un gas está compuesto de moléculas que están separadas por distancias mucho mayores que sus propias dimensiones. Las moléculas pueden considerarse como “puntos”, es decir, poseen masa pero tienen un volumen insignificante.
2. Las moléculas de los gases están en continuo movimiento en dirección aleatoria y con frecuencia chocan unas contra otras. Las colisiones entre las moléculas son perfectamente elásticas, o sea, la energía se transfiere de una molécula a otra por efecto de las colisiones. Sin embargo, la energía total de todas las moléculas en un sistema permanece inalterada.
3. Las moléculas de los gases no ejercen entre sí fuerzas de atracción o de repulsión.

**La teoría cinética de los gases** considera las moléculas como esferas duras sin estructura interna.

4. La energía cinética promedio de las moléculas es proporcional a la temperatura del gas en kelvins. Dos gases a la misma temperatura tendrán la misma energía cinética promedio. La energía cinética promedio de una molécula está dada por:

$$\overline{\text{KE}} = \frac{1}{2}mu^2$$

donde  $m$  es la masa de la molécula y  $u$  es su rapidez. La barra horizontal denota un valor promedio. La cantidad  $u^2$  se denomina rapidez cuadrática media; es el promedio del cuadrado de las velocidades de todas las moléculas:

$$\overline{u^2} = \frac{u_1^2 + u_2^2 + \dots + u_N^2}{N}$$

donde  $N$  es el número de moléculas.

La suposición 4 permite escribir

$$\overline{\text{KE}} \propto T$$

$$\frac{1}{2}mu^2 \propto T$$

Por tanto,

$$\overline{\text{KE}} = \frac{1}{2}mu^2 = CT \quad (5.15)$$

donde  $C$  es la constante de proporcionalidad y  $T$  es la temperatura absoluta.

De acuerdo con la teoría cinética molecular, la presión de un gas es el resultado de las colisiones entre las moléculas y las paredes del recipiente que lo contiene. Depende de la frecuencia de las colisiones por unidad de área y de la “fuerza” con la que las moléculas golpeen las paredes. La teoría también proporciona una interpretación molecular de la temperatura. Según la ecuación (5.15), la temperatura absoluta de un gas es una medida de la energía cinética promedio de las moléculas. En otras palabras, la temperatura absoluta es un índice del movimiento aleatorio de las moléculas: a mayor temperatura, mayor energía de las moléculas. Como el movimiento molecular aleatorio se relaciona con la temperatura de un gas, algunas veces se hace referencia a éste como movimiento térmico.

## Aplicación de las leyes de los gases

Aunque la teoría cinética de los gases se basa en un modelo bastante simple, los detalles matemáticos implicados son muy complejos. Sin embargo, sobre una base cualitativa es posible utilizar la teoría para explicar las propiedades generales de las sustancias en el estado gaseoso. Los siguientes ejemplos ilustran las circunstancias en las que es útil esta teoría.

- **Compresibilidad de los gases.** Como las moléculas en la fase gaseosa se encuentran separadas por grandes distancias (suposición 1), los gases se pueden comprimir fácilmente para ocupar un volumen menor.
- **Ley de Boyle.** La presión ejercida por un gas es consecuencia del impacto de sus moléculas sobre las paredes del recipiente que lo contiene. La rapidez de colisión, o el número de colisiones moleculares con las paredes, por segundo, es proporcional a la densidad numérica (es decir, el número de moléculas por unidad de volumen) del gas. Al disminuir el volumen de cierta cantidad de gas aumenta su densidad numérica y, por tanto, su rapidez de colisión. Por esta causa, la presión de un gas es inversamente proporcional al volumen que ocupa; cuando el volumen disminuye, la presión aumenta y viceversa.
- **Ley de Charles.** Puesto que la energía cinética promedio de las moléculas de un gas es proporcional a la temperatura absoluta de la muestra (suposición 4), al elevar la temperatura aumenta la energía cinética promedio. Por consiguiente, las moléculas chocarán más a menudo contra las paredes del recipiente y con mayor fuerza si el gas se calienta,

aumentando entonces la presión. El volumen del gas se expandirá hasta que la presión del gas esté equilibrada por la presión externa constante (vea la figura 5.8).

- **Ley de Avogadro.** Se ha demostrado que la presión de un gas es directamente proporcional a la densidad y a la temperatura del gas. Como la masa del gas es directamente proporcional al número de moles ( $n$ ) del gas, la densidad se expresa como  $n/V$ . Por tanto

$$P \propto \frac{n}{V} T$$

Otra forma de expresar la ley de Avogadro es que a la misma presión y temperatura, volúmenes iguales de gases, sin importar si son los mismos gases o diferentes, contienen igual número de moléculas.

Para dos gases, 1 y 2, escribimos

$$\begin{aligned} P_1 &\propto \frac{n_1 T_1}{V_1} = C \frac{n_1 T_1}{V_1} \\ P_2 &\propto \frac{n_2 T_2}{V_2} = C \frac{n_2 T_2}{V_2} \end{aligned}$$

donde  $C$  es la constante de proporcionalidad. Por tanto, para dos gases sometidos a las mismas condiciones de presión, volumen y temperatura (es decir, cuando  $P_1 = P_2$ ,  $T_1 = T_2$  y  $V_1 = V_2$ ), se cumple que  $n_1 = n_2$ , que es una expresión matemática de la ley de Avogadro.

