

# 5 Gases y líquidos

- 5.1 La teoría cinético-molecular de los gases
- 5.2 Predicciones de la teoría cinético-molecular
- 5.3 Los gases reales: ecuación de Van der Waals
- 5.4 Propiedades de los líquidos

## 5.1 La teoría cinético-molecular de los gases

**Ley de los gases ideales.** El comportamiento de los gases es aproximadamente descrito por la llamada *ley de los gases ideales*, cuya expresión matemática es  $pV = nRT$ , donde  $R$  recibe el nombre de constante de los gases ideales y vale  $0,08205 \text{ litro atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . El comportamiento de un gas real sólo se aproxima al descrito por dicha ley. Por conveniencia, se define *gas ideal* como el que la cumple exactamente en todas las condiciones.

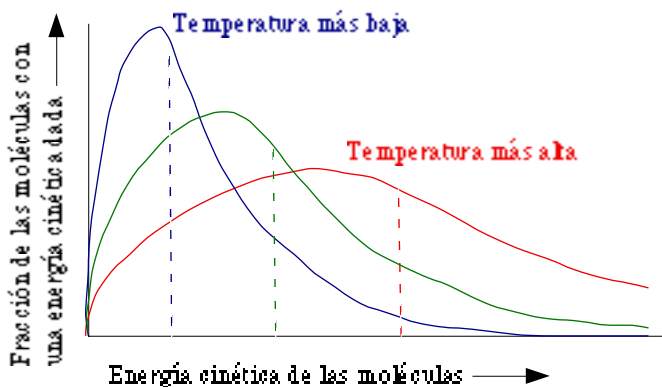
El *volumen molar* ( $V_m$ ) de un gas es el ocupado por un mol de dicho gas,  $V_m = V/n$ . Las *condiciones normales* (CN) en gases son  $273,15 \text{ K}$  ( $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ) de temperatura y  $1 \text{ atm}$  de presión. En esas condiciones, el volumen molar se llama *volumen molar normal* y, para cualquier gas ideal, es de  $22,414$  litros (tabla 5.1).

Tabla 5.1. Densidades y volúmenes molares de algunos gases

Gas	H <sub>2</sub>	He	Ne	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	CO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
Densidad (g/litro)	0,090	0,178	0,900	1,250	1,429	1,784	1,977	0,771
Masa molar (g/mol)	2,02	4,003	20,18	28,01	32,00	39,95	44,01	17,03
Volumen molar normal (l/mol)	22,428	22,426	22,425	22,404	22,394	22,393	22,256	22,094

**Teoría cinético-molecular.** La teoría cinético-molecular de los gases fue desarrollada por **L. Boltzmann** (1844–1906) y **J. C. Maxwell** (1831–1879). Esta teoría explica satisfactoriamente el comportamiento de los gases ideales a partir de las siguientes hipótesis:

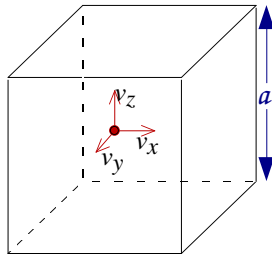
1. Un gas está compuesto de un gran número de partículas pequeñas (moléculas) de tamaño despreciable frente a las distancias entre ellas.
2. Las moléculas se mueven en movimiento rectilíneo, rápido, constante y casual. Las moléculas chocan entre sí y con las paredes en choques *elásticos* (es decir, no hay fuerzas de atracción o repulsión entre las moléculas, ni entre éstas y el recipiente, diferentes a las del choque).
3. Cada molécula tiene una energía cinética (velocidad) propia que no tiene que ser igual a la de las restantes moléculas, pero la energía cinética promedio de todas las moléculas es proporcional a la temperatura absoluta (figura 5.1). La temperatura es simplemente una consecuencia del movimiento molecular.



**Figura 5.1.** Distribución de las energías cinéticas de las moléculas de un gas, según la teoría cinético-molecular. Las energías cinéticas promedio se indican mediante líneas de trazos. Conforme aumenta la temperatura, la energía cinética promedio de las moléculas aumenta. A cualquier temperatura, una porción de las moléculas puede tener velocidades muy altas.

