

TEMA I: ESTADOS DE AGREGACION DE LA MATERIA. ESTADO GASEOSO

1.- Estados de agregación de la materia

La materia esta constituida por moléculas y estas a su vez integradas por átomos. Las partículas constituyentes de la materia se mantienen unidas entre si debido a la acción de unas fuerzas llamadas fuerzas intermoleculares que tienen su origen en la acción electrostática que ejercen los núcleos atómicos sobre los electrones de los átomos próximos y viceversa. El valor de estas fuerzas varia con la distancia llegando incluso a ser repulsivas si los átomos están tan próximos que se repelen sus respectivas capas electrónicas.

Cuando las fuerzas de atracción se ejercen entre partículas de una misma sustancia se denominan fuerzas de cohesión y si se ejercen entre partículas de distintas sustancias se llaman fuerzas de adhesión.

La materia se presenta en la naturaleza en tres estados distintos de agregación: sólido, liquido y gaseoso, caracterizados por las fuerzas de cohesión que actúan en cada caso sobre las partículas del cuerpo.

En el estado sólido, las fuerzas de cohesión son relativamente grandes de forma que las partículas del cuerpo, sean moléculas, átomos o iones, se mantiene en posiciones fijas y aunque posean cierto movimiento vibratorio la distancia entre ellas permanece invariable; por eso los sólidos tienen forma y volumen constante.

En el estado líquido las fuerzas de cohesión son lo suficientemente débiles como para permitir cierta movilidad a las partículas del cuerpo pero a la vez son lo suficientemente intensas como para mantener entre ellas una distancia media constante. Por eso los líquidos contenidos en recipientes tienen forma variable y volumen constante y en cambio en estado libre adoptan la forma esférica que es aquella que para un volumen determinado les permite ofrecer una superficie mínima.

En el estado gaseoso, las fuerzas de cohesión son prácticamente nulas adquiriendo las partículas su máxima movilidad. La distancia entre estas partículas es variable tendiendo a ocupar todo el volumen disponible, por eso los gases tienen forma y volumen variables.

Dada su capacidad de fluir los líquidos y los gases reciben el nombre de fluidos al contrario que los sólidos que son rígidos.

2.-Estado gaseoso

Un gas es un fluido que tiende a expandirse hasta ocupar completamente el volumen del recipiente que lo contiene. Las propiedades generales de los gases son las siguientes:

2.1.- Propiedades generales de los gases.

- Pequeña densidad debido a que en virtud de la ausencia de cohesión entre sus moléculas estas se hallan muy alejadas unas de otras existiendo por ello muy poca masa en la unidad de volumen.
- Son perfectamente homogéneos e isotropos, es decir, tienen las mismas propiedades en todos sus puntos como consecuencia de la libertad de sus moléculas en todas las direcciones.
- Tienden a ocupar el máximo volumen (expansibilidad) adoptan la forma y el volumen del recipiente que los contiene.
- Son muy compresibles debido a la ausencia de fuerzas de repulsión entre sus moléculas.
- Se mezclan completamente y de manera uniforme cuando están en el mismo recipiente.
- Pequeña viscosidad aunque no nula ya que las acciones mutuas entre moléculas no son totalmente despreciables.

2.2.– Teoría cinético–molecular de los gases.

La teoría cinético–molecular ha resultado muy útil para explicar el comportamiento de los gases, los cambios de estado y otros fenómenos importantes. Las ideas principales de esta teoría son las siguientes:

- Los gases están formados por un número muy grande de partículas extremadamente pequeñas llamadas moléculas.
- Las distancias entre las moléculas son muy grandes comparadas con el tamaño de las moléculas en si y con las dimensiones del recipiente que las contiene.
- Las moléculas están en movimiento continuo rectilíneo en todas las direcciones y sentidos.
- Las fuerzas de atracción o repulsión que ejercen las moléculas entre si son despreciables.
- Durante su movimiento al azar las moléculas chocan entre si y con las paredes del recipiente, este continuo bombardeo de las paredes se conoce como presión del gas.
- Los choques de las moléculas entre si y con las paredes del recipiente que los contiene son perfectamente elásticos, es decir, sin perdida alguna de energía.

2.3.– Leyes generales de los gases ideales.