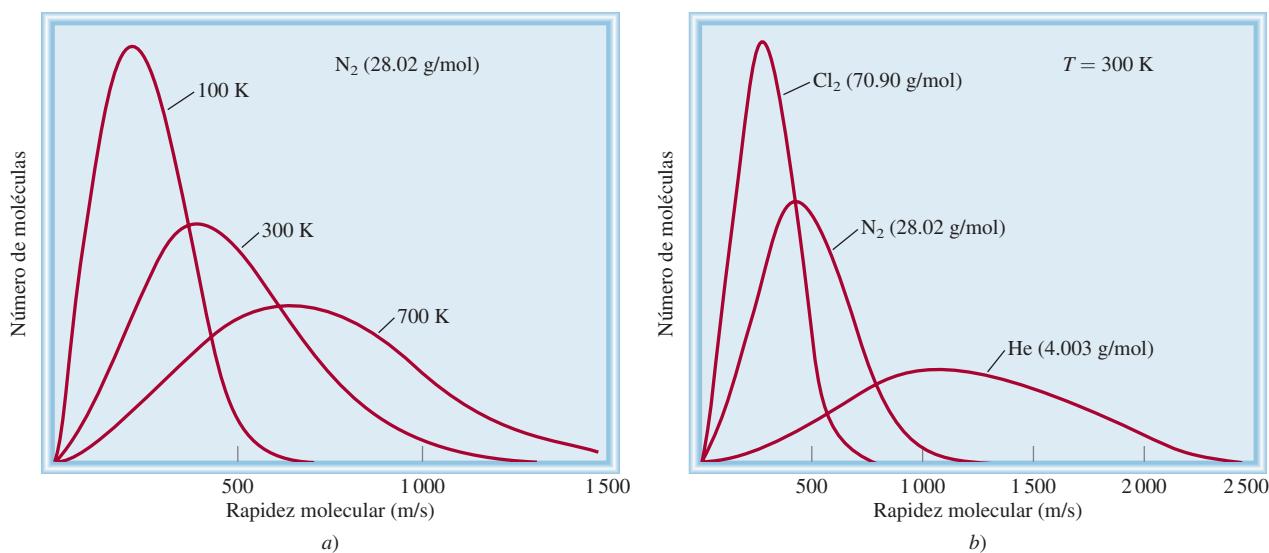
- **Ley de Dalton de las presiones parciales.** Si las moléculas no se atraen o repelen entre sí (suposición 3), entonces la presión ejercida por un tipo de molécula no se afectará por la presencia de otro gas. Como consecuencia, la presión total estará dada por la suma de las presiones individuales de los gases.

## Distribución de las velocidades moleculares

La teoría cinética de los gases permite investigar el movimiento molecular con mayor detalle. Suponga que tenemos muchas moléculas de gas, por ejemplo 1 mol, en un recipiente. Mientras la temperatura se mantenga constante, la energía cinética promedio y la rapidez cuadrática media permanecerán inalteradas con el paso del tiempo. Como es de esperar, el movimiento de las moléculas resulta totalmente aleatorio e impredecible. En un momento dado, ¿cuántas moléculas estarán en movimiento a una velocidad particular? Para responder a esta pregunta, Maxwell analizó el comportamiento de las moléculas de los gases a distintas temperaturas.

En la figura 5.17a) se muestran algunas *curvas de distribución de rapidez de Maxwell* comunes para el nitrógeno gaseoso a tres temperaturas distintas. A una temperatura dada, la curva de distribución indica el número de moléculas que se mueven a cierta rapidez. El pico de cada curva representa la *rapidez más probable*, es decir, la velocidad del mayor número de moléculas. Observe que la velocidad más probable aumenta conforme la temperatura es mayor (el pico se desplaza hacia la derecha). Además, a medida que aumenta la temperatura, la curva empieza a hacerse más plana, lo que indica que un mayor número de moléculas se están moviendo a mayor velocidad. En la figura 5.17b) se muestra la distribución de la velocidad de tres gases, a la misma temperatura. La diferencia en las curvas puede explicarse observando que las moléculas más ligeras se mueven más rápido, en promedio, que las más pesadas.

Es posible demostrar la distribución de velocidades moleculares con un aparato como el que se ilustra en la figura 5.18. Un haz de átomos (o moléculas) sale de un horno a una temperatura conocida y pasa a través de un pequeño orificio (para colimar el haz). Dos placas circulares que están montadas en el mismo eje de transmisión se hacen girar por medio de un motor. A la primera placa se le llama “alternador” y la segunda es el detector. El objetivo del alternador es permitir que pequeñas ráfagas de átomos (o moléculas) pasen a través de éste cada vez que la rendija queda alineada con el haz. Entre cada ráfaga, las moléculas que se mueven con mayor rapidez alcanzarán el detector antes que las más lentas. Finalmente, se de-



**Figura 5.17** a) Distribución de las velocidades del nitrógeno gaseoso a tres diferentes temperaturas. A temperaturas más altas, más moléculas se mueven a mayores velocidades. b) Distribución de las velocidades para tres gases a 300 K. A una temperatura determinada, las moléculas más ligeras se mueven con mayor rapidez, en promedio.

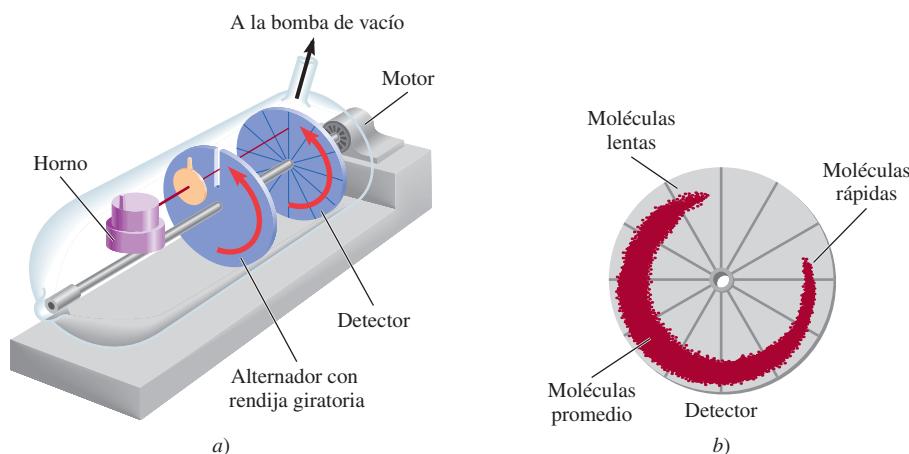
positará una capa en el detector. Como las dos placas giran a la misma rapidez, las moléculas que lleguen en la siguiente ráfaga golpearán la placa del detector casi en el mismo lugar que las moléculas de la ráfaga anterior que tenían la misma velocidad. Con el tiempo, se hará visible el depósito molecular, cuya densidad indica la distribución de las velocidades moleculares a una temperatura determinada.

