

# **CONCEPTOS BÁSICOS DE QUÍMICA GENERAL**

**Prof. Juan Luis Álvarez Jurado**

**ELEMENTOS QUÍMICOS**

Existen **algo más de 100 elementos químicos distintos**; a los elementos químicos se les puede definir como las masas químicas formadas por una sola materia, por una sola materia homogénea.

En el aire existen libres 2 elementos químicos muy conocidos, que son el oxígeno y el nitrógeno.

Otros elementos químicos muy conocidos y que también existen libres en la Naturaleza son el oro y la plata.

Sin embargo, la mayor parte de los elementos químicos están en la Naturaleza **combinados** formando los compuestos químicos y, precisamente, el estudio y el análisis de esas combinaciones son una de las partes fundamentales de las ciencias químicas.

El agua es un compuesto químico formado por el elemento hidrógeno y por el elemento oxígeno.

Las aguas de los mares, además de los 2 elementos acabados de citar, también contienen al elemento cloro y al elemento sodio; el cloro y el sodio, **combinados**, forman la sal común doméstica y se denomina cloruro sódico.

## ÁTOMOS

Se ha dicho que hay algo más de 100 elementos químicos distintos; uno de ellos es el carbono (vulgarmente, y también correctamente, llamado carbón); si partimos 1 gramo de carbono en dos partes iguales, y a esas dos partes iguales también las partimos en otras dos partes iguales, y a las partes resultantes las volvemos a partir también en partes iguales, y repetimos la operación de particiones millones de veces (es imposible en la práctica hacer la operación de particiones en millones de veces, pero imaginémoslo) se llega a un momento en el que el carbono no se puede partir más, y no se puede partir más porque se ha conseguido la partícula más pequeña del carbono; se ha llegado al átomo; **la palabra átomo procede del griego y quiere decir indivisible**, o sea que no se puede dividir en partes; un griego llamado Demócrito fue quien primero pensó en la existencia de los átomos (ojo, que Demócrito vivió unos siglos antes de nacer Jesucristo), aunque Demócrito no tuviera una idea concreta de como son los átomos (cosa lógica, dados los medios técnicos de aquellas épocas).

Los átomos de cada elemento son distintos, pero **todos tienen una parte central que se denomina núcleo** y, moviéndose alrededor del núcleo, **también tienen unas partículas con cargas eléctricas negativas**.

El núcleo lo componen dos tipos de partículas, que son las que siguen:

**EL PROTÓN**, cuya masa puede considerarse como la masa más pequeña que existe con carga eléctrica; con carga eléctrica positiva (la carga eléctrica positiva más pequeña que existe) y

**EL NEUTRÓN, cuya masa es análoga a la del protón pero sin carga eléctrica; por eso se llama neutrón, porque es neutro (ni positivo ni negativo).**

Las partículas que se mueven alrededor del núcleo, cada partícula, se denomina:

**ELECTRÓN, que tiene masa, pero una masa que es miles de veces más pequeña que la del protón y que la del neutrón; por eso se dijo que la masa del protón "puede considerarse como la más pequeña" e interesa que así se considere aunque se sepa que hay masas más pequeñas aún. El electrón tiene carga eléctrica negativa y es la carga eléctrica negativa más pequeña que existe.**

El valor de la carga eléctrica positiva del protón es idéntico, aunque de signo contrario, al valor de la carga eléctrica negativa del electrón; tanto es así que si un electrón y un protón se unen ocurre esto:



En todos los átomos su número de protones es igual a su número de electrones, para que de esa forma el átomo sea neutro, ni positivo ni negativo.

## **TABLA PERIÓDICA**

Algunos elementos químicos, como por ejemplo el oro, son conocidos desde la Antigüedad (aunque, por entonces, no tuvieran muy claras las diferencias que hay entre elemento químico y compuesto químico). Fue en el siglo XIX cuando realmente empezaron a concretarse diversos elementos químicos, y hacia el año 1870 se hizo una correcta recopilación de los elementos químicos que, en esos años, se conocían. La hicieron, casi al mismo tiempo, **los científicos Meyer (alemán) y Mendelejev (ruso)**; Meyer y Mendelejev descubrieron la posibilidad de ordenar los distintos elementos químicos en unas listas, o tablas, de forma tal que algunas de sus propiedades físicas o químicas se repitieran periódicamente; debido a la **periodicidad de esas propiedades**, las listas se denominaron tablas periódicas. **Ahora podemos concretar mejor la definición de lo que son los elementos químicos: los elementos químicos son los productos químicos contenidos en las tablas periódicas; todo producto químico no contenido en las tablas periódicas es un compuesto químico.**

Las tablas periódicas de Meyer y de Mendelejev eran incompletas, fundamentalmente porque entonces se desconocían la totalidad de los elementos químicos.

En las tablas periódicas actuales los elementos químicos están incluidos en 8 grupos, **y se basa esta división en 8 grupos en el número de electrones externos que tiene cada elemento; más claro, cada elemento del grupo I tiene 1 electrón externo, los elementos del grupo II tienen 2 electrones externos....**

Se exponen los nombres, símbolos y electrones de los elementos del grupo I:

<b>hidrógeno</b> , H	1 electrón externo
<b>litio</b> , Li,	2 electrones más 1 electrón externo
<b>sodio</b> , Na,	10 electrones más 1 electrón externo
<b>potasio</b> , K,	18 electrones más 1 electrón externo
<b>rubidio</b> , Rb,	36 electrones más 1 electrón externo
<b>cesio</b> , Cs,	54 electrones más 1 electrón externo y
<b>francio</b> , Fr,	86 electrones más 1 electrón externo

No obstante, además de este grupo I hay otro grupo I y, para distinguirlos, al grupo que se acaba de exponer se le denomina grupo I A ; el otro grupo I es el grupo I B y se relacionan sus elementos:

<b>cobre</b> , Cu,	28 electrones más 1 electrón externo
<b>plata</b> , Ag,	46 electrones más 1 electrón externo y
<b>oro</b> , Au,	78 electrones más 1 electrón externo

Menos el hidrógeno, que es un gas, todos los elementos de los grupos I A y I B son sólidos y metales, pero con una diferencia importante: los metales del grupo I A pierden fácilmente su electrón externo y lo pierden fácilmente porque el conjunto de todos los electrones están muy separados de su correspondiente núcleo, que es lo mismo que decir que **el núcleo atrae poco al electrón externo porque está “muy lejos” de él**; sin embargo, **los electrones que rodean a los núcleos de los metales del grupo I B están muy compactados**, muy juntos, encontrándose el electrón externo muy cerca del núcleo por lo que el electrón externo está muy atraído por el núcleo, que es lo mismo que decir que al electrón externo no lo pierden fácilmente estos elementos.