Se han desarrollado leyes empíricas que relacionan las variables P (presión), V (volumen) y T (temperatura absoluta) con la cantidad de gas en base a experiencias en el laboratorio. Estas variables no son independientes entre si, sino que cada una de ellas es siempre función de las otras. Para que un gas se pueda considerar ideal ha de cumplir las dos condiciones siguientes:

- Que el volumen de sus partículas sea nulo.
- Que no existan fuerzas atractivas entre ellas.

2.3.1.– Ley de Boyle–Mariotte.

La ley de Boyle–Mariotte tiene el siguiente enunciado:

Para una cierta cantidad de gas a una temperatura constante, el volumen

del gas es inversamente proporcional a la presión de dicho gas.

2.3.2.– Ley de Charles–Gay Lussac.

Esta ley manifiesta que:

Para una cierta cantidad de gas a una presión constante, el volumen del gas es directamente proporcional a la temperatura de dicho gas.

Para una cierta cantidad de gas a un volumen constante, la presión del gas es directamente proporcional a su temperatura.

2.3.3.– Ecuación general de los gases perfectos.

Los volúmenes ocupados por una misma masa gaseosa son directamente proporcionales a las temperaturas correspondientes e inversamente proporcionales a las presiones soportables.

2.3.4.– Ley de Avogadro.

Avogadro publico una hipótesis en la que estableció lo siguiente:

En las mismas condiciones de presión y temperatura volúmenes iguales de gases distintos contienen el mismo número de moléculas, es decir, a presión y temperatura constante el volumen de un gas es directamente proporcional al número de moles que presenta dicho gas.

Para poder comparar el volumen de los gases y aplicar el principio de Avogadro se relacionaran los puntos de referencia de temperatura y presión a los que se denominaran condiciones normales o estándar ($T = 273\text{K}$ y $P = 1\text{ atm}$).

Se ha calculado experimentalmente que el volumen ocupado por un mol de cualquier gas en condiciones normales es igual a $22,4\text{ l}$, al que se denomina volumen molar de un gas. Como un mol de cualquier sustancia contiene $6,023 \times 10^{23}$ moléculas, estas ocuparan un volumen de $22,4\text{ l}$.

2.3.5.– Ecuación de estado de los gases perfectos.

El volumen de un gas varía de manera proporcional con el número de moles y con la temperatura, e inversamente proporcional con la presión.

• APLICACIONES DE LA ECUACIÓN DE ESTADO DE LOS GASES PERFECTOS

- Masa molecular de un gas:
- Densidad de un gas:

2.4.– Mezclas de gases. Ley de Dalton.

Las leyes de los gases ideales se aplican lo mismo a gases individuales que a las mezclas gaseosas. Cuando se mezclan varios gases que no reaccionan químicamente entre sí, cada uno de ellos se comporta como si estuviera solo en el recipiente que los contiene. Dalton propuso que cada uno de los gases de la mezcla se expande hasta llenar el recipiente y ejerce una presión llamada *presión parcial* que es igual a la que ejercería si estuviese solo en el recipiente.

La ley de las presiones parciales de Dalton establece que la presión total de una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones parciales de todos los gases que la componen.

2.5.– Difusión gaseosa. Ley de Graham.

La *difusión* es la migración de las moléculas como resultado del movimiento molecular al azar. La difusión de dos o más gases da como resultado el entremezclado de las moléculas y en un recipiente cerrado conduce rápidamente a la formación de una mezcla homogénea. Otro fenómeno relacionado es la *efusión* consistente en la salida de las moléculas del gas a través de un pequeño orificio o agujero.