### Raíz de la rapidez cuadrática media

¿Qué tan rápido se mueve una molécula, en promedio, a una temperatura  $T$  dada? Una forma de estimar la velocidad molecular es mediante el cálculo de la **raíz de la rapidez cuadrática media (rms)** ( $u_{rms}$ ), que es una *velocidad molecular promedio*. Uno de los resultados de la teoría cinética de los gases es que la energía cinética total de un mol de cualquier gas es igual a  $\frac{3}{2}RT$ . Anteriormente, se vio que la energía cinética promedio de una molécula es  $\frac{1}{2}mu^2$ , entonces podemos escribir

$$N_A \left( \frac{1}{2}mu^2 \right) = \frac{3}{2}RT$$

Existen métodos comparables para calcular la rapidez "promedio" de las moléculas, cuya raíz de la rapidez cuadrática media es una.



**Figura 5.18** a) Aparato para estudiar la distribución de la velocidad molecular a cierta temperatura. La bomba de vacío provoca que las moléculas viajen de izquierda a derecha como se muestra. b) La distribución del depósito en el detector indica el intervalo de las velocidades moleculares, y la densidad del depósito es proporcional a la fracción de moléculas que se mueven a diferentes velocidades.

donde  $N_A$  es el número de Avogadro y  $m$  es la masa de una molécula sencilla. Como  $N_A m = M$ , la ecuación anterior se puede reorganizar para obtener

$$\overline{u^2} = \frac{3RT}{M}$$

Tomando la raíz cuadrada de ambos lados de la ecuación se obtiene

$$\sqrt{\overline{u^2}} = u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (5.16)$$

La ecuación (5.16) muestra que la raíz de la rapidez cuadrática media de un gas aumenta con la raíz cuadrada de su temperatura (en kelvins). Como  $M$  aparece en el denominador, la consecuencia es que cuanto más pesado sea un gas, más lentamente se moverán sus moléculas. Si  $R$  se sustituye por el valor  $8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$  (vea el apéndice 2) y la masa molar se convierte en  $\text{kg/mol}$ , entonces el valor de  $u_{\text{rms}}$  se obtendrá en metros por segundo ( $\text{m/s}$ ). Este procedimiento se ilustra en el ejemplo 5.16.

### EJEMPLO 5.16

Calcule la raíz de la rapidez cuadrática media de los átomos de helio y de las moléculas de nitrógeno en  $\text{m/s}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

**Estrategia** Necesitamos la ecuación (5.16) para calcular la raíz de la rapidez cuadrática media. ¿Qué unidades debemos utilizar para  $R$  y  $M$  de manera que  $u_{\text{rms}}$  se pueda expresar en  $\text{m/s}$ ?

**Solución** Para calcular  $u_{\text{rms}}$ , las unidades de  $R$  deben ser  $8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ , y debido a que  $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2$ , la masa molar debe estar en  $\text{kg/mol}$ . La masa molar del He es de  $4.003 \text{ g/mol}$ , o  $4.003 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$ . De la ecuación (5.16),

$$\begin{aligned} u_{\text{rms}} &= \sqrt{\frac{3RT}{M}} \\ &= \sqrt{\frac{3(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}{4.003 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}}} \\ &= \sqrt{1.86 \times 10^6 \text{ J/kg}} \end{aligned}$$

Utilizando el factor de conversión,  $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2$  obtenemos

$$\begin{aligned} u_{\text{rms}} &= \sqrt{1.86 \times 10^6 \text{ kg m}^2/\text{kg} \cdot \text{s}^2} \\ &= \sqrt{1.86 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{s}^2} \\ &= 1.36 \times 10^3 \text{ m/s} \end{aligned}$$

El procedimiento es el mismo para  $\text{N}_2$ , cuya masa molar es de  $28.02 \text{ g/mol}$ , o  $2.802 \times 10^{-2} \text{ kg/mol}$ , y se escribe como

$$\begin{aligned} u_{\text{rms}} &= \sqrt{\frac{3(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}{2.802 \times 10^{-2} \text{ kg/mol}}} \\ &= \sqrt{2.65 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{s}^2} \\ &= 515 \text{ m/s} \end{aligned}$$

(continúa)

Problemas similares: 5.77, 5.78.

**Verificación** Por su menor masa, un átomo de helio, en promedio, se mueve más rápido que una molécula de N<sub>2</sub>. Una forma rápida de verificar las respuestas es observar que la proporción de los dos valores  $u_{\text{rms}}$  ( $1.36 \times 10^3/515 \approx 2.6$ ) debe ser igual a la raíz cuadrada de las proporciones de las masas molares de N<sub>2</sub> con respecto a He, es decir,  $\sqrt{28/4} \approx 2.6$ .

**Ejercicio de práctica** Calcule la raíz de la rapidez cuadrática media del cloro molecular, en m/s a 20°C.



Júpiter: el interior de este colosal planeta está compuesto principalmente por hidrógeno.

La difusión siempre procede de una región de una concentración mayor a una donde la concentración es menor.

