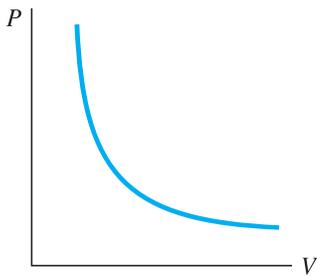


## 17-6 Las leyes de los gases y la temperatura absoluta

---

La ecuación 17-2 no resulta muy útil para describir la expansión de un gas, en parte porque la expansión puede ser muy grande, y en parte porque los gases generalmente se expanden para llenar cualquier contenedor en el que se encuentran. De hecho, la ecuación 17-2 sólo es significativa si la presión se mantiene constante. El volumen de un gas depende tanto de la presión como de la temperatura. Por eso, es conveniente determinar una relación entre el volumen, la presión, la temperatura y la masa de un gas. Tal relación se llama **ecuación de estado**. (Por *estado* se entiende la condición física del sistema).

Si cambia el estado de un sistema, siempre esperaremos hasta que la presión y la temperatura hayan alcanzado los mismos valores en todo el sistema. Así que sólo se consideran los **estados de equilibrio** de un sistema: cuando las variables que lo describen (como temperatura y presión) son las mismas a través de todo el sistema y no cambian con el tiempo. También notamos que los resultados de esta sección son precisos sólo para gases que no son demasiado densos (en los que la presión no es muy alta, en el orden de una atmósfera o menos) y que no están cerca del punto de licuefacción (o ebullición).



**FIGURA 17-13** Presión versus volumen de una cantidad fija de gas a una temperatura constante, que muestra la relación inversa establecida por la ley de Boyle: conforme la presión disminuye, el volumen aumenta.

Para una cantidad determinada de gas, se encuentra experimentalmente que, en una buena aproximación, *el volumen de un gas es inversamente proporcional a la presión absoluta que se le aplica cuando la temperatura se mantiene constante*. Esto es,

$$V \propto \frac{1}{P}, \quad [T \text{ constante}]$$

donde  $P$  es la presión absoluta (no “presión manométrica”; véase la sección 13-4). Por ejemplo, si la presión sobre un gas se duplica, el volumen se reduce a la mitad de su volumen original. Esta relación se conoce como **ley de Boyle**, en honor de Robert Boyle (1627-1691), quien fue el primero en enunciarla sobre la base de sus experimentos. En la figura 17-13 se muestra una gráfica de  $P$  versus  $V$  para una temperatura fija. La ley de Boyle también se escribe como

$$PV = \text{constante} \quad [T \text{ constante}]$$

Esto es, a temperatura constante, si se permite la variación de la presión o del volumen de una cantidad fija de gas, la otra variable también cambia de manera que el producto  $PV$  permanece constante.

La temperatura también afecta el volumen de un gas; sin embargo, no se encontró una relación cuantitativa entre  $V$  y  $T$  sino hasta más de un siglo después del trabajo de Boyle. El francés Jacques Charles (1746-1823) encontró que, cuando la presión no es demasiado alta y se mantiene constante, el volumen de un gas aumenta con la temperatura a una tasa casi lineal, como se muestra en la figura 17-14a. Sin embargo, todos los gases se licúan a bajas temperaturas (por ejemplo, el oxígeno se licúa a  $-183^\circ\text{C}$ ), así que la gráfica no se puede extender por debajo del punto de licuefacción. No obstante, la gráfica es en esencia una línea recta y, si se proyecta a temperaturas más bajas, como se muestra mediante la línea punteada, cruza el eje en  $-273^\circ\text{C}$  aproximadamente.

Tal gráfica se puede dibujar para cualquier gas, y la línea recta siempre se proyecta de vuelta a  $-273^\circ\text{C}$  a volumen cero. Esto parece implicar que si un gas se pudiera enfriar a  $-273^\circ\text{C}$ , tendría volumen cero, y que a temperaturas más bajas tendría un volumen negativo, lo que no tiene sentido. Se podría argumentar que  $-273^\circ\text{C}$  es la temperatura más baja posible; de hecho, muchos otros experimentos más recientes indican que esto es así. Esta temperatura se llama **cero absoluto** de temperatura y su valor se determinó en  $-273.15^\circ\text{C}$ .