El hecho de que los electrones estén muy compactados (muy juntos) o poco compactados (muy separados) está relacionado con las densidades; recuérdese que la densidad del agua es 1, y esto quiere decir que 1 cm<sup>3</sup> de agua tiene una masa de 1 gramo; la densidad se calcula dividiendo una masa por su volumen; bien, pues la densidad de los metales del grupo I A es del orden de la unidad y la densidad de los metales del grupo I B varía entre 10 y 20.

**En general, y dentro de cada grupo, mientras más electrones tenga el átomo, más protones tiene el átomo, más neutrones tiene el átomo y mayor es su densidad.**

**Recuérdese que siempre el número de electrones de cada átomo es igual a su número de protones, y además, concepto que no se ha citado: al aumentar el número de protones de los átomos aumenta su número de neutrones.**

Sigamos con el grupo II que, **igual que el grupo I, está dividido en dos grupos: el II A, cuyos átomos están poco compactados, y el II B, con átomos más compactados; esta división de los grupos en A y B se mantiene hasta el grupo V II.** Los elementos de los 2 grupos II, cuentan con dos electrones en su capa (ó nivel) externa; vamos a relacionar los elementos de estos grupos pero ahora no se van a citar los números de electrones de cada elemento, porque no es práctico ya que fácilmente se olvidan, aunque sí interesa tener en cuenta, al relacionar los elementos, que el aumento del número de electrones de elemento a elemento es análogo, **por supuesto no igual**, al que se indicó cuando se relacionaron los elementos de los

dos grupos I. Los elementos del grupo II A son:

**berilio, Be**  
**magnesio, Mg**  
**calcio, Ca**  
**estroncio, Sr**  
**bario, Ba y**  
**radio, Ra**

Todos ellos son metales, aunque el berilio y el magnesio tienen algunas propiedades no metálicas (el berilio y el magnesio no pierden fácilmente sus dos electrones externos); como ocurre con los metales del grupo I A, los electrones de este grupo **no** están muy compactados y las densidades de sus elementos, aunque sean superiores a la unidad, son pequeñas. Los electrones de los elementos del grupo II B si están compactados, tienen densidades elevadas pero sus dos electrones externos pueden perderlos con relativa facilidad, **porque sus electrones no están tan compactados como los electrones del grupo I B; se relacionan:**

**cinc, Zn**  
**cadmio, Cd y**  
**mercurio, Hg**

siendo “curioso” que el mercurio, a pesar de ser un metal, es líquido.

El grupo III A lo forman un número muy elevado de metales, que no se van a relacionar porque su relación se sale de los límites de este análisis (se relacionarán en estudios posteriores); a los metales del grupo III A se les conocen por el nombre de "tierras raras" denominación que, en principio, puede confundir pero que vamos a aclarar. Las tierras, lo que se conoce en general por tierras de los campos, están formadas por compuestos muy complejos cuyas moléculas contienen metales combinados, como el aluminio, el potasio, el calcio, el sodio, el magnesio,.....y, **también, las tierras pueden contener metales del grupo III A; quiere decirse que estos metales están entre las tierras y esas tierras que contienen a los metales del grupo III A se denominan "raras" porque esas tierras y sus metales son muy escasos (muy “raros”); son poco abundantes en la Naturaleza.** Los metales del grupo III A, que concretamente **son 32**, son difíciles de encontrar en la Naturaleza y, cuando son útiles, son muy caros debido a su escasez.

Los elementos del grupo III B son:

**boro, B**  
**aluminio, Al**  
**galio, Ga**  
**indio, In y**  
**talio, Tl**

de los que diremos que los 3 últimos, también como los metales de las tierras raras, son muy escasos; sin embargo, el aluminio es el metal más abundante de la Naturaleza; el boro es un elemento no metálico.

Sigamos con los elementos que cuentan con 4 electrones en su capa externa; los elementos que tienen, en su nivel externo 1, 2 ó 3 electrones se ha comentado que, en general, se combinan perdiendo esos electrones externos, pero ya con 4 electrones en el nivel exterior la actuación de los elementos químicos cambia, porque, al combinarse, pueden **perder los 4 electrones externos** pero, también, **pueden captar 4 electrones** de otros elementos para así contar con 8 electrones (los 4 suyos más los 4 que adquieren) en el nivel exterior; **un nivel exterior con 8 electrones es estable**; quiere decirse que pasamos a una zona de la tabla periódica en la que los metales pueden combinarse como metales (perdiendo electrones) y también pueden combinarse como no metales (captando electrones); lo mismo va a ocurrir con los elementos que tienen 5 ó 6 ó 7 electrones externos y, además, **es muy importante tener en cuenta que con tantos electrones externos comienzan a abundar los elementos no metálicos (o sea, elementos que captan ? que se unen a? electrones).**

Los elementos del grupo IV A son:

**titanio, Ti**  
**zirconio, Zr y**  
**hafnio, Hf**

Los elementos del grupo IV B son:

**carbono, C**  
**silicio, Si**  
**germanio, Ge**  
**estaño, Sn y**  
**plomo, Pb**

El carbono y el silicio son, siempre, no metálicos.