Los cálculos del ejemplo 5.16 tienen una relación interesante con la composición de la atmósfera terrestre. La Tierra, a diferencia de Júpiter, por ejemplo, no tiene cantidades apreciables de hidrógeno o de helio en su atmósfera. ¿A qué se debe? La Tierra, un planeta más pequeño que Júpiter, tiene una atracción gravitacional más débil por estas moléculas, que son las más ligeras. Un cálculo bastante sencillo demuestra que para escapar del campo gravitacional de la Tierra, una molécula debe tener una velocidad de escape igual o mayor que  $1.1 \times 10^4$  m/s. Como la rapidez promedio del helio es considerablemente mayor que la del nitrógeno molecular o el oxígeno molecular, más átomos de helio escaparán de la atmósfera de la Tierra hacia el espacio exterior. Como consecuencia, el helio sólo está presente en pequeñas cantidades (trazas) en nuestra atmósfera. Por otra parte, Júpiter, con una masa aproximadamente 320 veces mayor que la de la Tierra, retiene en su atmósfera tanto a los gases ligeros como a los pesados.

En la sección Química en acción de la página 210 se describe un fenómeno fascinante en el que están implicados gases a temperaturas extremadamente bajas.

## Difusión y efusión de los gases

Ahora analizaremos dos fenómenos basados en el movimiento gaseoso.

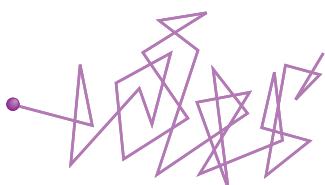
### Difusión de los gases

La **difusión**, es decir, la *mezcla gradual de las moléculas de un gas con moléculas de otro gas, en virtud de sus propiedades cinéticas*, constituye una demostración hacia la derecha del movimiento aleatorio de los gases. A pesar de que las velocidades moleculares son muy grandes, el proceso de difusión toma un tiempo relativamente grande para completarse. Por ejemplo, cuando en un extremo de la mesa del laboratorio se abre una botella de una disolución concentrada de amoniaco, pasa un tiempo antes de que una persona que esté en el otro extremo de la mesa pueda olerlo. La razón es que una molécula experimenta numerosas colisiones mientras se está moviendo desde un extremo al otro de la mesa, como se muestra en la figura 5.19. Por ello, la difusión de los gases siempre sucede en forma gradual, y no en forma instantánea, como parecen sugerir las velocidades moleculares. Además, puesto que la raíz de la rapidez cuadrática media de un gas ligero es mayor que la de un gas más pesado (vea el ejemplo 5.16), un gas más ligero se difundirá a través de cierto espacio más rápido que un gas más pesado. En la figura 5.20 se ilustra la difusión gaseosa.

En 1832, el químico escocés Thomas Graham<sup>11</sup> encontró que *bajo las mismas condiciones de temperatura y presión, las velocidades de difusión de los gases son inversamente proporcionales a las raíces cuadradas de sus masas molares*. Este precepto, conocido como la **ley de la difusión de Graham**, se expresa matemáticamente como

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (5.17)$$

donde  $r_1$  y  $r_2$  son las velocidades de difusión de los gases 1 y 2, y  $M_1$  y  $M_2$  son sus masas molares, respectivamente.



**Figura 5.19** Recorrido de una sola molécula de gas. Cada cambio de dirección representa un choque contra otra molécula.

<sup>11</sup> Thomas Graham (1805-1869). Químico escocés. Graham realizó un trabajo importante en ósmosis y caracterizó varios ácidos fosfóricos.



**Figura 5.20** Demostración de la difusión de los gases. El  $\text{NH}_3$  gaseoso (en una botella que contiene amoniaco acuoso) se combina con  $\text{HCl}$  gaseoso (en una botella que contiene ácido clorhídrico) para formar  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sólido. Debido a que el  $\text{NH}_3$  es más ligero y por tanto se difunde con más rapidez, el  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sólido aparece primero junto a la botella de  $\text{HCl}$  (a la derecha).

### Efusión de los gases

Si bien la difusión es un proceso mediante el cual un gas se mezcla gradualmente con otro, la **efusión** es el proceso mediante el cual un gas bajo presión se escapa de un compartimiento de un contenedor a otro atravesando por un pequeño orificio. En la figura 5.21 se muestra la efusión de un gas hacia el vacío. Aunque la efusión difiere en naturaleza de la difusión, la rapidez de efusión de un gas tiene la misma forma que la ley de difusión de Graham [vea la ecuación (5.17)]. Un globo de hule lleno de helio se desinfla más rápido que uno lleno de aire debido a que la rapidez de efusión a través de los poros del hule es más rápida para los átomos más ligeros del helio que para las moléculas de aire. Industrialmente, la efusión de un gas se utiliza para separar los isótopos de uranio en las formas de  $^{235}\text{UF}_6$  y  $^{238}\text{UF}_6$  gaseosos. Al someter a los gases a muchas etapas de efusión, los científicos pueden lograr el enriquecimiento del isótopo  $^{235}\text{U}$ , que se utilizó en la fabricación de bombas atómicas durante la Segunda Guerra Mundial.

En el ejemplo 5.17 se muestra una aplicación de la ley de Graham.

#### EJEMPLO 5.17

Un gas inflamable compuesto sólo por carbono e hidrógeno se efunde a través de una barrera porosa en 1.50 min. En las mismas condiciones de temperatura y presión, un volumen igual de vapor de bromo tarda 4.73 minutos en efundirse a través de la misma barrera. Calcule la masa molar del gas desconocido y sugiera qué gas podría ser.

**Estrategia** La tasa de difusión es el número de moléculas que atraviesan una barrera porosa en determinado momento. Cuanto más tarden en hacerlo, menor será la tasa. Por tanto, la tasa es *inversamente* proporcional al tiempo requerido para la difusión. La ecuación (5.17) se puede escribir como  $r_1 / r_2 = t_2 / t_1 = \sqrt{\mathcal{M}_2 / \mathcal{M}_1}$ , donde  $t_1$  y  $t_2$  son los tiempos de efusión de los gases 1 y 2, respectivamente.