El cero absoluto es la base de una escala de temperatura conocida como **escala absoluta** o **escala Kelvin**, y se usa ampliamente en el trabajo científico. En esta escala, la temperatura se especifica como grados Kelvin o, de preferencia, simplemente como *kelvin* (K), sin el signo de grado. Los intervalos son los mismos que para la escala Celsius, pero el cero en esta escala (0 K) se elige como el cero absoluto. Así, el punto de congelación del agua ( $0^\circ\text{C}$ ) es 273.15 K, y el punto de ebullición del agua es 373.15 K. De hecho, cualquier temperatura en la escala Celsius se puede convertir a kelvin sumándole 273.15:

$$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15.$$

Ahora observemos la figura 17-14b, donde la gráfica del volumen de un gas versus la temperatura absoluta es una línea recta que pasa por el origen. Por consiguiente, en una buena aproximación, *el volumen de una cantidad dada de gas es directamente proporcional a la temperatura absoluta cuando la presión se mantiene constante*. Este enunciado se conoce como **ley de Charles** y se escribe como

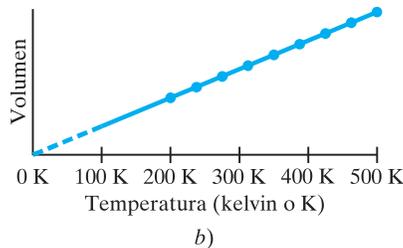
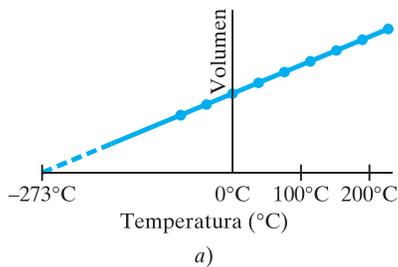
$$V \propto T. \quad [P \text{ constante}]$$

Una tercera ley de los gases, conocida como **ley de Gay-Lussac**, en honor de Joseph Gay-Lussac (1778-1850), afirma que, *a volumen constante, la presión absoluta de un gas es directamente proporcional a la temperatura absoluta*:

$$P \propto T. \quad [V \text{ constante}]$$

Las leyes de Boyle, Charles y Gay-Lussac en realidad no son leyes en el sentido en que se usa ese término actualmente (de precisión, profundidad y amplio rango de validez). En realidad sólo son aproximaciones que resultan exactas sólo para gases reales, en tanto la presión y la densidad del gas no sean muy altas, y el gas no esté demasiado

**FIGURA 17-14** Volumen de una cantidad fija de gas como función de a) temperatura Celsius y b) temperatura Kelvin, cuando la presión se mantiene constante.



cerca de la licuefacción (condensación). Sin embargo, el término *ley* que se aplica a estas tres relaciones se ha vuelto de uso común, así que respetamos ese término.

**EJEMPLO CONCEPTUAL 17-9** **Por qué no debe lanzarse un frasco de vidrio cerrado a una fogata.** ¿Qué ocurre si usted lanza a una fogata un frasco de vidrio vacío con la tapa apretada y por qué?

**RESPUESTA** El interior del frasco no está vacío, sino lleno de aire. Conforme el fuego calienta el aire en el interior, la temperatura de este último aumenta. El volumen del frasco de vidrio cambia sólo ligeramente a causa del calentamiento. De acuerdo con la ley de Gay-Lussac, la presión  $P$  del aire en el interior del frasco puede aumentar drásticamente, lo suficiente como para hacer que el frasco explote, lanzando trozos de vidrio por doquier.