Con 5 electrones en su capa externa, se relacionan los elementos del grupo V A:

**vanadio, V**  
**niobio, Nb y**  
**tántalo, Ta**

Los elementos del grupo V B son:

**nitrógeno, N**  
**fósforo, P**  
**arsénico, As**  
**antimonio, Sb y**  
**bismuto, Bi**

siendo, de estos últimos 5 elementos, el único metálico el bismuto; el antimonio tiene algunas propiedades metálicas; los otros 3 elementos, nitrógeno, fósforo y arsénico, **son no metálicos.**

Pasemos a los elementos del grupo VI. Los del grupo VI A son:

**cromo, Cr**

**molibdeno, Mo y**  
**wolframio, W**

Y los elementos del grupo VI B:

**oxígeno, O**  
**azufre, S**  
**selenio, Se**  
**telurio, Te y**  
**polonio, Po**

ocurriendo, con estos últimos 5 elementos, lo mismo que sucede con los elementos del grupo V B, que el único metálico es el polonio y que el telurio tiene algunas propiedades metálicas; los otros 3 elementos, oxígeno, azufre y selenio, **son no metálicos**.

Con 7 electrones en su capa externa, que son los elementos del grupo VII, se relacionan los elementos del grupo VII A:

**manganeso, Mn**  
**tecnecio, Tc y**  
**renio, Re**

Y los elementos del grupo VII B son:

**flúor, F**  
**cloro, Cl**  
**bromo, Br**  
**yodo, I y**  
**astato, At**

siendo, de estos últimos 5 elementos, solamente el astato el que tiene algunas propiedades metálicas; los otros 4 elementos, flúor, cloro, bromo e yodo, **son no metálicos**.

Fíjense en que aún no se han citado elementos tan importantes como **el hierro o el platino**, pero pasemos al grupo cuyos elementos tienen 8 electrones en su capa externa, que algunos científicos denominan grupo VIII y otros científicos denominan grupo 0; son los denominados **gases nobles**, y se llaman "nobles" porque no se combinan con ningún otro elemento, no se combinan ni con ellos mismos; no se combinan con ningún otro elemento porque tienen todos sus niveles electrónicos completos; se relacionan exponiendo, además, los números de electrones de todos sus niveles:

<b>helio, He,</b>	<b>2 electrones</b>
<b>neón, Ne,</b>	<b>2 + 8 electrones</b>
<b>argón, A (o Ar),</b>	<b>2 + 8 + 8 electrones</b>
<b>kriptón, Kr,</b>	<b>2 + 8 + 18 + 8 electrones</b>
<b>xenón, Xn,</b>	<b>2 + 8 + 18 + 18 + 8 electrones y</b>
<b>radón, Rn,</b>	<b>2 + 8 + 18 + 32 + 18 + 8 electrones</b>

Pasemos a explicar la aparente anomalía, **que puede inducir a confusión**, sobre el número de electrones que tiene cada nivel electrónico; es evidente que el helio tiene 1 nivel electrónico, el

neón tiene 2 niveles, el argón tiene 3 niveles, el kriptón tiene 4 niveles, el xenón tiene 5 niveles y el radón tiene 6 niveles electrónicos; lo que ocurre es que cada nivel está integrado por varios **sub-niveles que se designan por las letras s, p, d, f y g.**

El sub-nivel **s** está completo con **2** electrones, que quiere decir que no admite más de 2 electrones.

El sub-nivel **p** está completo con **6** electrones, que quiere decir que no admite más de 6 electrones.

El sub nivel **d** está completo con **10** electrones, que quiere decir que no admite más de 10 electrones.

El sub-nivel **f** está completo con **14** electrones, que quiere decir que no admite más de 14 electrones.

El sub-nivel **g** está completo con **18** electrones, que quiere decir que no admite más de 18 electrones.

Obsérvese que cada sub-nivel se completa sumando 4 electrones al sub-nivel anterior.

Bien, pues el helio tiene un sólo nivel, y un sólo sub-nivel que será el primero, el **s**, con 2 electrones, luego completo.

El neón tiene 2 niveles, el primer nivel tiene 2 electrones (completo), y el segundo nivel cuenta con dos sub-niveles, el **s** con 2 electrones y el **p** con 6 electrones, luego completos los 2 sub-niveles.

Pasemos al argón, que se va a desglosar así:

primer nivel, 2 electrones **s**

segundo nivel, 2 electrones **s** y 6 electrones **p**

tercer nivel, 2 electrones **s** y 6 electrones **p**, luego completos los 3 niveles

Pasemos al kriptón; el primer nivel y el segundo nivel están, como los del argón (son iguales que los del argón), completos, pero:

tercer nivel, 2 electrones **s**, 6 electrones **p** y 10 electrones **d**

cuarto nivel, 2 electrones **s** y 6 electrones **p**, luego completos todos los niveles

Continuemos con el xenón; los tres primeros niveles son iguales que los del kriptón, luego completos, pero:

cuarto nivel, 2 electrones **s**, 6 electrones **p** y 10 electrones **d**



quinto nivel, 2 electrones s y 6 electrones p, luego completos todos los niveles

Por último el radón; los tres primeros niveles son iguales que los del xenón, completos, pero:

cuarto nivel, 2 electrones s, 6 electrones p, 10 electrones d y 14 electrones f

quinto nivel, 2 electrones s, 6 electrones p y 10 electrones d

sexto nivel, 2 electrones s y 6 electrones p, luego completos todos los niveles

**¿Como recordar el orden de las letras s, p, d, f y g?, recordando la "frase" sopa de fuga, fíjense en que las consonantes de esta "frase" son precisamente esas letras y en su mismo orden.**

Completemos la tabla periódica con los 9 elementos que quedan y que algunos científicos los llaman elementos de transición. Los 3 primeros elementos **tienen incompleto el sub-nivel d del nivel 3, pero completo el sub-nivel s del nivel 4** ; son:

**hierro, Fe  
cobalto, Co y  
níquel, Ni**

y se combinan perdiendo los 2 electrones s del nivel 4 y, **también**, perdiendo 3 electrones: los 2 electrones s del nivel 4 y 1 electrón del sub-nivel d del nivel 3; sin embargo, los otros 6 elementos que faltan, y a los que les ocurre algo parecido a lo que les ocurre a los 3 elementos que se acaban de citar, aunque en los sub-niveles de los niveles 4 y 5, se combinan de las formas más imprevisibles, perdiendo desde 1 hasta 8 electrones (o sea, toda la gama posible de electrones a perder) y en cuantías distintas de unos a otros; son:

**rutenio, Ru  
rodio, Rh  
paladio, Pd  
osmio, Os  
iridio, Ir y  
platino, Pt**

## **ACLARACIONES SOBRE LAS FÓRMULAS QUÍMICAS**

Se considera interesante explicar el motivo de introducir números en las fórmulas de los compuestos químicos; se citan ejemplos:

La molécula del agua está formada por 2 átomos de hidrógeno y por 1 átomo de oxígeno, luego su fórmula podría ser HHO, pero es más sencillo expresar los 2 átomos de hidrógeno colocando un 2 detrás del símbolo H a modo de subíndice, así H<sub>2</sub>O.