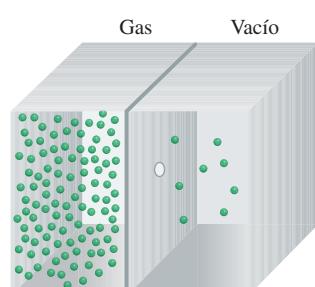
**Solución** A partir de la masa molar del  $\text{Br}_2$  escribimos

$$\frac{1.50 \text{ min}}{4.73 \text{ min}} = \sqrt{\frac{\mathcal{M}}{159.8 \text{ g/mol}}}$$

donde  $\mathcal{M}$  es la masa molar del gas desconocido. Al resolver para  $\mathcal{M}$  tenemos

$$\begin{aligned} \mathcal{M} &= \left( \frac{1.50 \text{ min}}{4.73 \text{ min}} \right)^2 \times 159.8 \text{ g/mol} \\ &= 16.1 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

(continúa)



**Figura 5.21** Efusión de los gases. Las moléculas de los gases se mueven desde una región de alta presión (izquierda) hasta una de baja presión a través de un pequeño orificio.

# QUÍMICA *en acción*

## Átomos superenfriados

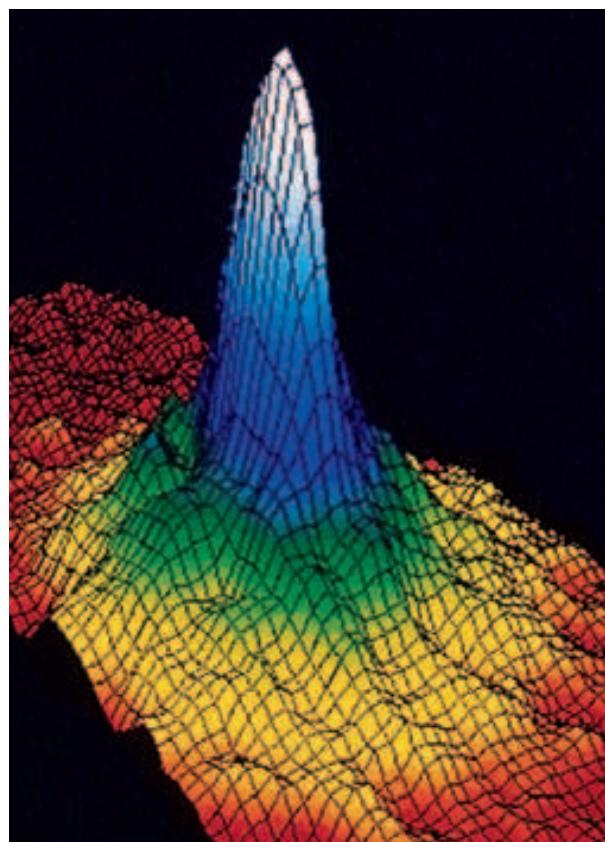
¿Qué le sucede a un gas cuando se enfriá hasta cerca del cero absoluto? Hace más de 70 años, Albert Einstein, al abundar sobre un trabajo realizado por el físico indio Satyendra Nath Bose, predijo que a temperaturas extremadamente bajas los átomos gaseosos de ciertos elementos se “fusionarían” o “condensarían” para formar una sola entidad y una nueva forma de materia. A diferencia de los gases, líquidos y sólidos ordinarios, esta sustancia superenfriada, que se denominó *condensado de Bose-Einstein (CBE)*, no contendría átomos individuales debido a que los átomos originales se encimarían unos sobre otros, sin dejar espacio entre ellos.

La hipótesis de Einstein inspiró un esfuerzo internacional para producir el CBE. Pero, como algunas veces sucede en la ciencia, la tecnología necesaria no estaba disponible sino hasta hace muy poco tiempo, y por tanto las investigaciones fueron infructuosas. Los láser, que utilizan un proceso basado en otra de las ideas de Einstein, no se diseñaron específicamente para la investigación del CBE, pero se volvieron un instrumento crítico para la realización de este trabajo.

Finalmente, en 1995, los físicos encontraron la evidencia que desde hacía mucho tiempo estaban buscando. Un grupo en la Universidad de Colorado fue el primero en anunciar sus éxitos. Había creado un CBE mediante el enfriamiento de una muestra de átomos de rubidio (Rb) gaseoso a cerca de  $1.7 \times 10^{-7}$  K con la ayuda de una técnica denominada “enfriamiento por láser”, proceso en el cual una luz láser se dirige a un haz de átomos, a fin de golpearlos de frente y desacelerarlos de manera drástica. Los átomos de Rb se enfriaron aún más en una “melaza óptica” que producía el cruce de seis láser. Los átomos más lentos y fríos se atraparon en un campo magnético, en tanto que los átomos con movimiento rápido, y “mayor temperatura” escapaban, con lo que se eliminaba más energía del gas. En estas circunstancias, la energía cinética de los átomos atrapados era virtualmente de cero, lo que explica la temperatura extremadamente baja del gas. En este punto los átomos de Rb formaban el condesado, tal como Einstein lo había pronosticado. A pesar de que este CBE era invisible al ojo humano (media sólo  $5 \times 10^{-3}$  cm de largo), los científicos pudieron capturar su imagen en una pantalla de computadora al enfocar otro haz de láser sobre él. El láser provocó que el CBE se desintegrara después de unos 15 segundos, tiempo suficiente para registrar su existencia.

La figura muestra la distribución de rapidez de Maxwell\* de los átomos de Rb a esta temperatura. Los colores indican el número de átomos con la rapidez especificada por los dos ejes horizontales. Las porciones azules y blancas representan los átomos que se han fusionado para formar el CBE.