Todos los gases se difunden rápida y totalmente unos de otros independientemente de su presión, no obstante la velocidad de difusión no es la misma cuando un gas puede escapar de un recipiente; se sabe que la velocidad con que sale depende de su presión. Graham estableció que:

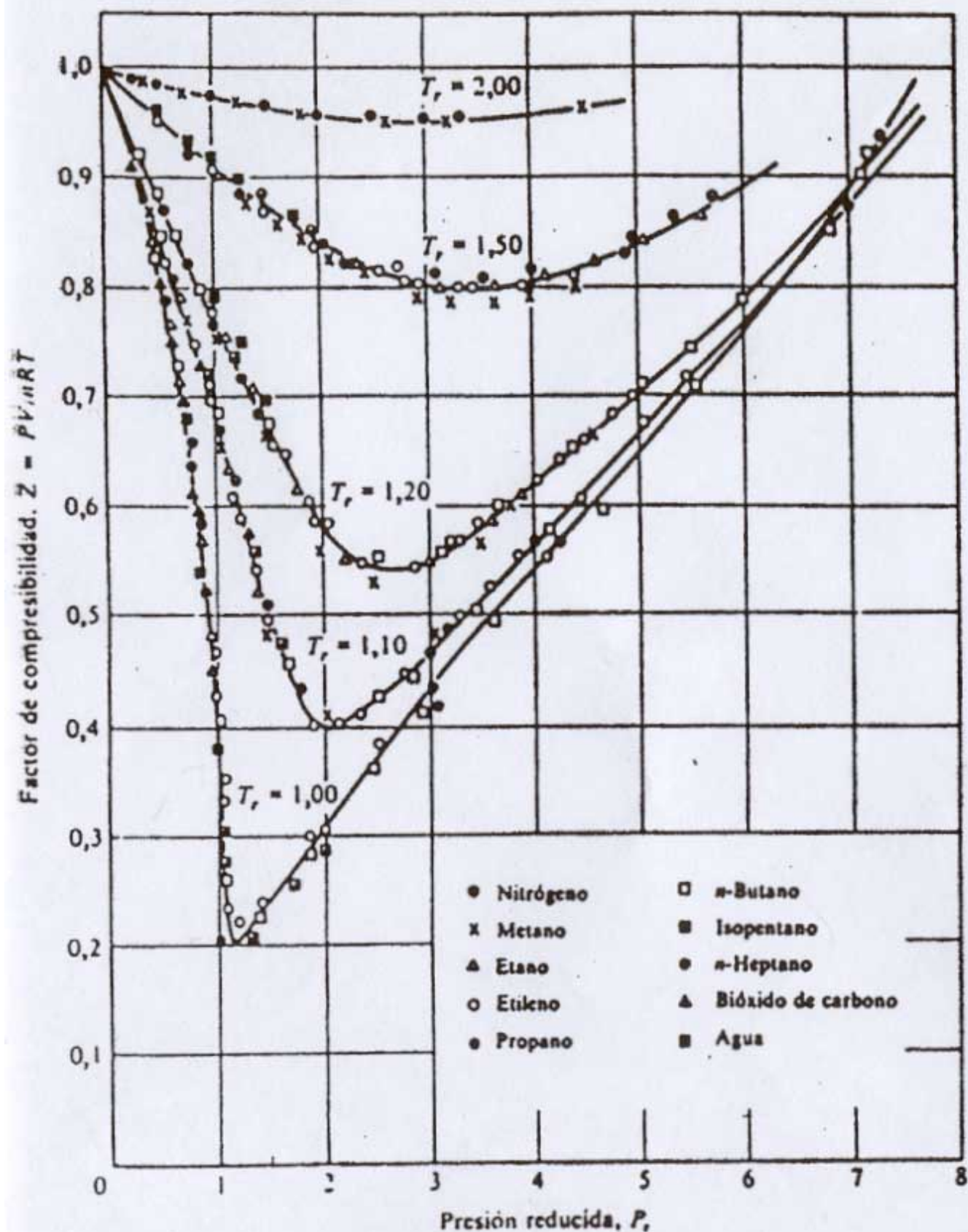
Las velocidades de difusión de dos gases distintos son inversamente proporcionales a las raíces cuadradas de sus densidades () respectivas.

2.6.– Desviaciones de los gases respecto a un gas ideal. Ecuación de Van der Waals.

Los gases reales solo cumplen las leyes anteriores a presiones muy bajas o temperaturas altas. Pero a medida que aumenta la presión o disminuye la temperatura, aparecen desviaciones del comportamiento ideal. Existen dos razones que explican estas desviaciones:

- Fuerzas de atracción intermolecular que frenan a las moléculas en el instante del choque motivando que la presión ejercida sea menor que la que corresponde a los gases ideales.
- El volumen de las moléculas no es despreciable por lo que al aumentar la presión, el volumen que varia no es el total ocupado por el gas, sino el que las moléculas tienen disponible.