Según este modelo, la presión es el resultado de las colisiones de las moléculas con las paredes del recipiente, a las que transfieren cantidad de movimiento. Si consideramos el problema de  $N$  partículas,

cada una de las cuales tiene una masa  $m$ , que están moviéndose en un cubo de volumen  $V$  (figura 5.2), a un velocidad media  $v$ , puede deducirse fácilmente que la presión que ejercen es  $p = Nm v^2/3V$ , o, escrito de otra forma,  $pV = nN_A 2E_c/3$ , donde  $E_c$  es la energía cinética media de cada partícula.



**Figura 5.2.** Modelo de una partícula gaseosa en una caja cúbica.

- $a$  = arista de la caja.
- $V$  = volumen del cubo =  $a^3$
- $v(1)$  = velocidad de la partícula **1**
- $E_c(1)$  = energía cinética de la partícula **1**
- $v$  = velocidad media de las partículas
- $E_c$  = energía cinética media de las partículas

Esta expresión es idéntica a la de la ecuación de los gases ideales, si suponemos que la relación postulada en el punto **3** entre la energía cinética media por partícula del gas y la temperatura absoluta es  $E_c = 3RT/2N_A$ . Si consideramos la energía cinética de 1 mol de partículas,  $E_c = 3RT/2$ .

### 5.2 Predicciones de la teoría cinético-molecular

**Ley de las mezclas gaseosas.** La formuló **Dalton** a partir de observaciones experimentales. “La presión total de una mezcla de gases es igual a la suma de las *presiones parciales* de cada uno de los componentes individuales de la mezcla gaseosa, definiendo presión parcial como la que produciría cada gas si estuviera sólo en el recipiente”. Si tenemos una cantidad  $n_1$  de un gas 1,  $n_2$  de un gas 2... mezclados en un recipiente de volumen total  $V$  y a una temperatura  $T$ , por definición llamaremos presión parcial de 1 a  $p_1 = n_1RT/V$ , presión parcial de 2 a  $p_2 = n_2RT/V$ ... La ley de Dalton dice que la presión total  $p$  debe valer  $p = p_1 + p_2 + \dots$ . Este comportamiento es explicado por la teoría cinético-molecular (por el postulado 2).

**Capacidad calorífica molar de los gases.** La capacidad calorífica molar de un gas es la cantidad de energía que hay que suministrar para aumentar una unidad la temperatura de un mol de sustancia. En un gas monoatómico, dicha energía se invierte únicamente en el movimiento de traslación de sus moléculas y por tanto debe ser  $C_v = \Delta E_c = 3R(T+1)/2 - 3RT/2 = 3R/2 = 12,472 \text{ J mol}^{-1}$ , lo que se confirma experimentalmente ( $R$  expresado en  $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  vale 8,3144). En moléculas poliatómicas, el calor debe de invertirse también en los movimientos de rotación y vibración, y la deducción de su capacidad calorífica molar es algo más compleja (tabla 5.2).

**Tabla 5.2. Capacidades caloríficas molares de algunos gases, a volumen constante**

Gas	He	Ne	Ar	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	HCl	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Capacidad molar (J/mol K)	12,472	12,472	12,472	20,510	20,811	21,041	20,81	28,80	27,38

**Ley de la difusión de los gases.** **Graham** (1805–1869) observó en 1846 que las velocidades de difusión de dos gases a la misma presión y temperatura están en razón inversa de la raíz cuadrada de sus masas molares:

$$\frac{v_{\text{difusión}(1)}}{v_{\text{difusión}(2)}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

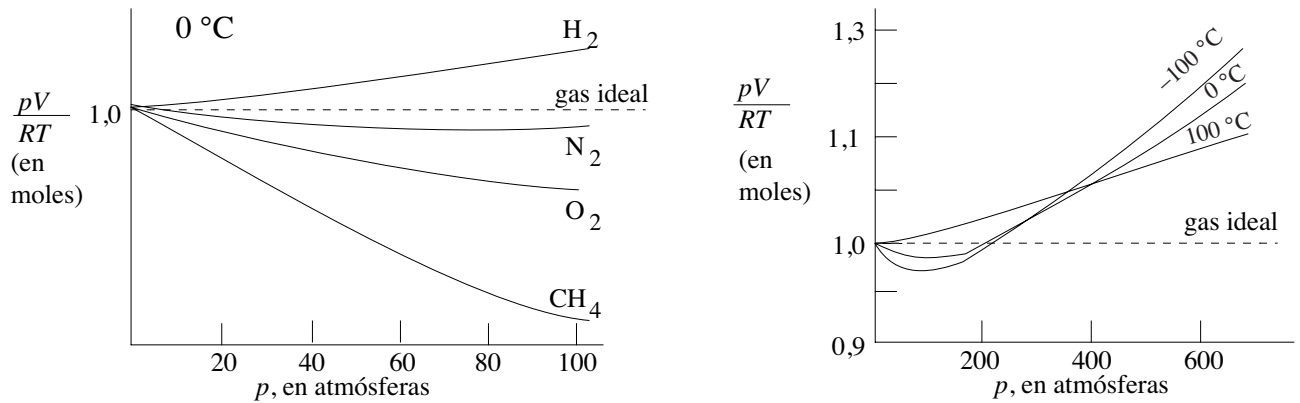
La teoría cinético-molecular permite comprender esta relación pues de ella se deduce que la velocidad media de las partículas de un gas es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su masa molar.