A pocas semanas del descubrimiento por el grupo de la Universidad de Colorado, un grupo de científicos de la Universidad Rice, mediante técnicas similares, pudo producir un CBE con átomos de litio y, en 1998, fue posible que los científicos del Massachusetts Institute of Technology produjeran un CBE con átomos de hidrógeno. Desde entonces se han logrado numerosos avances para entender las propiedades del CBE en general y los experimentos se han ampliado para abarcar los sistemas moleculares. Se espera que los estudios del CBE aclaren las propiedades atómicas que aún siguen sin ser completamente comprendidas (vea el capítulo 7) y los mecanismos de superconductividad (vea el ensayo de Química en acción referente a este tema en el capítulo 11). Un beneficio adicional podría ser el desarrollo de mejores equipos láser. Otras aplicaciones dependerán del estudio adicional que se haga del mismo CBE. No obstante, el descubrimiento de una nueva forma de materia ha sido uno de los logros científicos más importantes del siglo xx.



Distribución de velocidad de Maxwell de átomos de Rb a aproximadamente  $1.7 \times 10^{-7}$  K. La velocidad aumenta del centro (cero) hacia afuera a lo largo de los dos ejes. El color rojo representa el número más bajo de átomos de Rb y el blanco el más alto. La rapidez promedio en la región blanca es de aproximadamente 0.5 mm/s.

\* La distribución de la velocidad difiere de la distribución de la rapidez en que la velocidad tiene tanto magnitud como dirección. Por tanto, la velocidad tiene valores, tanto positivos como negativos, pero la rapidez puede tener sólo valores cero o positivos.

Debido a que la masa molar del carbono es de 12.01 g y la del hidrógeno es de 1.008 g, el gas desconocido es el metano ( $\text{CH}_4$ ).

Problemas similares: 5.83, 5.84.

**Ejercicio de práctica** Le toma 192 segundos a un gas desconocido efundirse a través de una pared porosa y 84 segundos al mismo volumen de  $\text{N}_2$  gaseoso efundirse a la misma temperatura y presión. ¿Cuál es la masa molar del gas desconocido?

### Revisión de conceptos

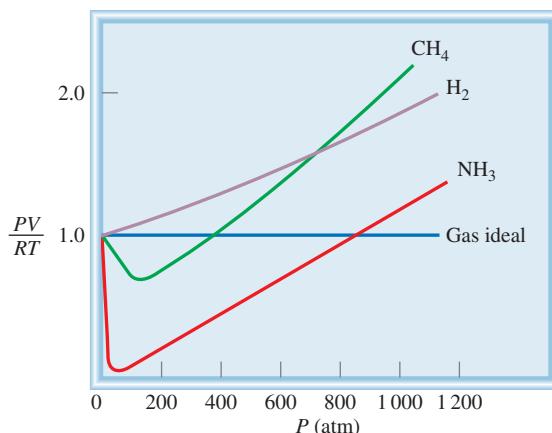
- Los átomos de helio en un recipiente cerrado a temperatura ambiente constantemente chocan entre sí y con las paredes del recipiente. ¿Este movimiento “perpetuo” viola la ley de la conservación de la energía?
- El hexafluoruro de uranio ( $\text{UF}_6$ ) es un gas mucho más pesado que el hidrógeno; sin embargo, a determinada temperatura, las energías cinéticas promedio de ambos gases son las mismas. Explique.

## 5.8 Desviación del comportamiento ideal

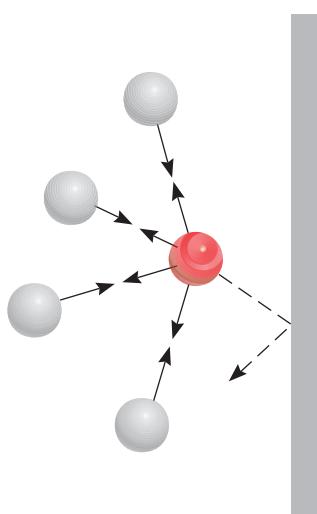
Las leyes de los gases y la teoría cinética molecular suponen que las moléculas en estado gaseoso no ejercen fuerza alguna entre ellas, ya sean de atracción o de repulsión. Otra suposición es que el volumen de las moléculas es pequeño, y por tanto insignificante, en comparación con el del recipiente que las contiene. Un gas que satisface estas dos condiciones se dice que exhibe un *comportamiento ideal*.

Aunque podemos suponer que los gases reales se comportan como un gas ideal, no debemos esperar que lo hagan en todas las condiciones. Por ejemplo, sin las fuerzas intermoleculares, los gases no se condensarían para formar líquidos. La pregunta importante es: ¿en qué condiciones los gases exhibirán un comportamiento no ideal?

En la figura 5.22 se muestra la relación gráfica de  $PV/RT$  contra  $P$  para tres gases reales y un gas ideal a una temperatura dada. Este gráfico aporta una prueba del comportamiento de un gas ideal. De acuerdo con la ecuación del gas ideal (para 1 mol de gas),  $PV/RT = 1$ , independientemente de la presión real del gas. (Cuando  $n = 1$ ,  $PV = nRT$  se convierte en  $PV = RT$ , o  $PV/RT = 1$ .) Para los gases reales, esto es válido sólo a presiones moderadamente bajas ( $\leq 5$  atm); a medida que aumenta la presión, las desviaciones que ocurren son significativas. Las fuerzas de atracción operan entre las moléculas a longitudes relativamente cortas. A presión atmosférica, las moléculas de un gas están muy separadas y las fuerzas de atracción son insignificantes. A presiones elevadas, aumenta la densidad del gas y las moléculas ahora están más cerca unas de otras. Entonces, las fuerzas intermoleculares pueden ser muy significativas y afectar el movimiento de las moléculas, por lo que el gas no se comportará en forma ideal.



**Figura 5.22** Gráfico de  $PV/RT$  contra  $P$  de 1 mol de un gas a 0°C. Para 1 mol de un gas ideal,  $PV/RT$  es igual a 1, sin importar la presión del gas. Para los gases reales se observan algunas desviaciones del comportamiento ideal a presiones elevadas. A presiones muy bajas todos los gases muestran un comportamiento ideal, es decir, sus valores  $PV/RT$  convergen en 1 cuando  $P$  tiende a cero.