## 17-7 Ley del gas ideal

Las leyes de Boyle, Charles y Gay-Lussac para los gases se obtuvieron mediante una técnica científica muy útil: mantener una o más variables constantes para ver con claridad los efectos de una de ellas como resultado del cambio en otra variable. Estas leyes ahora se pueden combinar en una sola relación más general entre la presión absoluta, el volumen y la temperatura absoluta de una cantidad fija de gas:

$$PV \propto T.$$

Esta relación indica cómo variará cualquiera de las cantidades  $P$ ,  $V$  o  $T$  cuando las otras dos cambien. Esta relación se reduce a la ley de Boyle, de Charles o de Gay-Lussac cuando se mantiene constante  $T$ ,  $P$  o  $V$ , respectivamente.

Finalmente, se debe incorporar el efecto de la cantidad de gas presente. Cualquier persona que haya inflado un globo sabe que cuanto más aire se introduzca en el globo, más grande será su tamaño (figura 17-15). De hecho, experimentos cuidadosos demuestran que, a temperatura y presión constantes, el volumen  $V$  de un gas encerrado aumenta en proporción directa en relación con la masa  $m$  del gas presente. De esta forma, escribimos

$$PV \propto mT.$$

Esta proporción se convierte en una ecuación al insertar una constante de proporcionalidad. Los experimentos demuestran que esta constante tiene un valor diferente para distintos gases. Sin embargo, la constante de proporcionalidad es la misma para todos los gases si, en vez de la masa  $m$ , se usa el número de *moles*.

Un **mol** se define como la cantidad de sustancia que contiene tantos átomos o moléculas como hay precisamente en 12 gramos de carbono 12 (cuya masa atómica es exactamente 12 u). Una definición más sencilla pero equivalente es: 1 mol es aquella cantidad de sustancia cuya masa en gramos es numéricamente igual a la masa molecular de la sustancia (sección 17-1). Por ejemplo, la masa molecular del gas hidrógeno ( $H_2$ ) es 2.0 u (puesto que cada molécula contiene dos átomos de hidrógeno y cada átomo tiene una masa atómica de 1.0 u). En consecuencia, 1 mol de  $H_2$  tiene una masa de 2.0 g. De igual modo, 1 mol de gas neón tiene una masa de 20 g, y 1 mol de  $CO_2$  tiene una masa de  $[12 + (2 \times 16)] = 44$  g, pues el oxígeno tiene masa atómica de 16 (véase la tabla periódica en los forros del libro). El mol es la unidad oficial de la cantidad de sustancia en el SI. En general, el número de moles,  $n$ , en una muestra dada de una sustancia pura es igual a la masa de la muestra en gramos dividida entre la masa molecular expresando en gramos por mol:

$$n \text{ (mol)} = \frac{\text{masa (gramos)}}{\text{masa molecular (g/mol)}}.$$

Por ejemplo, el número de moles en 132 g de  $CO_2$  (masa molecular 44 u) es

$$n = \frac{132 \text{ g}}{44 \text{ g/mol}} = 3.0 \text{ moles}$$



**FIGURA 17-15** Inflar un globo significa introducir más aire (más moléculas de aire) en el globo, lo que aumenta su volumen. La presión es casi constante (atmosférica), excepto por el pequeño efecto de la elasticidad del globo.

LEY DEL GAS  
IDEAL

Ahora podemos escribir la proporción discutida anteriormente ( $PV \propto nT$ ) como una ecuación:

$$PV = nRT, \quad (17-3)$$

donde  $n$  representa el número de moles y  $R$  es la constante de proporcionalidad.  $R$  se llama **constante universal de los gases** porque experimentalmente se encontró que su valor es el mismo para todos los gases. El valor de  $R$ , en varios conjuntos de unidades (sólo el primer valor es la unidad adecuada del SI), es

$$\begin{aligned} R &= 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) && [\text{Unidades del SI}] \\ &= 0.0821 \text{ (L} \cdot \text{atm)} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \\ &= 1.99 \text{ calorías}/(\text{mol} \cdot \text{K}).^\dagger \end{aligned}$$

La ecuación 17-3 se llama **ley del gas ideal** o **ecuación de estado para un gas ideal**. Se usa el término “ideal” porque los gases reales no siguen precisamente la ecuación 17-3, en particular a alta presión (y densidad) o cuando están cerca del punto de licuefacción (= punto de ebullición). Sin embargo, a presiones menores que una atmósfera, y cuando  $T$  no está cerca del punto de licuefacción del gas, la ecuación 17-3 es bastante precisa y útil para gases reales.