$$v = \sqrt{\frac{2E_c}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

### 5.3 Los gases reales: ecuación de Van der Waals

Los gases reales se desvían del comportamiento ideal (figura 5.3) porque las moléculas reales tienen un volumen no siempre despreciable y además se atraen entre sí con una fuerza no siempre despreciable.

Las atracciones moleculares son más relevantes cuando las moléculas se mueven lentamente, es decir, a bajas temperaturas; cuando los gases se comprimen, los volúmenes moleculares se hacen importantes. Por ello los gases se aproximan más al comportamiento ideal a temperaturas altas y presiones bajas.



**Figura 5.3.** Desviación del comportamiento ideal de los gases reales. Para un mol de un gas ideal, la relación  $PV/RT$  debe ser igual a 1, independientemente de la presión (línea a trazos). (a) Comportamiento de un mol de diferentes gases a la misma temperatura. La desviación del comportamiento ideal se acentúa al aumentar la presión. (b) En cambio, al aumentar la temperatura, el comportamiento se acerca al de un gas ideal, como se observa en la gráfica para un mol de nitrógeno gas.

Se han propuesto varias ecuaciones de estado para los gases reales. **Van der Waals** modificó la ley de los gases ideales en 1873, para tener en cuenta los dos factores anteriores. La ecuación de Van der Waals es  $(p + n^2a/V^2)(V-nb) = nRT$ , donde  $a$  es una constante experimental relacionada con las atracciones moleculares, y  $b$  está relacionada con el volumen molecular (tabla 5.3).

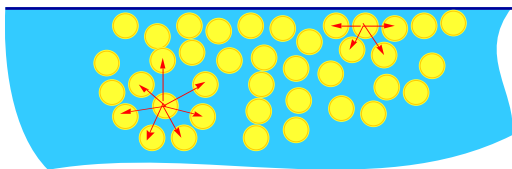
**Tabla 5.3. Constantes de Van der Waals**

Gas	Hg	He	$\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CO}_2$
$a$ ( $\text{l}^2 \text{atm mol}^{-2}$ )	8,09	0,0341	0,2444	5,464	1,360	1,390	3,592
$b$ ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )	17,0	23,70	26,61	30,49	31,83	39,12	42,67

## 5.4 Propiedades de los líquidos

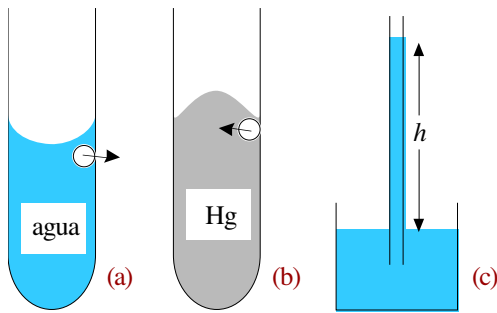
**Viscosidad.** La fluidez de un líquido es tanto mayor cuanto menor es su *viscosidad*. La viscosidad aumenta con las fuerzas intermoleculares.

**Tensión superficial.** Las moléculas en la superficie del líquido están menos atraídas por las fuerzas intermoleculares, por lo que prefieren situarse en el interior (figura 5.4). La *tensión superficial* mide la energía necesaria para ampliar la superficie de un líquido.