La molécula del metano está formada por 1 átomo de carbono y por 4 átomos de hidrógeno, luego su fórmula podría ser CHHHH, pero es más sencillo expresarla así CH<sub>4</sub>.

La molécula del ácido sulfúrico está formada por 2 átomos de hidrógeno, 1 átomo de azufre y 4 átomos de oxígeno, luego su fórmula podría ser HHSOOOO y, ¿no es más fácil que esta última fórmula esta otra fórmula H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>?

Cuanto más átomos tenga el compuesto mayor es la simplificación que se consigue empleando números como subíndices, para indicar los números de los átomos de la molécula.

## LA REACCIÓN QUÍMICA

En primer lugar vamos a distinguir lo que son los elementos de lo que son los compuestos.

Los elementos son los componentes de la tabla periódica, por ejemplo el hidrógeno, el litio, el sodio, el potasio, el rubidio, etc...

De la tabla periódica, solamente los gases nobles (helio, neón, argón, kriptón, xenón y radón), como ya se expuso, no reaccionan con otros elementos, que es lo mismo que decir que no se unen a otros elementos.

Los compuestos químicos son las **sustancias formadas por dos, o más, elementos químicos distintos**.

Si 2 átomos de hidrógeno reaccionan así:



lo que se ha producido **no** es un compuesto; lo que se ha producido es un elemento, porque los elementos reaccionantes son iguales, **no son distintos**.

Sin embargo, si la reacción es esta otra:

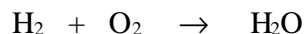


entonces sí hemos producido un compuesto, ya que los elementos reaccionantes **son distintos**.

Las dos reacciones anteriores son dos reacciones químicas; a los elementos que están a la izquierda de las flechas se les denominan **reaccionantes**, y a los que están a la derecha de las flechas (elementos o compuestos) se les denominan **productos**.

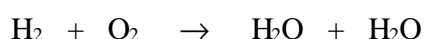
**Se considera conveniente aclarar que lo normal es que los reaccionantes sean compuestos químicos.**

Una reacción química muy simple es:

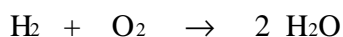


o sea la producción del agua, pero compruébese un detalle importante: entre los reaccionantes hay 2 átomos de oxígeno y en el producto sólo hay 1 átomo de oxígeno; **siempre tienen que existir los mismos átomos a los dos lados del símbolo ® y, cuando esto ocurre, se dice que la reacción está igualada.**

Para que haya 2 átomos de oxígeno en el producto habría que hacer esto:

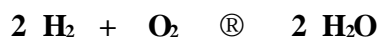


y el hecho de que se produzcan 2 moléculas de agua se expresa así:



pero ahora hay 2 átomos de hidrógeno entre los reaccionantes y en el producto hay 4 átomos de hidrógeno, luego aún no está igualada la reacción.

**La reacción igualada es:**



con los mismos átomos a un lado que al otro de la flecha. Cuéntenlos.

Existe una ley, que se denomina **ley de conservación de las masas**, y también ley de **Lavoisier**, que dice que en toda reacción química la masa de los productos tiene que ser igual a la masa de los reaccionantes.

A las reacciones como la última citada se las suelen denominar **reacciones de síntesis**, porque dos (ó más) elementos se sintetizan (se unen ó se simplifican) en un sólo compuesto.

Otra reacción de síntesis es:



mediante la que los elementos carbono y oxígeno **se sintetizan en el compuesto denominado dióxido de carbono; dióxido quiere decir que tiene dos átomos de oxígeno (porque “di” es igual a dos).**

Otro tipo de reacciones son las **reacciones de descomposición**, mediante las que un compuesto se descompone en dos, o varios, elementos, **o compuestos más simples (compuestos más simples que el compuesto que se descompone)**. Aplicando un tratamiento electrolítico al agua es posible **descomponerla** así:



Calentando el carbonato cálcico se **descompone** de esta manera:



resultando como productos el óxido de calcio y el dióxido de carbono.

Si una solución acuosa de nitrato de plata se mezcla con una solución acuosa de cloruro de sodio ocurre lo que sigue:



en la que, en el nitrato de plata, ha sido sustituida la plata por el elemento sodio y, por ello, a este tipo de reacciones se las llaman **reacciones de sustitución**, aunque también es **una reacción de precipitación, concepto que se aclara más adelante**.