Una medida útil de la desviación de un gas del comportamiento del gas ideal es el *factor de compresibilidad* (cociente Z):



Compresibilidades de algunos gases en función de la presión y temperatura reducidas. [De Cioqu-Jen Su, *Ind. Eng. Chem.*, 38, 803 (1946).]

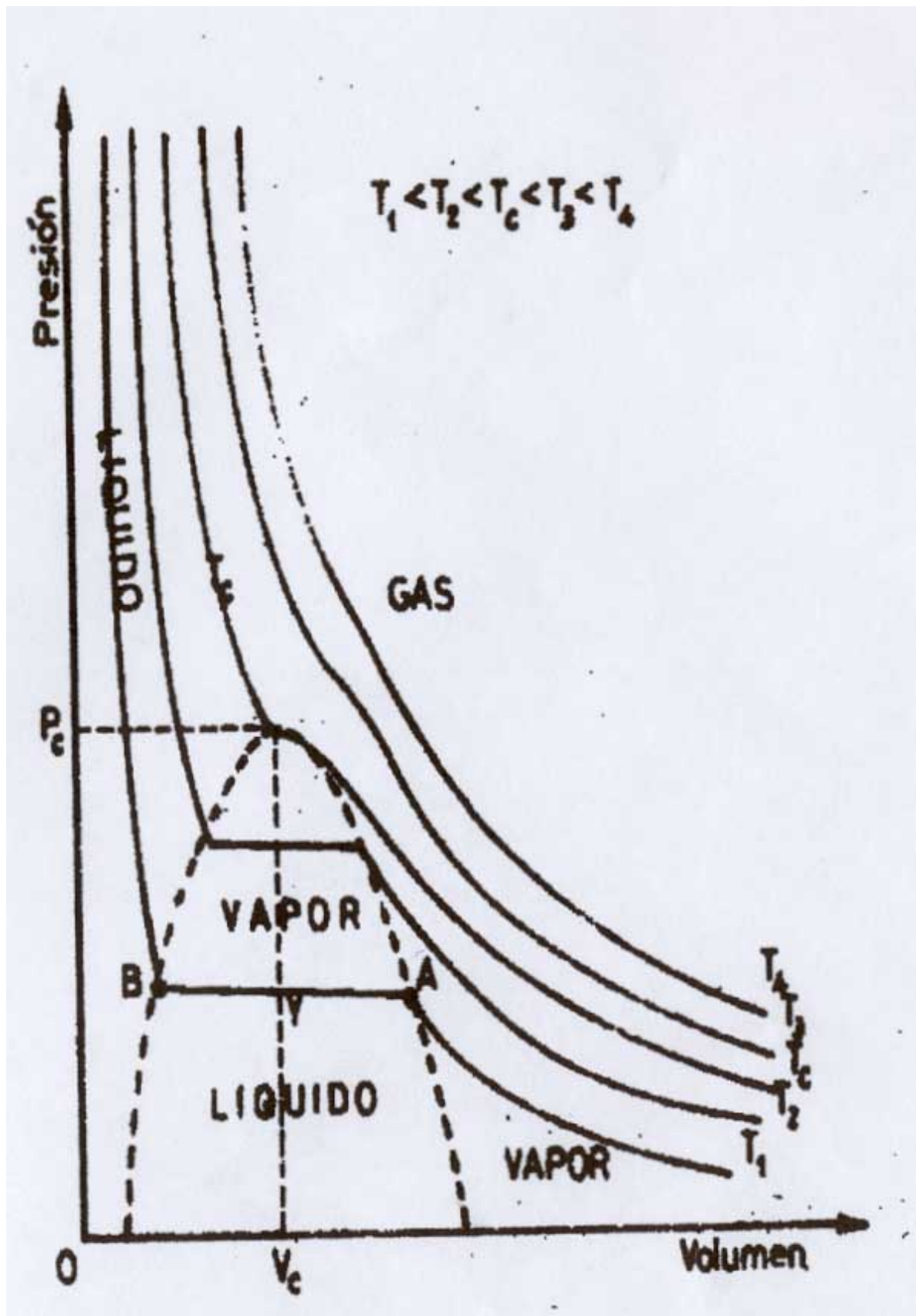
Entre los científicos que intentaron modificar la ecuación de estado de los gases perfectos y hacerla aplicable a los gases reales, cabe citar a Van der Waals que propuso la ecuación que lleva su nombre:

donde a y b son constantes características de cada gas. La constante a viene determinada por las fuerzas de atracción de las moléculas y a/V^2 recibe el nombre de *presión interna del gas*. La constante b representa el volumen realmente ocupado por las moléculas y del que estas no disponen para su movimiento y recibe el nombre de covolumen.

3.- Licuación de gases. Punto crítico.

Es el paso de estado gas a líquido y consiste en aumentar suficientemente la presión y bajar la temperatura para que un gas pase a estado líquido.

Al enfriar una muestra de gas baja la E_c de modo que las moléculas se agregan y forman pequeñas gotas de líquido. De manera alternativa se puede aplicar presión al gas y la compresión al reducir el volumen reduce la distancia promedio entre las moléculas de tal forma que se mantienen unidas por atracción mutua.



Explicación del fenómeno:

Los gases solo cumplen la ley de Boyle–Mariott a presiones bajas al ir aumentando la presión se nota una desviación progresivamente creciente hasta que empieza a aparecer líquido condensado (punto A). A partir de este momento una disminución posterior de volumen apenas produce variación alguna de presión si no simplemente un aumento de la cantidad de líquido condensado. Cuando todo el gas sea líquido (punto B) para disminuir algo es necesario un gran aumento de presión ya que la compresibilidad de los líquidos es muy pequeña.

Si repetimos a temperaturas cada vez mayores el tramo recto y horizontal de la curva que corresponde a presión cte se hace cada vez más corto hasta que llega una temperatura para la cual el trazo recto se reduce a un punto. Este punto se conoce como punto crítico llamándose temperatura crítica la correspondiente a su isoterma y sus coordenadas en el diagrama presión y volumen crítico. En este punto las fases líquida y gaseosa son indistinguibles pudiendo pasar de una a otra sin más que modificando ligeramente la presión o la temperatura. Todo gas tiene una temperatura crítica que es aquella por encima de la cual es imposible licuarlo independientemente de la presión a la que se encuentre. Los gases que se hallan a temperatura menor que la crítica suelen licuarse por compresión y se les suele denominar vapores.

T=cte. ISOTERMOS

$$V \propto \frac{1}{P} \quad V = K \cdot \frac{1}{P}$$

$$P \cdot V = cte$$

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2$$

P=cte ISOBÁRICOS

$$V \propto T \quad V = K' \cdot T$$

$$\frac{V}{T} = K'$$

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

V=cte ISOCOROS

$$V \propto \frac{T}{P} \quad V = K'' \cdot \frac{T}{P}$$

$$\frac{P \cdot V}{T} = K''$$

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

$$P \gamma V = ctes \quad V \propto n$$

$$V = K \cdot n$$

$$\frac{V}{n} = K$$

A

B

C

$$V = \frac{n * R * T}{P} \quad P * V = n * R * T$$

$$n = \frac{m}{P_m} \quad P * V = \frac{m}{P_m} * R * T \quad P_m = \frac{m * R * T}{P * V}$$

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{y} \quad P * V = \frac{m}{P_m} * R * T$$

$$P = \frac{m * R * T}{V * P_m} \quad P = \rho * \frac{R * T}{P_m} \quad \rho = \frac{P * P_m}{R * T}$$

$$P_T = P_A + P_B + P_C$$

$$P_A = X_A \cdot P_T ; X_A = \frac{n_A}{n_T}$$

Z=1 Gas ideal

Z<1 Se aleja de la idealidad por fuerzas intermoleculares

Z>1 Se aleja de la idealidad debido al volumen

$$* 1 \text{ mol} \quad P + \frac{a}{V_m^2} * (V_m - b) = R * T$$

$$* n \text{ moles} \quad P + \frac{a * n^2}{V^2} * (V - n * b) = n * R * T$$

V_m= Volumen de un mol

V= Volumen total V=n*V_m