**Figura 5.4.** Diferencia entre las fuerzas que actúan sobre una molécula dentro del líquido y las que actúan sobre una molécula en la superficie. Hay una fuerza resultante hacia el interior de la disolución sobre las moléculas de la superficie. Esta fuerza es la responsable de que las gotas de agua sean esféricas, ya que una esfera tiene un área menor que cualquier otra forma del mismo volumen.

**Acción capilar.** Las fuerzas que mantienen unido al líquido se denominan *fuerzas de cohesión*. Las fuerzas de atracción entre un líquido y otra superficie se denominan *fuerzas de adhesión*. Las diferencias de magnitud entre ambas fuerzas son las responsables del menisco producido por un líquido en un recipiente y de la acción capilar (figura 5.5).



**Figura 5.5.** a) Como el agua y el vidrio son polares, las fuerzas de adhesión entre ambos son elevadas y mayores que las de cohesión del líquido. Por ello, el agua asciende por los lados de un tubo de vidrio, aumentando así la superficie de contacto. El menisco es cóncavo. b) En cambio, en el mercurio las fuerzas de cohesión son mayores que las de adhesión, por lo que se forma un menisco convexo. c) La acción capilar puede observarse en un tubo de pequeño diámetro. Cuando las fuerzas de adhesión son mayores que las de cohesión, el líquido continúa ascendiendo por los lados del tubo hasta que se alcanza el equilibrio entre las fuerzas de adhesión y el peso del líquido.

## Bibliografía

## Seminarios

### teoría cinético-molecular de los gases

- 5.1 ¿Por qué los gases obedecen leyes más sencillas que los líquidos o los sólidos?.
- 5.2 ¿Qué sucedería si las moléculas de un gas permanecieran estáticas: aumentaría, seguiría igual o descendería la presión creada por el gas?.
- 5.3 ¿Por qué las moléculas de oxígeno se mueven más lentamente que las de nitrógeno a igual temperatura?.
- 5.4 Los isótopos  $^{235}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$  se separan utilizando la diferencia de velocidad de difusión de sus hexafluoruros gaseosos,  $^{235}\text{UF}_6$  y  $^{238}\text{UF}_6$ . ¿Cuál de los dos compuestos se recoge antes?.

### gases reales

- 5.5 ¿Qué explicación molecular puede darse a la desviación de los gases reales del comportamiento de los gases ideales? ¿En qué condiciones se aproximan más los gases reales a los ideales?.
- 5.6 ¿Cuál de los siguientes gases tendrá un comportamiento más ideal en las mismas condiciones?  $\text{H}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{HF}$ . ¿Cuál se desviará más del comportamiento ideal?
- 5.7 ¿Qué factores aproximan la ecuación de Van der Waals a la de los gases ideales?
- 5.8 Se observó que la presión de una muestra de fluoruro de hidrógeno era inferior a lo esperado, y que aumentaba más rápidamente de lo que predice la ley de los gases ideales. Propón una explicación.
- 5.9 Busca una justificación al hecho de que el valor del parámetro  $a$  de la ecuación de Van der Waals sea mayor para  $\text{H}_2\text{O}$  que para  $\text{He}$ .

## Problemas

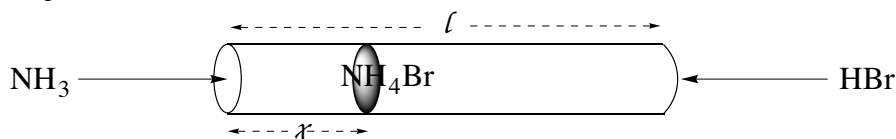
### teoría cinético-molecular

- 5.1 a) Calcula la energía cinética para un mol de moléculas de un gas ideal que se encuentra a la temperatura de  $25^\circ\text{C}$  ( $R = 8,3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )  
 b) ¿Cómo es esta energía en comparación con la de los enlaces químicos, que típicamente es del orden de  $350 \text{ kJ mol}^{-1}$ ? ¿Qué sucedería si ambas energías fueran de magnitudes más semejantes?.
- 5.2 Calcula la velocidad media de las moléculas de  
 a) oxígeno ( $M_r = 32,0$ ), a  $25^\circ\text{C}$  y a  $500^\circ\text{C}$  [ $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas mol}^{-1}$ ]  
 b) hidrógeno ( $M_r = 2,0$ ), a  $25^\circ\text{C}$  y a  $500^\circ\text{C}$ .
- 5.3 Un átomo de helio reta a una molécula de hexafluoruro de uranio,  $\text{UF}_6$ , a una carrera. Para tratar de hacer una competición justa, acuerdan correr cada uno a la temperatura de sus puntos de ebullición normales, que son  $4,18 \text{ K}$  para el  $\text{He}$  y  $56^\circ\text{C}$  para el  $\text{UF}_6$ . ¿Por cuál apostarías como vencedor? [ $R = 8,3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $M_r(\text{F}) = 18,995$ ,  $M_r(\text{He}) = 4,0026$ ,  $M_r(\text{U}) = 238,03$ ].