Siempre que utilice la ley del gas ideal, recuerde que las temperaturas se deben estar en kelvin (K) y que la presión  $P$  siempre debe ser la presión *absoluta*, no la presión manométrica (sección 13-4).

**! CUIDADO**

Siempre indique  $T$  en kelvin y  $P$  como presión absoluta (no manométrica)

**EJERCICIO D** Regrese a la pregunta de inicio del capítulo, página 454, y respóndala de nuevo. Intente explicar por qué quizá la contestó de manera diferente la primera vez.

**EJERCICIO E** Una esfera de acero contiene un gas ideal a  $27.0^\circ\text{C}$  y  $1.00 \text{ atm}$  de presión absoluta. Si no se permite escapar gas y la temperatura se eleva a  $127^\circ\text{C}$ , ¿cuál será la nueva presión? a)  $1.33 \text{ atm}$ ; b)  $0.75 \text{ atm}$ ; c)  $4.7 \text{ atm}$ ; d)  $0.21 \text{ atm}$ ; e)  $1.00 \text{ atm}$ .

## 17-8 Resolución de problemas con la ley del gas ideal

La ley del gas ideal es una herramienta extremadamente útil; ahora veremos algunos ejemplos. Con frecuencia nos referimos a “condiciones estándar” o **presión y temperatura estándar (PTE)**, lo que significa:

$$PTE \quad T = 273 \text{ K } (0^\circ\text{C}) \quad \text{y} \quad P = 1.00 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ N/m}^2 = 101.3 \text{ kPa.}$$

**EJEMPLO 17-10 Volumen de un mol a PTE.** Determine el volumen de  $1.00 \text{ mol}$  de cualquier gas, suponiendo que se comporta como un gas ideal, a PTE.

**PLANTEAMIENTO** Usamos la ley del gas ideal y despejamos  $V$ .

**SOLUCIÓN** Despejamos  $V$  en la ecuación 17-3:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(1.00 \text{ mol})(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(273 \text{ K})}{(1.013 \times 10^5 \text{ N/m}^2)} = 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3.$$

Como  $1 \text{ litro (L)}$  es  $1000 \text{ cm}^3 = 1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ,  $1.00 \text{ mol}$  de cualquier gas (ideal) tiene volumen  $V = 22.4 \text{ L}$  a PTE.

Vale la pena recordar el valor de  $22.4 \text{ L}$  para el volumen de  $1 \text{ mol}$  de un gas ideal a PTE, porque en ocasiones facilita los cálculos.

**EJERCICIO F** ¿Cuál es el volumen de  $1.00 \text{ mol}$  de gas ideal a  $546 \text{ K}$  ( $= 2 \times 273 \text{ K}$ ) y  $2.0 \text{ atm}$  de presión absoluta? a)  $11.2 \text{ L}$ , b)  $22.4 \text{ L}$ , c)  $44.8 \text{ L}$ , d)  $67.2 \text{ L}$ , e)  $89.6 \text{ L}$ .

<sup>†</sup>Las calorías se definirán en la sección 19-1; en ocasiones es útil emplear  $R$  en términos de calorías.



**RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS**

$1 \text{ mol}$  de gas a PTE tiene  
 $V = 22.4 \text{ L}$

**EJEMPLO 17-11 Globo de helio.** Un globo de helio para fiesta, que se supone como una esfera perfecta, tiene un radio de 18.0 cm. A temperatura ambiente (20°C), su presión interna es de 1.05 atm. Determine el número de moles de helio en el globo y la masa de helio necesaria para inflar el globo a estos valores.

**PLANTEAMIENTO** Podemos usar la ley del gas ideal para encontrar  $n$ , pues se conocen  $P$  y  $T$ ; por otro lado, se puede determinar  $V$  a partir del radio indicado.

