

Ecuación de Estado de los Gases: Concepto de Gas Ideal y Gas Real

UADE- FEBRERO DE 2023

CARLOS BLAS ANTONIO DI LEO

El estado gaseoso

- ▶ En ciertas condiciones de presión y temperatura la mayoría de las sustancias pueden existir en cualquiera de los tres estados de la materia: sólido, líquido o gaseoso.
- ▶ En los gases, el movimiento molecular es totalmente aleatorio y las fuerzas de atracción entre sus moléculas son tan pequeñas que cada una se mueve en forma libre y esencialmente independiente de las otras.
- ▶ No poseen forma definida, son compresibles, poseen baja densidad, son fluidos, difunden rápidamente, constan de partículas desordenadas y con mucho espacio vacío.



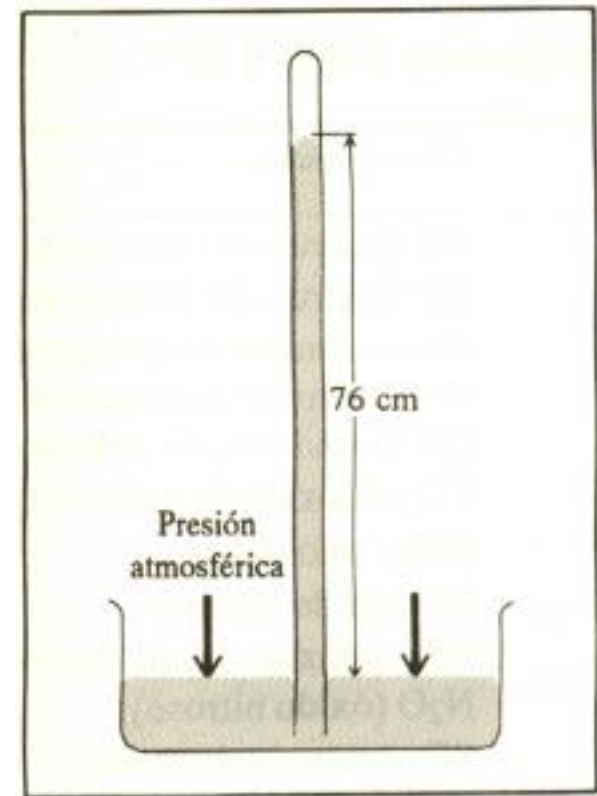
Sustancias que existen como gases

- ▶ Se destacan para el estudio de sus propiedades físicas, algunas sustancias que se encuentran como gases en condiciones normales de presión y temperatura (1 atm y 25°C).
- ▶ El O₂ es esencial para la vida, el H₂S y HCN son venenosos mortales, el NO₂ de color café oscuro visible en el aire contaminado.

Elementos	Compuestos
H ₂ (hidrógeno molecular)	HF (fluoruro de hidrógeno)
N ₂ (nitrógeno molecular)	HCl (cloruro de hidrógeno)
O ₂ (oxígeno molecular)	HBr (bromuro de hidrógeno)
O ₃ (ozono)	HI (yoduro de hidrógeno)
F ₂ (flúor molecular)	CO (monóxido de carbono)
Cl ₂ (cloro molecular)	CO ₂ (dióxido de carbono)
He (helio)	NH ₃ (amoníaco)
Ne (neón)	NO (óxido nítrico)
Ar (argón)	NO ₂ (dióxido de nitrógeno)
Kr (kriptón)	N ₂ O (óxido nitroso)
Xe (xenón)	SO ₂ (dióxido de azufre)
Rn (radón)	H ₂ S (sulfuro de hidrógeno)
	HCN (cianuro de hidrógeno)*
	CH ₄ (metano)

Presión de un gas

- ▶ Los gases ejercen presión sobre cualquier superficie que entren en contacto, dado que las moléculas gaseosas están en constante movimiento y chocan con la superficie.
- ▶ Mediante un barómetro se puede medir la presión atmosférica (el aire se compone principalmente de 78% de N_2 y, 21 % O_2 y 1 % de otros gases como el Ar y el CO_2). Sobre el mercurio del tubo hay vacío.
- ▶ La presión atmosférica estándar (1 atm) es igual a la presión que soporta una columna de mercurio de exactamente 760 mm de altura, a $0^\circ C$ y a nivel del mar, siendo 1 mmHg= 1 torr. Evangelista Torricelli (1608-1647).