### difusión de los gases

- 5.4 El  $\text{NH}_3$  y el  $\text{HBr}$ , ambos gaseosos, se difunden en sentidos opuestos, a lo largo de un tubo estrecho de

longitud  $l$  (ver figura). ¿En qué parte del tubo se encontrarán para formar  $\text{NH}_4\text{Br}$ ? [ $M_r(\text{Br}) = 79,904$ ,  $M_r(\text{H}) = 1,008$ ,  $M_r(\text{N}) = 14,007$ ].



- 5.5 Un pistón se desplaza en un cilindro de gas en el que hay un agujero pequeño, a través del cual se produce la difusión del gas en el vacío. Cuando hay oxígeno ( $M_r = 32,0$ ) en el cilindro, el tiempo empleado por el pistón en recorrer cierta distancia es 38,3 s. Con otro gas en iguales condiciones, el pistón se desplaza la misma distancia en 82,0 s. ¿Cuál es la masa relativa del segundo gas?

### gases reales

- 5.6 Calcula para un mol de oxígeno en condiciones normales:
- el volumen ocupado considerando comportamiento ideal ( $R = 0,0821 \text{ atm l K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ).
  - la presión predicha por la ecuación de Van der Waals para el volumen de oxígeno calculado anteriormente ( $a = 1,360 \text{ l}^2 \text{ atm mol}^{-2}$ ,  $b = 31,83 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1}$ ).
  - El porcentaje de diferencia entre las presiones del gas ideal y de Van der Waals.

### Soluciones a los seminarios

- Por que las interacciones entre sus partículas son muy débiles.
- Sería nula.
- A una temperatura dada, las moléculas de gases diferentes tienen la misma energía cinética media, por lo que se moverán más rápido las que sean más ligeras.
- Se recoge antes el  $^{235}\text{UF}_6$ , ya que al ser sus moléculas más ligeras se difunden más rápidamente (Ley de Graham).
- Porque no se puede despreciar totalmente ni el volumen ocupado por las moléculas ni las interacciones entre ellas. Los gases reales se aproximarán más a los gases ideales a presiones bajas (volúmenes grandes) y temperaturas altas (mayor energía cinética de las moléculas).
- Comportamiento más ideal:  $\text{H}_2$  (menor tamaño y menos fuerzas intermoleculares). Comportamiento menos ideal: HF.
- Presiones bajas (volúmenes altos) y temperaturas altas.
- Se aleja del comportamiento ideal.
- Fuerzas intermoleculares más débiles en el helio.

### Soluciones a los problemas

- a)  $3,72 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; b) aproximadamente el 1% de la energía de enlace; se produciría la ruptura térmica de enlaces.
- a)  $v(\text{O}_2, 25 \text{ }^\circ\text{C}) = 482 \text{ m s}^{-1}$ ,  $v(\text{O}_2, 500 \text{ }^\circ\text{C}) = 776 \text{ m s}^{-1}$ ;  
b)  $v(\text{H}_2, 25 \text{ }^\circ\text{C}) = 1,92 \cdot 10^3 \text{ m s}^{-1}$ ,  
 $v(\text{H}_2, 500 \text{ }^\circ\text{C}) = 3,10 \cdot 10^3 \text{ m s}^{-1}$ .
- $v(\text{He}) = 161 \text{ m s}^{-1}$ ,  $v(\text{UF}_6) = 153 \text{ m s}^{-1}$ .
- A  $0,69 \text{ l}$  de la entrada de  $\text{NH}_3$  y  $0,31 \text{ l}$  de la de HBr.
- $M_r = 147$ .
- a)  $22,41 \text{ l}$ ; b)  $0,9990 \text{ atm}$ ;  
c)  $0,1 \%$  de diferencia entre ambas presiones.