**Ley de Proust ó ley de las proporciones constantes.**- La ley de Proust dice que cuando dos, o más, materias reaccionan **lo hacen siempre según una relación, entre sus pesos, que es constante**. Supóngase, por ejemplo, que reaccionan el oxígeno y el silicio, según esta reacción:



la ley de Proust dice que, en la reacción (1), se cumple siempre la expresión:

$$\frac{\text{peso de oxígeno}}{\text{peso de silicio}} = \text{constante}$$

En efecto, ha de ocurrir así porque, si el peso atómico del silicio es 28 y el peso molecular del oxígeno es 32, el átomo gramo de silicio tiene una masa de 28 gramos y el mol del oxígeno tendrá una masa de 32 gramos (enseguida analizaremos el mol y el átomo gramo) con lo que, de la reacción (1), puede deducirse esta otra relación:



De esta última relación, **que es importantísima**, se puede averiguar la cantidad de oxígeno que reacciona con 1 gramo de silicio, planteando la siguiente regla de tres:

si con 28 g de silicio reaccionan 32 g de oxígeno

con 1 g de silicio reaccionarán x g de oxígeno

de donde:

$$x = \frac{32}{28}$$

o lo que es lo mismo:

$$\frac{\text{peso de oxígeno}}{\text{peso de silicio}} = \frac{32}{28} = \text{constante}$$

En lugar de 1 gramo de silicio, consideremos ahora cualquier peso de silicio, por ejemplo  $p$  gramos; la regla de tres anterior sería esta:

si con 28 gramos de Si reaccionan 32 gramos de  $O_2$

con  $p$  gramos de Si reaccionarán  $x$  gramos de  $O_2$

de donde:

$$x = \frac{32 \cdot p}{28}$$

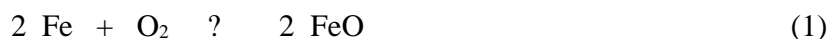
o lo que es lo mismo:

$$\frac{x \text{ gr. de oxígeno}}{p \text{ gr. de silicio}} = \frac{32}{28} = \text{constante}$$

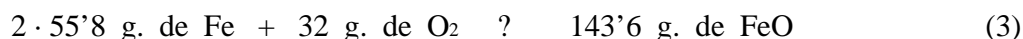
y esta relación es, precisamente, la ley de Proust.

**Ley de Dalton ó ley de las proporciones múltiples ó ley de las relaciones múltiples.-** La ley dice que las cantidades de una sustancia que reaccionan, **con una cantidad fija de otra sustancia, están en una relación que es igual al cociente de dos números enteros y pequeños**; por “pequeños” debe entenderse a los números: 1, 2, 3,...

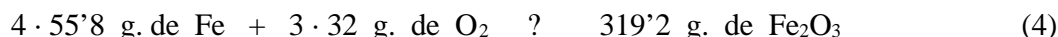
Explicemos la ley exponiendo un ejemplo; el hierro y el oxígeno pueden reaccionar según estas 2 expresiones:



Según la reacción (1), 2 átomos de Fe se unen a 2 átomos O; también, 10 átomos de Fe se unirán a 10 átomos O, y  **$6'023 \cdot 10^{23}$  átomos Fe, que es un átomo-gramo, se unirán a  $6'023 \cdot 10^{23}$  átomos O, que también es un átomo-gramo**; quiere decirse que **la relación entre átomos implica la relación entre átomos-gramo**; si el peso atómico del hierro es 55'8, de la reacción (1) se deduce, entre masas, la siguiente relación:



Aplicando el mismo razonamiento, de la reacción (2) se deduce esta otra relación entre masas:



De estas 2 relaciones entre masas se analizarán sólo los primeros miembros, ya que la ley de Dalton dice ~~las cantidades de uno que reaccionan con una cantidad fija del otro~~, sin tener en

cuenta los productos.

La cantidad de  $O_2$  que reacciona con una cantidad fija de Fe, por ejemplo con 1 g. de Fe, para la expresión (3) se calcula planteando esta regla de tres:

si con  $2 \cdot 55'8$  g. de Fe reaccionan 32 g. de  $O_2$

con 1 g. de Fe reaccionarán  $x_1$  g. de  $O_2$

de donde:

$$x_1 = \frac{32}{2 \cdot 55'8}$$

Planteando la misma regla de tres, pero para la expresión (4), obtenemos:

si con  $4 \cdot 55'8$  g. de Fe reaccionan  $3 \cdot 32$  g. de  $O_2$

con 1 g. de Fe reaccionarán  $x_2$  g. de  $O_2$

de donde:

$$x_2 = \frac{3 \cdot 32}{4 \cdot 55'8}$$

Lo que dice la ley de Dalton es que el cociente entre  $x_1$  y  $x_2$  es igual a una relación entre números enteros y pequeños; realice el alumno el cociente y comprobará lo que sigue

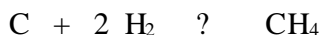
$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{2}{3}$$

y en efecto tiene que ser así porque los pesos atómicos siempre “se van” al realizar el cociente entre  $x_1$  y  $x_2$ , quedando solamente los coeficientes que tienen las fórmulas en las reacciones, que siempre suelen ser números enteros y pequeños.

**Ley de Richter ó ley de las cantidades recíprocas.-** La ley de Richter dice que si una cantidad fija de una sustancia, que denominaremos A, reacciona con cantidades fijas de otras **2 sustancias**, que denominaremos B y C, si estas 2 sustancias B y C pueden reaccionar entre sí, al reaccionar B y C entre sí lo hacen con las mismas cantidades con que reaccionaron con A; también dice la ley de Richter que, **algunas veces**, una de las 2 cantidades, de B ó de C, **tiene que ser multiplicada por un número entero y pequeño** para conseguir el producto de la reacción entre B y C.

Se aclara la ley con un ejemplo; el carbono se combina con el oxígeno y con el hidrógeno según estas 2 expresiones:





siendo los productos, en la primera reacción el anhídrido carbónico y en la segunda reacción el metano.

Según la primera reacción, 1 átomo de carbono reacciona con 1 molécula de oxígeno; también 1 átomo-gramo de carbono reaccionará con 1 mol de oxígeno (ya se dijo que enseguida vamos a explicar lo que es el átomo-gramo y lo que es el mol), es decir, 12 g. de carbono reaccionarán con 32 g. de oxígeno.

Según la segunda reacción, 1 átomo de carbono reacciona con 2 moléculas de hidrógeno; también, 1 átomo-gramo de carbono reaccionará con 2 moles de hidrógeno, es decir que 12 g. de C reaccionarán con 4 g. de H<sub>2</sub>.

Bien, pues la ley de Richter dice que si una cantidad fija de C, por ejemplo 3 g., se combina con unas cantidades fijas de H<sub>2</sub> y de O<sub>2</sub>, si el hidrógeno y el oxígeno reaccionan entre sí, lo hacen en cantidades iguales a las que reaccionaron con el carbono.