Las leyes de los gases

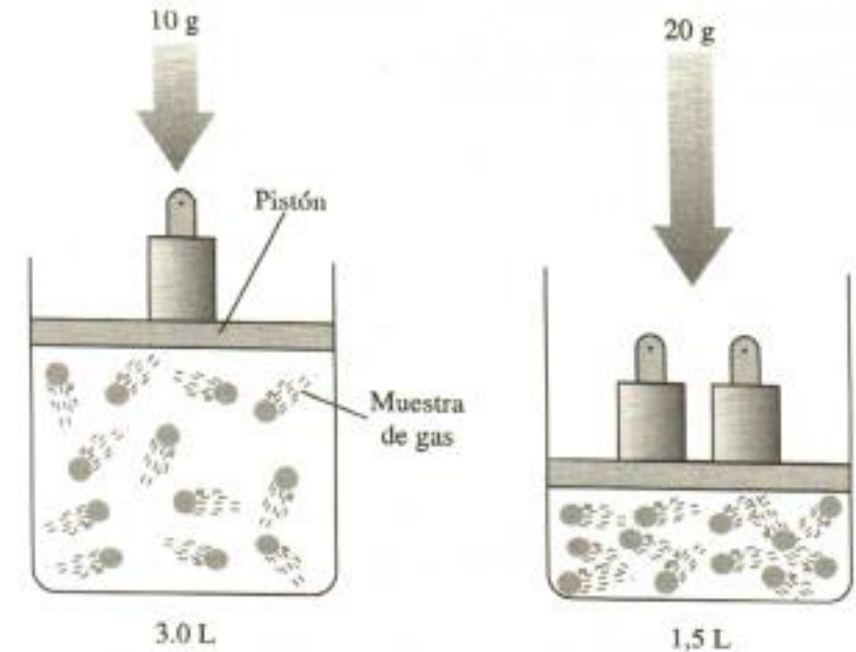
- ▶ Las siguientes leyes se consideran generalizaciones importantes que se refieren al comportamiento macroscópico de las sustancias gaseosas:
 1. La relación presión- volumen: ley de Boyle. Robert Boyle (1627-1691).
 2. La relación de temperatura- volumen: ley de Charles y Gay Lussac. Jacques A. Charles (1746-1823) y Joseph L. Gay Lussac (1778-1850).
 3. La relación volumen- cantidad: ley de Avogadro. Amadeo Avogadro (1776-1856).