**Figura 5.23** Efecto de las fuerzas intermoleculares sobre la presión ejercida por un gas. La rapidez de una molécula que es movida hacia la pared del recipiente (esfera roja) se reduce por las fuerzas de atracción ejercidas por las moléculas vecinas (esferas grises). En consecuencia, el impacto de esta molécula contra la pared del recipiente no es tan grande como hubiera sido si no existieran fuerzas intermoleculares. En general, la presión medida del gas es más baja que la presión que el gas ejercería si se comportara idealmente.

Tenga presente que en la ecuación (5.18),  $P$  es la presión del gas medida experimentalmente y  $V$  es el volumen del recipiente del gas.

Otra manera de observar el comportamiento no ideal de los gases es disminuyendo la temperatura. Con el enfriamiento del gas disminuye la energía cinética promedio de sus moléculas, que en cierto sentido priva a éstas del impulso que necesitan para romper su atracción mutua.

Para estudiar los gases reales con mayor exactitud, necesitamos modificar la ecuación del gas ideal, tomando en cuenta las fuerzas intermoleculares y los volúmenes moleculares finitos. Este tipo de análisis lo realizó por primera vez el físico holandés J. D. van der Waals<sup>12</sup> en 1873. Además de ser un procedimiento matemático simple, el análisis de van der Waals proporciona una interpretación del comportamiento del gas real a nivel molecular.

Cuando una molécula particular se aproxima hacia la pared de un recipiente (figura 5.23), las atracciones intermoleculares ejercidas por las moléculas vecinas tienden a suavizar el impacto de esta molécula contra la pared. El efecto global es una menor presión del gas que la que se esperaría para un gas ideal. Van der Waals sugirió que la presión ejercida por un gas ideal,  $P_{\text{ideal}}$ , se relaciona con la presión experimental medida,  $P_{\text{real}}$ , por medio de la ecuación

donde  $a$  es una constante y  $n$  y  $V$  son el número de moles y el volumen del gas, respectivamente. El factor de corrección para la presión ( $an^2/V^2$ ) se entiende de la siguiente manera. Las interacciones intermoleculares que dan lugar al comportamiento no ideal dependen de la frecuencia con que se acerquen dos moléculas. El número de tales “encuentros” aumenta con el cuadrado del número de moléculas por unidad de volumen ( $n^2/V^2$ ), debido a que la presencia de cada una de las dos moléculas en una región determinada es proporcional a  $n/V$ . Por tanto,  $a$  es sólo una constante de proporcionalidad.

Otra corrección concierne al volumen ocupado por las moléculas del gas. En la ecuación del gas ideal,  $V$  representa el volumen del recipiente. Sin embargo, cada molécula ocupa un volumen intrínseco finito, aunque pequeño, de manera que el volumen efectivo del gas se convierte en  $(V - nb)$ , donde  $n$  es el número de moles del gas y  $b$  es una constante. El término  $nb$  representa el volumen ocupado por  $n$  moles del gas.

Tomando en cuenta las correcciones de presión y volumen volvemos a escribir la ecuación del gas ideal en la forma siguiente:

$$\underbrace{\left( P + \frac{an^2}{V^2} \right)}_{\substack{\text{presión} \\ \text{corregida}}} \underbrace{(V - nb)}_{\substack{\text{volumen} \\ \text{corregido}}} = nRT \quad (5.18)$$

La ecuación (5.18), que *relaciona  $P$ ,  $V$ ,  $T$  y  $n$  para un gas no ideal*, se conoce como la **ecuación de van der Waals**. Las constantes de van der Waals,  $a$  y  $b$ , se eligen para cada gas a fin de obtener la mayor congruencia posible entre la ecuación (5.18) y el comportamiento observado de un gas particular.

En la tabla 5.4 se enumeran los valores de  $a$  y  $b$  para varios gases. El valor de  $a$  indica qué tan fuerte se atraen las moléculas de un gas determinado. Podemos ver que los átomos de helio son los que tienen las atracciones más débiles, puesto que tiene el valor de  $a$  más pequeño.

<sup>12</sup> Johannes Diderck van der Waals (1837-1923). Físico holandés. Van der Waals recibió el premio Nobel de Física en 1910 por su trabajo sobre las propiedades de gases y líquidos.

queño. También existe otra correlación entre el tamaño molecular y  $b$ . Por lo general, cuanto más grande sea una molécula (o átomo), mayor será  $b$ , pero la relación entre  $b$  y el tamaño molecular (o atómico) no es tan simple.

En el ejemplo 5.18 se compara la presión calculada de un gas mediante la ecuación del gas ideal y la ecuación de van der Waals.

### EJEMPLO 5.18

Dado que 3.50 moles de  $\text{NH}_3$  ocupan 5.20 L a 47°C, calcule la presión del gas (en atm) mediante: a) la ecuación del gas ideal y b) la ecuación de van der Waals.

**Estrategia** Para calcular la presión del  $\text{NH}_3$  mediante la ecuación del gas ideal procedemos como en el ejemplo 5.3. ¿Qué correcciones se realizan a la presión y al volumen en la ecuación de van der Waals?