Para demostrarlo, deduzcamos las cantidades de O<sub>2</sub> y de H<sub>2</sub> que se combinan con 3 g. de carbono planteando 2 reglas de tres; para el oxígeno esta:

si 12 g. de C reaccionan con 32 g. de O<sub>2</sub>

3 g de C reaccionarán con x g. de O<sub>2</sub>

de donde:

$$x = \frac{3 \cdot 32}{12} = 8 \text{ g. de O}_2$$

y para el hidrógeno esta otra regla de tres (obsérvese que en el caso del H<sub>2</sub> diremos que se combina, **porque realmente el C y el H<sub>2</sub> no reaccionan, sino que se combinan; se encuentran combinados en la Naturaleza formando el gas CH<sub>4</sub>, que es el metano**):

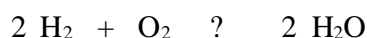
si 12 g. de C se combinan con 4 g. de H<sub>2</sub>

3 g. de C se combinarán con x g. de H<sub>2</sub>

de donde:

$$x = \frac{4 \cdot 3}{12} = 1 \text{ g. de H}_2$$

La ley de Richter dice que, si el hidrógeno y el oxígeno reaccionan entre sí, 8 g. de O<sub>2</sub> tienen que reaccionar exactamente con 1 g. de H<sub>2</sub>; en efecto, el hidrógeno y el oxígeno reaccionan como sigue:



deduciéndose que 4 g. de H<sub>2</sub> reaccionan con 32 g. de O<sub>2</sub>; planteemos esta regla de tres:

si 4 g. de H<sub>2</sub> reaccionan con 32 g. de O<sub>2</sub>

1 g. de H<sub>2</sub> reaccionará con x g. de O<sub>2</sub>

con lo que se obtiene que x es igual 8, que es lo que se quería demostrar.

También dice la ley de Richter que, **algunas veces**, una de las 2 cantidades de H<sub>2</sub> ó de O<sub>2</sub> tiene que ser multiplicada por un número entero y pequeño para conseguir el producto que se desee elaborar. En efecto, si el O<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub> se combinan formando el compuesto H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que es el peróxido de hidrógeno (también llamado agua oxigenada), 2 g. de H<sub>2</sub> se habrán combinado con 32 g. de O<sub>2</sub> o, lo que es lo mismo, 1 g. de H<sub>2</sub> se habrá combinado con 16 g. de O<sub>2</sub>. Fíjense en que la cantidad de O<sub>2</sub> ha tenido que ser multiplicada por el número entero y pequeño 2, para deducir la cantidad de este elemento que se combina con 1 g. de H<sub>2</sub>.

## **ESTADOS FÍSICOS DE LOS REACCIONANTES Y DE LOS PRODUCTOS**

Los reaccionantes pueden encontrarse en uno de los 3 estados físicos normales: sólido, líquido ó gaseoso; pero, también, pueden encontrarse en otro estado físico: disueltos en un líquido que, normalmente, es el agua. Con los productos ocurre lo mismo.

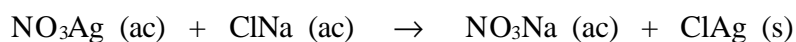
Para expresar que un elemento, o un compuesto, está en el estado sólido se suele indicar, detrás de su fórmula, la letra s, primera letra de la palabra sólido, entre paréntesis, o sea así: (s).

El caso del líquido se expresa así: (l).

El caso del gas así: (g).

Y el caso de la solución acuosa (las dos primeras letras de la palabra acuosa) así: (ac); se denomina solución acuosa al estado físico que resulta cuando un elemento químico, ó un compuesto químico, se disuelve en el agua, por ejemplo azúcar disuelto en el agua.

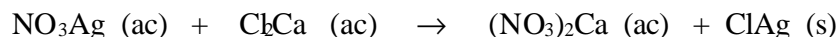
Introduciendo estas indicaciones de los distintos estados físicos en la reacción (1) del capítulo titulado “la reacción química”, se tiene:



porque el cloruro de plata es muy poco soluble en el agua y precipita en el estado sólido; por eso es por lo esta reacción, además de ser de sustitución, también es de precipitación. Fíjense en que la reacción está igualada; cuenten los átomos a un lado y al otro del símbolo  $\rightarrow$  y comprobarán que el número de ellos es el mismo.

Si una solución acuosa de nitrato de plata se mezcla con una solución acuosa de cloruro de calcio resulta:

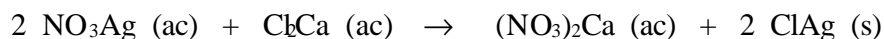




y ahora no está igualada la reacción; lo que ha ocurrido es que el calcio tiene valencia + 2 y el sodio valencia + 1.

El concepto de la valencia se explicará más adelante cuando se estudien los electrones de valencia, pero adelantemos que **valencia es lo "que valen" los elementos con respecto, por ejemplo, al hidrógeno que siempre tiene valencia + 1**; si en el cloruro de hidrógeno  $\text{ClH}$  se sustituye el átomo de hidrógeno por el átomo de sodio y el producto resultante es el  $\text{ClNa}$ , se nos está indicando que el sodio "vale" igual que el hidrógeno, luego su valencia es + 1; si en el cloruro de hidrógeno  $\text{ClH}$  se sustituye el átomo de hidrógeno por el átomo de calcio y el producto resultante es el  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ , se nos está indicando que el calcio "vale por dos átomos de hidrógeno", luego su valencia es + 2; **"vale por dos átomos de hidrógeno" porque 2 átomos de Cl reaccionan con 2 átomos de H, de acuerdo con esta suma:  $\text{HCl} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{Cl}_2$ , y el cloruro del calcio es  $\text{CaCl}_2$ .**

La ecuación anterior igualada es:



en la que hay, a cada lado de la flecha, 2 átomos de plata, 2 átomos de cloro, 1 átomo de calcio y 2 grupos  $\text{NO}_3$  (o sea 2 grupos "nitrato", que se han de contar así, por grupos, como también ocurriría con los grupos sulfatos,  $\text{SO}_4$ , y otros grupos análogos).