Las leyes de los gases

1. Relación presión-volumen: ley de Boyle

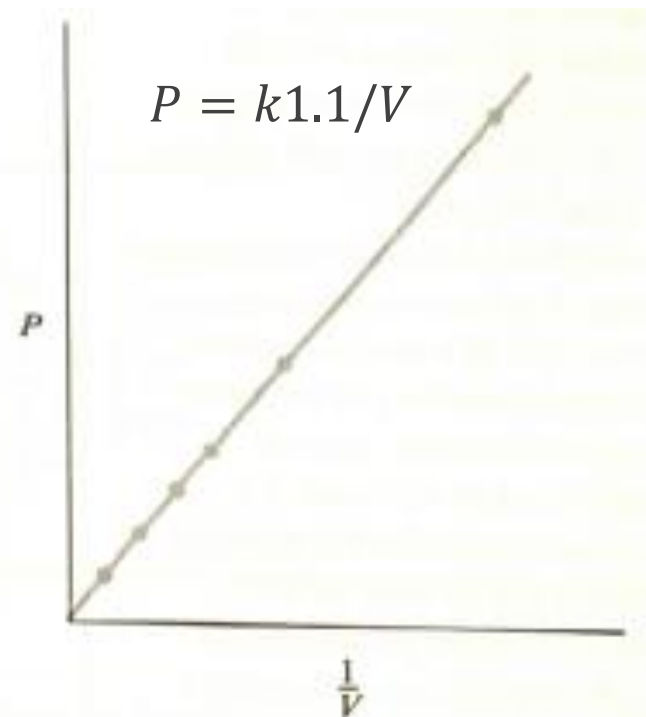
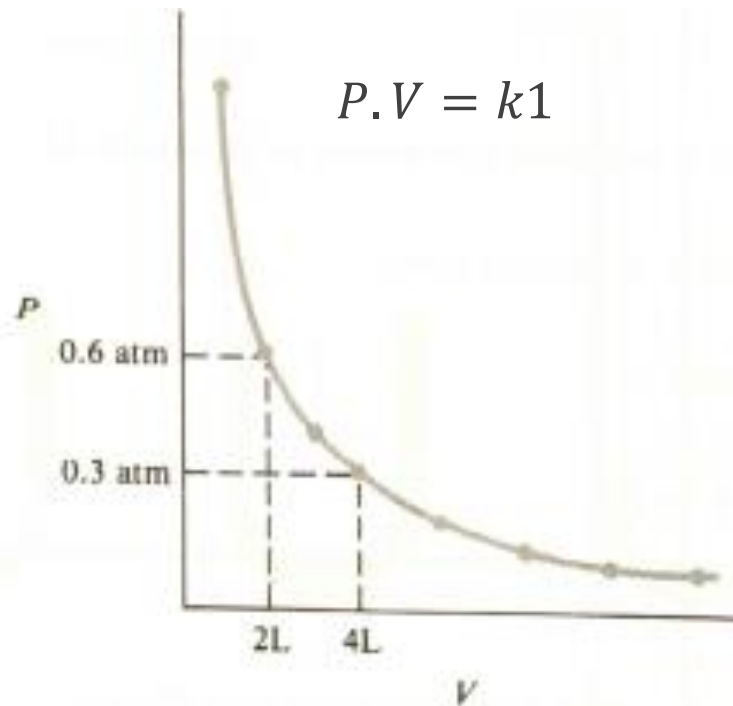
- ▶ Cuando la temperatura se mantiene constante, el volumen (V) de una cantidad de gas disminuye cuando la presión total aplicada (P) aumenta. Siendo la presión total igual a la presión atmosférica más la presión adicionada.
- ▶ Inversamente, si la presión aplicada disminuye, el volumen del gas aumenta.



Las leyes de los gases

1. Relación presión-volumen: ley de Boyle

- La ley de Boyle establece que el volumen (V) de una cantidad fija de un gas mantenido a temperatura constante es inversamente proporcional a la presión del gas (P), siendo k_1 : constante de proporcionalidad.



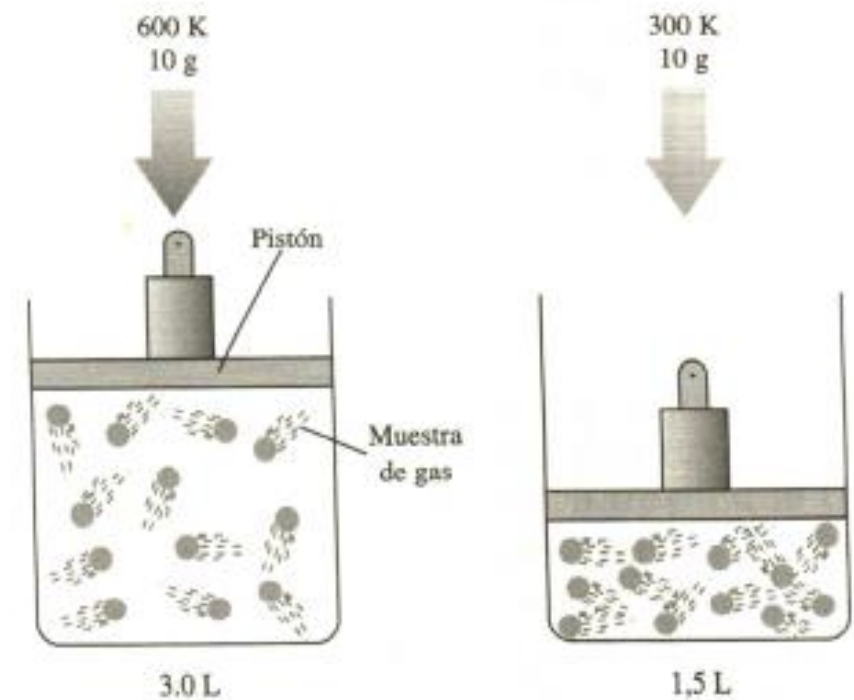
Las leyes de los gases

2. Relación temperatura-volumen: ley de Charles y Gay Lussac

- ▶ A presión constante, el volumen de una muestra de gas (V) se expande cuando se calienta y se contrae cuando se enfría.
- ▶ La dependencia del volumen (V) con la temperatura está dada por la expresión:

$$V = k_2 \cdot T$$

- ▶ Donde k_2 es la constante de proporcionalidad.



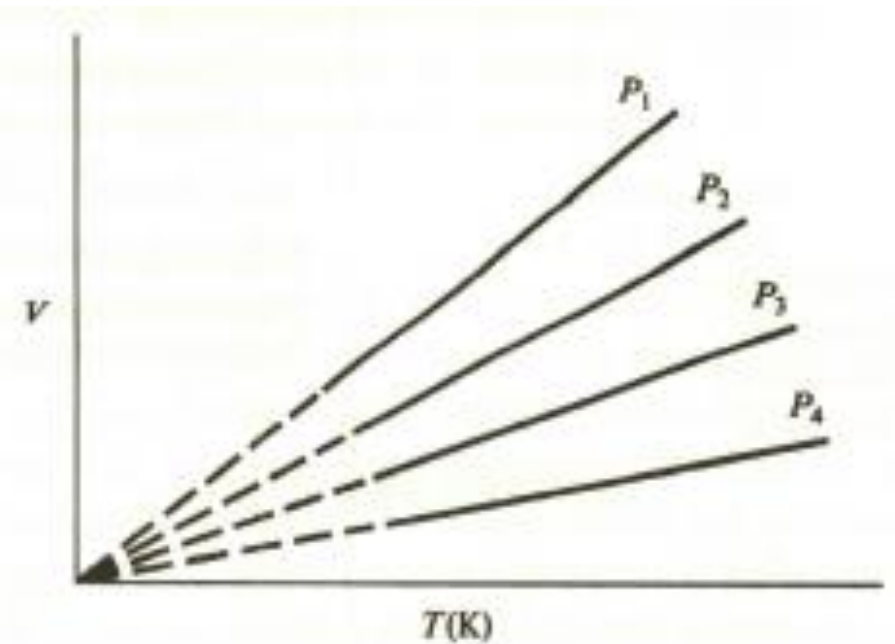
Las leyes de los gases

2. Relación temperatura-volumen: ley de Charles y Gay Lussac

- La ley de Charles y Gay Lussac establece que el volumen de una cantidad fija de gas mantenida a presión constante es directamente proporcional a la temperatura absoluta del gas (escala de temperatura Kelvin = $t(^{\circ}\text{C}) + 273,15$).

$$V/T = k$$

- A su vez, se puede representar gráficamente la variación del volumen de una muestra gaseosa con la temperatura, a una cierta presión constante (siendo $P_1 < P_2 < P_3 < P_4$).



Las leyes de los gases

3. Relación volumen-cantidad: ley de Avogadro

- ▶ En 1811 Avogadro publicó la hipótesis sobre la cuál se estableció: que a la misma T y P, iguales volúmenes de diferentes gases contienen el mismo número de moléculas (o átomos si el gas es monoatómico) infiriendo que el volumen (V) de cualquier gas será proporcional al número de moléculas presentes.
- ▶ La ley de Avogadro establece que a P y T constantes, el volumen (V) de un gas es directamente proporcional al número de moles del gas presente, donde n representa el número de moles y k_3 la constante de proporcionalidad.

$$V = k_3 \cdot n$$

La ecuación del gas ideal

- Resumiendo las leyes de los gases analizadas, donde:

Ley de Boyle (n y T constantes): $V \propto 1/P$

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

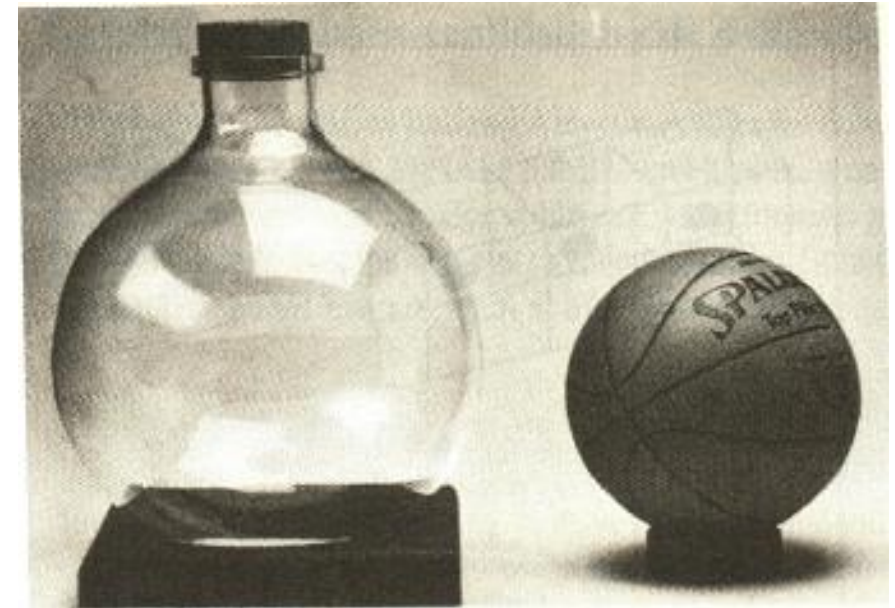
Ley de Avogadro (P y T constantes): $V \propto n$

- Se pueden combinar estas tres expresiones para formar una sola ecuación maestra: la ecuación del gas ideal, donde R será la constante general de los gases, adoptando un valor de 0,08206 L.atm/(K.mol).