**SOLUCIÓN** Obtenemos el volumen  $V$  a partir de la fórmula para una esfera:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \\ = \frac{4}{3}\pi (0.180 \text{ m})^3 = 0.0244 \text{ m}^3.$$

La presión está dada como  $1.05 \text{ atm} = 1.064 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ . La temperatura debe expresarse en kelvin, así que convertimos  $20^\circ\text{C}$  a  $(20 + 273) \text{ K} = 293 \text{ K}$ . Finalmente, usamos el valor  $R = 8.314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$  porque estamos empleando unidades del SI. Por lo tanto,

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.064 \times 10^5 \text{ N/m}^2)(0.0244 \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(293 \text{ K})} = 1.066 \text{ mol}.$$

La masa del helio (masa atómica = 4.00 g/mol, como aparece en la tabla periódica o el Apéndice F) se obtiene a partir de

$$\text{masa} = n \times \text{masa molecular} = (1.066 \text{ mol})(4.00 \text{ g/mol}) = 4.26 \text{ g}$$

o  $4.26 \times 10^{-3} \text{ kg}$ .

**EJEMPLO 17-12 ESTIMACIÓN Masa de aire en una habitación.** Estime la masa del aire en una habitación cuyas dimensiones son  $5 \text{ m} \times 3 \text{ m} \times 2.5 \text{ m}$  de alto, a PTE.

**PLANTEAMIENTO** Primero determinamos el número de moles  $n$  usando el volumen dado. Luego multiplicamos por la masa de un mol para obtener la masa total.

**SOLUCIÓN** El ejemplo 17-10 nos dice que 1 mol de un gas a  $0^\circ\text{C}$  tiene un volumen de 22.4 L. El volumen de la habitación es  $5 \text{ m} \times 3 \text{ m} \times 2.5 \text{ m}$ , así que

$$n = \frac{(5 \text{ m})(3 \text{ m})(2.5 \text{ m})}{22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3} \approx 1700 \text{ mol}.$$

El aire es una mezcla de aproximadamente 20% oxígeno ( $\text{O}_2$ ) y 80% nitrógeno ( $\text{N}_2$ ). Las masas moleculares son  $2 \times 16 \text{ u} = 32 \text{ u}$  y  $2 \times 14 \text{ u} = 28 \text{ u}$ , respectivamente, lo que da un promedio de 29 u. Por lo tanto, 1 mol de aire tiene una masa aproximada de  $29 \text{ g} = 0.029 \text{ kg}$ , así que la habitación tiene una masa de aire

$$m \approx (1700 \text{ mol})(0.029 \text{ kg/mol}) \approx 50 \text{ kg}.$$

**NOTA** ¡Esto es aproximadamente 100 lb de aire!

**EJERCICIO G** En una habitación a  $20^\circ\text{C}$ , ¿habrá a) más, b) menos o c) la misma masa de aire que a  $0^\circ\text{C}$ ?

Con frecuencia, el volumen se especifica en litros y la presión en atmósferas; en vez de convertir estas últimas a unidades del SI, podemos usar el valor de  $R$  dado en la sección 17-7 como  $0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K}$ .

En muchas situaciones no es necesario usar el valor de  $R$  en absoluto. Por ejemplo, muchos problemas implican un cambio en la presión, la temperatura y el volumen de una cantidad fija de gas. En este caso,  $PV/T = nR = \text{constante}$ , puesto que  $n$  y  $R$  permanecen constantes. Si ahora  $P_1$ ,  $V_1$  y  $T_1$  representan las variables apropiadas inicialmente, y  $P_2$ ,  $V_2$  y  $T_2$  representan las variables después de que se realiza un cambio, entonces podemos escribir

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

Si se conocen cinco de las cantidades en esta ecuación, podemos despejar la sexta. O, si una de las tres variables es constante ( $V_1 = V_2$ , o  $P_1 = P_2$ , o  $T_1 = T_2$ ), entonces podemos usar esta ecuación para despejar una incógnita cuando se conocen las otras tres cantidades.