## EL MOL

Comencemos definiendo lo que es el **peso atómico** de un elemento. El peso atómico de un elemento es lo que pesa el átomo de ese elemento, tomando al peso del átomo de hidrógeno como la unidad; recuérdese que el hidrógeno es el elemento más ligero, el de menor peso atómico, de todo el sistema periódico. Por ejemplo, el peso atómico del oxígeno es 16 porque un átomo de oxígeno pesa lo mismo que 16 átomos de hidrógeno; el peso atómico del carbono es 12 porque un átomo de carbono pesa lo mismo que 12 átomos de hidrógeno.

Sigamos con el **peso molecular**. Peso molecular de una molécula es la suma de los pesos atómicos de los átomos que conforman la molécula. Por ejemplo, el peso molecular de la molécula del agua (cuya fórmula se sabe que es  $\text{H}_2\text{O}$ ) es 18 porque 18 es la suma de los pesos atómicos de 2 átomos de hidrógeno, de peso atómico 1 cada uno, más el peso atómico de 1 átomo de oxígeno, que es 16.

Otro ejemplo: el peso atómico del silicio es 28; el peso molecular de la molécula  $\text{SiO}_2$ , que es el óxido de silicio, es la suma del peso atómico del silicio más el peso atómico de 2 átomos de oxígeno, es decir  $28 + 16 + 16 = 60$ .

**Átomo-gramo y molécula gramo.** El átomo-gramo de un elemento es el peso atómico de ese elemento expresado en gramos. Por ejemplo, el peso atómico del carbono es 12; el átomo-gramo

del carbono es 12 gramos.

La molécula-gramo de un elemento, o de un compuesto, es el peso molecular de ese elemento, o de ese compuesto, expresado en gramos. Por ejemplo, el peso molecular del elemento H<sub>2</sub> es 2, luego la molécula-gramo del hidrógeno es 2 gramos. Otro ejemplo: el peso molecular del compuesto SiO<sub>2</sub> es 60, luego la molécula-gramo del óxido de silicio es 60 gramos.

### **A la molécula-gramo se la denomina mol.**

El mol es fundamental en la resolución de numerosos problemas químicos; lo comprobaremos enseguida pero, antes, exponemos cuatro conceptos:

1°. Un átomo-gramo de cualquier elemento contiene  $6'023 \cdot 10^{23}$  átomos de ese elemento.

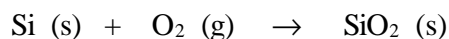
2°. Una molécula-gramo, ó **MOL**, de cualquier sustancia contiene  $6'023 \cdot 10^{23}$  moléculas de esa sustancia.

3°. A la cifra  $6'023 \cdot 10^{23}$  se la denomina **número de Avogadro**.

4°. En el caso de moléculas monoatómicas, que son las que contienen un solo átomo, como ocurre con el carbono cuya molécula es C, o como ocurre con el silicio cuya molécula es Si, a su átomo-gramo también se le denomina **MOL**.

## **PROBLEMAS**

**Ejemplo 1.-** Cuantos gramos de silicio son necesarios para que al reaccionar con el oxígeno se produzcan 100 gramos del óxido de silicio. La reacción es:



comprobándose que 1 mol de Si produce 1 mol de SiO<sub>2</sub> o, lo que es lo mismo, 28 gramos de silicio (que es 1 mol) producen 60 gramos de SiO<sub>2</sub> (que es 1 mol); establezcamos esta regla de tres:

si 28 gramos de silicio producen 60 gramos de óxido de silicio

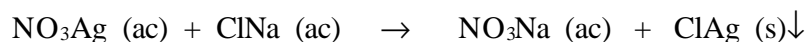
x gramos de silicio producirán 100 gramos de óxido de silicio

de donde se deduce:

$$x = \frac{28 \cdot 100}{60} = 46'6666 \text{ gramos de silicio}$$

(no hace falta decir que el producto  $28 \cdot 100$  se ha expresado separando los dos factores por un punto para no confundirlo con la x que es la incógnita; un producto se puede expresar **separando los factores con una x** (que es el “**signo por**”) y **también separándolos con un punto centrado, siendo correctas las dos formas de expresar al producto**).

**Ejemplo 2.-** Dada la reacción:



deducir cuantos gramos de nitrato de plata son necesarios para precipitar 100 gramos de cloruro de plata; obsérvese que 1 mol del nitrato de plata precipita a 1 mol del cloruro de plata; aclaración: como el cloruro de plata tiene, a continuación de su fórmula, el símbolo (s) se nos está indicando que es un sólido y que, por ser sólido, se va al fondo de la vasija que contiene a la solución; a este fenómeno se le denomina **precipitación, y a la reacción se le llama reacción de precipitación**; no obstante, y para que el concepto de la precipitación esté mejor expresado, se ha colocado, junto al símbolo (s), una flecha hacia abajo.

El peso molecular del nitrato de plata es: 14 (por el nitrógeno) + 3 · 16 (por los 3 átomos de oxígeno) + 108 (por la plata) = 170 ; luego 170 gramos del nitrato contienen 1 mol del nitrato, que son  $6'023 \cdot 10^{23}$  moléculas de nitrato de plata.

El peso molecular del cloruro de plata es: 35'5 (por el cloro) + 108 (por la plata) = 143'5; luego 143'5 gramos del cloruro de plata contienen 1 mol de este cloruro, que son  $6'023 \cdot 10^{23}$  moléculas de cloruro de plata.

Seguidamente establezcamos una regla de tres (**se utilizarán mucho en este texto las reglas de tres porque evitan las equivocaciones**):

si 170 gramos del nitrato precipitan 143'5 gramos del cloruro

x gramos del nitrato precipitarán 100 gramos del cloruro

de donde:

$$x = \frac{170 \cdot 100}{143'5} = 118'467 \text{ gramos de nitrato de plata.}$$

## PRINCIPIO DE AVOGADRO

El principio de Avogadro dice que *volúmenes iguales de gases cualesquiera, siempre que estén en las mismas condiciones de presión y de temperatura, tienen el mismo número de moléculas*. Expuesto de otra forma: **dos gases que tengan el mismo número de moléculas, si sus temperaturas y sus presiones son iguales, ocupan el mismo volumen**.