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

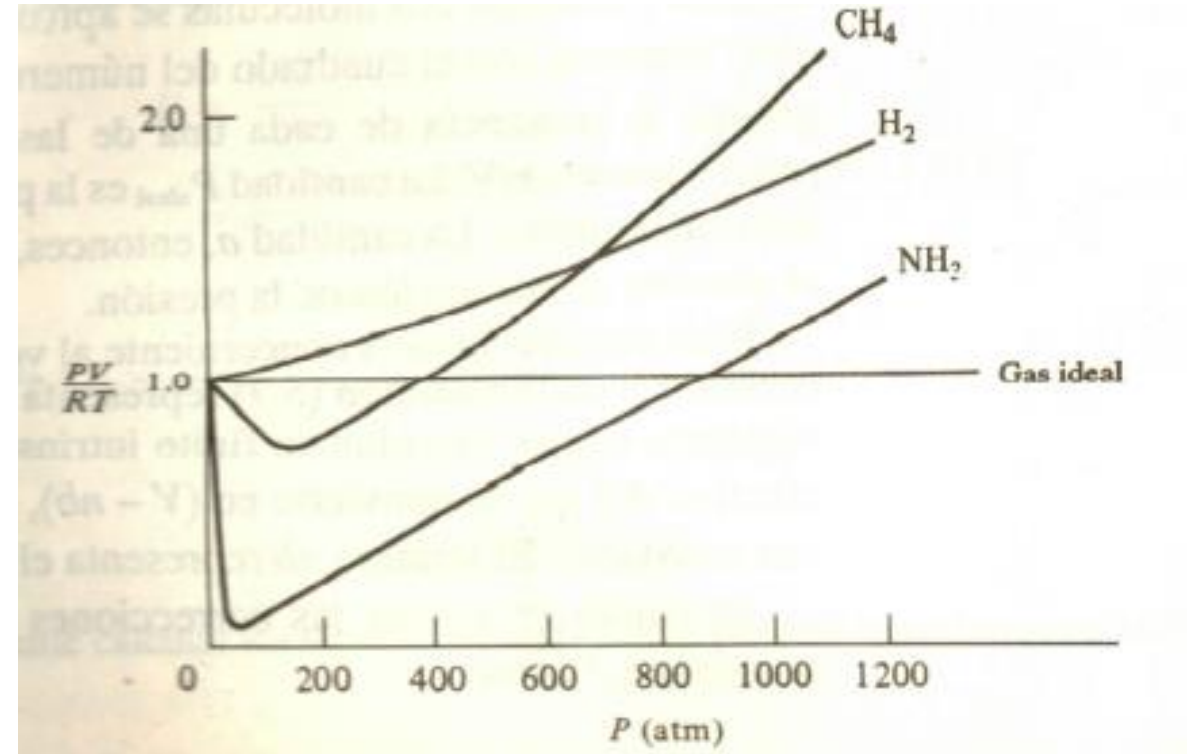
La ecuación del gas ideal

- ▶ El gas ideal es un gas hipotético cuyo comportamiento presión-volumen-temperatura se puede describir por la ecuación de estado del gas ideal.
- ▶ En el gas ideal las moléculas no se atraen ni se repelen entre sí, y su volumen es despreciable con respecto al recipiente que las contiene.
- ▶ A temperatura y presión estándar TPE, 0°C (273,15K) y 1 atm, muchos gases reales se comportan como el gas ideal. En estas condiciones de TPE, 1 mol de gas ideal (independientemente de que sea atómico o molecular) ocupa 22,414 L.



Desviación del comportamiento ideal: gases reales

- ▶ Los gases reales se comportarán como gases ideales solo a presiones moderadamente bajas, ≤ 5 atm.
- ▶ A medida que la presión aumenta se observarán desviaciones significativas, ya que las fuerzas de atracción entre moléculas operan a distancias relativamente cortas, reflejado en el gráfico de $P.V/(R.T)$ vs. P (para $n=1$ mol de gas a 0°C).
- ▶ Otra forma de observar la no idealidad de los gases es disminuir la temperatura.



Desviación del comportamiento ideal: gases reales

- ▶ La no idealidad de los gases se puede expresar matemática modificando la ecuación de gases ideales, tomando en cuenta las fuerzas intermoleculares y volúmenes moleculares finitos, corrigiendo el término de la presión y del volumen. Johannes D. van der Waals (1837-1923).
- ▶ La constante **a** estará vinculada con la fuerza de atracción que un tipo dado de moléculas gaseosas ejerce sobre otras (fuerzas intermoleculares), y la constante **b** tendrá una relación con la influencia del tamaño molecular o atómico (volumen finito).
- ▶ Ambas constantes **a** y **b** se obtienen de manera experimental y son denominadas como constantes de van der Waals.
- ▶ Siendo: P (presión real) y V (volumen del recipiente).

$$\left(P + \frac{a \cdot n^2}{V^2}\right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

Gas	$a(\text{atm} \cdot \text{L}^2/\text{mol}^2)$	$b(\text{L}/\text{mol})$
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
H ₂	0.244	0.0266
N ₂	1.39	0.0391
O ₂	1.36	0.0318
Cl ₂	6.49	0.0562
CO ₂	3.59	0.0427
CH ₄	2.25	0.0428
CCl ₄	20.4	0.138
NH ₃	4.17	0.0371
H ₂ O	5.46	0.0305

Ejercicio

- Una cantidad de 3,50 moles de NH_3 ocupa 5,20 L a 47°C . Calcule la presión del gas (en atm) usando: a) la ecuación del gas ideal y b) la ecuación de van der Waals. Nota: la presión medida en estas condiciones es 16,0 atm.

- Respuesta:

a)

$$V = 5,20 \text{ L}$$

$$T = (47 + 273) \text{ K} = 320 \text{ K}$$

$$n = 3,50 \text{ mol}$$

$$R = 0,0821 \text{ L.atm/K.mol}$$

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

$$P = 17,7 \text{ atm}$$

b)

$$a = 4,17 \text{ atm.L}^2/\text{mol}^2$$

$$b = 0,0371 \text{ L/mol}$$

$$\left(P + \frac{a \cdot n^2}{V^2} \right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

$$P = 16,2 \text{ atm}$$

Bibliografía

- ▶ R. Chang, Química (4ta. Edición), Mc Graw Hill, México, 1992.
- ▶ K. W. Whitten, R. E. Davis, M. L. Peck, Química General (5ta. Edición) Mc Graw Hill, Madrid, 1998.