**Solución** a) Tenemos los siguientes datos:

$$\begin{aligned}V &= 5.20 \text{ L} \\T &= (47 + 273) \text{ K} = 320 \text{ K} \\n &= 3.50 \text{ mol} \\R &= 0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/\text{K} \cdot \text{mol}\end{aligned}$$

Al sustituir estos valores en la ecuación del gas ideal tenemos

$$\begin{aligned}P &= \frac{nRT}{V} \\&= \frac{(3.50 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/\text{K} \cdot \text{mol})(320 \text{ K})}{5.20 \text{ L}} \\&= 17.7 \text{ atm}\end{aligned}$$

b) Necesitamos la ecuación (5.18). Es aconsejable calcular primero los factores de corrección para la ecuación (5.18) por separado. Según la tabla 5.4, tenemos

$$\begin{aligned}a &= 4.17 \text{ atm} \cdot \text{L}^2/\text{mol}^2 \\b &= 0.0371 \text{ L/mol}\end{aligned}$$

de manera que los factores de corrección para la presión y volumen son

$$\begin{aligned}\frac{an^2}{V^2} &= \frac{(4.17 \text{ atm} \cdot \text{L}^2/\text{mol}^2)(3.50 \text{ mol})^2}{(5.20 \text{ L})^2} = 1.89 \text{ atm} \\nb &= (3.50 \text{ mol})(0.0371 \text{ L/mol}) = 0.130 \text{ L}\end{aligned}$$

Por último, al sustituir los valores en la ecuación de van der Waals tenemos

$$\begin{aligned}(P + 1.89 \text{ atm})(5.20 \text{ L} - 0.130 \text{ L}) &= (3.50 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/\text{K} \cdot \text{mol})(320 \text{ K}) \\P &= 16.2 \text{ atm}\end{aligned}$$

**Verificación** Según lo que ha aprendido acerca del comportamiento no ideal, ¿es razonable que la presión calculada por medio de la ecuación de van der Waals sea más pequeña que la que se obtiene con la ecuación del gas ideal? ¿Por qué?

**TABLA 5.4**

Constantes de van der Waals de algunos gases comunes

| Gas                  | $a$<br>( $\text{atm} \cdot \text{L}^2/\text{mol}^2$ ) | $b$<br>( $\text{L}/\text{mol}$ ) |
|----------------------|---|----------------------------------|
| He                   | 0.034   | 0.0237                           |
| Ne                   | 0.211   | 0.0171                           |
| Ar                   | 1.34  | 0.0322                           |
| Kr                   | 2.32  | 0.0398                           |
| Xe                   | 4.19  | 0.0266                           |
| $\text{H}_2$         | 0.244   | 0.0266                           |
| $\text{N}_2$         | 1.39  | 0.0391                           |
| $\text{O}_2$         | 1.36  | 0.0318                           |
| $\text{Cl}_2$        | 6.49  | 0.0562                           |
| $\text{CO}_2$        | 3.59  | 0.0427                           |
| $\text{CH}_4$        | 2.25  | 0.0428                           |
| $\text{CCl}_4$       | 20.4  | 0.138                            |
| $\text{NH}_3$        | 4.17  | 0.0371                           |
| $\text{H}_2\text{O}$ | 5.46  | 0.0305                           |

Problema similar: 5.89.

**Ejercicio de práctica** Con base en los datos de la tabla 5.4 calcule la presión ejercida por 4.37 moles de cloro molecular confinados en un volumen de 2.45 L a 38°C. Compare la presión con la calculada por medio de la ecuación del gas ideal.

## Ecuaciones básicas

|  |        |  |
|--|--------|--|
| $P_1 V_1 = P_2 V_2$  | (5.2)  | Ley de Boyle. Para calcular cambios de presión o de volumen.                     |
| $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$                        | (5.4)  | Ley de Charles. Para calcular cambios de temperatura o de volumen.               |
| $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$                        | (5.6)  | Ley de Charles. Para calcular cambios de temperatura o de presión.               |
| $V = k_4 n$  | (5.7)  | Ley de Avogadro. $P$ y $T$ constantes.   |
| $PV = nRT$   | (5.8)  | Ecuación del gas ideal.  |
| $\frac{P_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{P_2 V_2}{n_2 T_2}$        | (5.9)  | Para calcular cambios en presión, temperatura, volumen o cantidad de gas.        |
| $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$                | (5.10) | Para calcular cambios en presión, temperatura o volumen cuando $n$ es constante. |
| $d = \frac{PM}{RT}$  | (5.11) | Para calcular densidad o masa molar.   |
| $X_i = \frac{n_i}{n_T}$                                    | (5.13) | Definición de fracción molar.  |
| $P_i = X_i P_T$  | (5.14) | Ley de Dalton de las presiones parciales. Para calcular presiones parciales.     |
| $\overline{\text{KE}} = \frac{1}{2} m \overline{u^2} = CT$ | (5.15) | Relacionar la energía cinética promedio de un gas con su temperatura absoluta.   |
| $u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$                    | (5.16) | Para calcular la rapidez cuadrática media de las moléculas de gas.               |
| $\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$                 | (5.17) | Ley de Graham de la difusión y efusión.  |
| $\left( P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$       | (5.18) | Ecuación de van der Waals. Para calcular la presión de un gas no ideal.          |

## Resumen de conceptos

1. A 25°C y 1 atm, varios elementos y compuestos moleculares existen en forma de gases. Los compuestos iónicos son sólidos más que gaseosos en condiciones atmosféricas.
2. Los gases ejercen presión porque sus moléculas se mueven libremente y chocan contra cualquier superficie con la que hacen contacto. Las unidades de presión de los gases incluyen milímetros de mercurio (mmHg), torr, pascales y atmósferas. Una atmósfera es igual a 760 mmHg o 760 torr.
3. Las relaciones de presión y volumen de los gases ideales están gobernadas por la ley de Boyle: el volumen es inversamente proporcional a la presión (a  $T$  y  $n$  constantes).
4. La ley de Charles y de Gay-Lussac describe las relaciones de temperatura-volumen de los gases ideales: el volumen es directamente proporcional a la temperatura (a  $P$  y  $n$  constantes).
5. El cero absoluto (-273.15°C) es la menor temperatura teóricamente obtenible. La escala de temperatura Kelvin toma como 0 K el cero absoluto. En todos los cálculos de las leyes de los gases, la temperatura se debe expresar en kelvins.
6. La ley de Avogadro describe las relaciones de cantidad y volumen de los gases ideales: volúmenes iguales de gases contienen el mismo número de moléculas (a la misma  $T$  y  $P$ ).