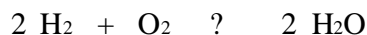
Quiere decirse que, en 1 litro de hidrógeno, a la temperatura de 0° C y a la presión de 1 atmósfera, hay el mismo número de moléculas que las que existen en 1 litro de oxígeno, también a la temperatura de 0° C y a la presión de 1 atmósfera. Si la temperatura, o la presión, variaran, el número de moléculas que hay en 1 litro también variaría.

Un mol de cualquier gas, como el H<sub>2</sub> ó el O<sub>2</sub>, contiene un número fijo de moléculas, siempre el

mismo número de moléculas, y este número es  $6'023 \cdot 10^{23}$  moléculas; si la temperatura es fija y de  $0^\circ \text{C}$ , y también si la presión es fija y de 1 atmósfera, según el principio de Avogadro, **el volumen de 1 mol de cualquier gas también es fijo; este volumen, a  $0^\circ \text{C}$  y a 1 atmósfera de presión, es igual a 22'4 litros.**

**Ley de las proporciones de volúmenes constantes.-** Esta ley se cumple sólo para los gases, y es una consecuencia del principio de Avogadro. La ley dice que, en las reacciones en las que intervienen sólo gases, **los gases reaccionan de tal manera que la relación, entre sus volúmenes, es igual a una fracción de números enteros y pequeños, siempre que las temperaturas y las presiones de los gases reaccionantes sean iguales.**

Se aclara la ley mediante un ejemplo; supóngase que, **a una determinada temperatura y a una determinada presión**, tenemos un volumen  $V$  del gas  $\text{O}_2$ ; también supóngase que **a la misma temperatura anterior y a la misma presión anterior, tenemos un volumen doble,  $2 \cdot V$ , del gas  $\text{H}_2$** ; como el volumen del gas  $\text{H}_2$  es doble que el volumen del gas  $\text{O}_2$ , según el principio de Avogadro, el volumen  $2 \cdot V$  contiene un número de moléculas de  $\text{H}_2$  que es igual al doble del número de moléculas de  $\text{O}_2$  que contiene su volumen  $V$ . Hagamos reaccionar los 2 gases; la reacción es esta:



Quiere decirse que, por cada molécula de oxígeno que reacciona, al mismo tiempo reaccionan 2 moléculas de  $\text{H}_2$ ; por tanto el volumen  $V$  del  $\text{O}_2$  reacciona totalmente con el volumen  $2 \cdot V$  del  $\text{H}_2$ , y la relación entre los 2 volúmenes es:

$$\frac{2 \cdot V}{V} = \frac{2}{1}$$

resultando una fracción de números enteros y pequeños, como dice la ley de las proporciones de volúmenes constantes.

**Ley de Dulong y Petit.-** Recuérdese que el calor específico de un cuerpo es la cantidad de calor necesaria para elevar, en un grado centígrado, la temperatura de **un gramo** del cuerpo.

La ley de Dulong y Petit dice que si se multiplica el calor específico de **un elemento (NO de un compuesto) sólido** por su peso atómico, resulta una cifra próxima a 6'3.

## LEYES DE LOS GASES

Se sabe que un cuerpo se encuentra en el estado gaseoso cuando, sea cual sea su masa, ocupa la totalidad del volumen del recipiente que lo contiene. Más adelante se analizan conceptos importantes de los gases; ahora nos limitaremos a estudiar las leyes de los gases.

Las leyes de los gases fueron deducidas, experimentalmente, por los científicos Boyle-Mariotte, Charles y Gay-Lussac. Boyle-Mariotte dedujo la denominada **ley de Boyle-Mariotte**, que dice

que, a **temperatura constante**, si varían las presiones y los volúmenes **de una misma masa de un gas**, el producto de la presión por el volumen siempre es constante; o sea que, cuando la temperatura  $T$  es fija, si **una misma masa de un gas** a la presión  $P_1$  tiene un volumen  $V_1$ , a la presión  $P_2$  otro volumen distinto  $V_2$ , a la presión  $P_3$  otro volumen distinto  $V_3$ , etc....., se cumple esta relación:

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 = P_3 \cdot V_3 = \text{constante} \quad (1)$$

Charles y Gay-Lussac dedujeron la denominada **ley de Charles y de Gay-Lussac**, que dice que, si el volumen **de una misma masa de un gas** a  $0^\circ \text{C}$  es  $V_0$ , y aumentamos la temperatura, de esta masa del gas, hasta el valor de  $t^\circ \text{C}$ , **permaneciendo la presión constante**, el volumen del gas aumenta de acuerdo con esta relación:

$$V = V_0 \cdot (1 + a \cdot t) \quad (2)$$

en la que  $a$  es una constante que, experimentalmente, se ha comprobado que vale

$$\frac{1}{273}$$

A partir de **una misma masa de un gas**, cuyo volumen a  $0^\circ \text{C}$  es  $V_0$ , y **permaneciendo la presión constante**, expongamos la ecuación (2) para 2 temperaturas distintas  $t_1$  y  $t_2$ :

$$V_1 = V_0 \cdot (1 + a \cdot t_1)$$

$$V_2 = V_0 \cdot (1 + a \cdot t_2)$$

Dividamos estas dos últimas igualdades:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{1 + a \cdot t_1}{1 + a \cdot t_2} \quad (3)$$

porque la  $V_0$  del numerador “se va” con la  $V_0$  del denominador; y como  $a$  vale  $\frac{1}{273}$ , la expresión (3) se puede poner así:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{1 + \frac{t_1}{273}}{1 + \frac{t_2}{273}} = \frac{\frac{273 + t_1}{273}}{\frac{273 + t_2}{273}} = \frac{273 + t_1}{273 + t_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (4)$$

designando por  $T_1$  y por  $T_2$  a las temperaturas absolutas que, como se sabe, son iguales a la suma de 273 más las temperaturas centígradas.

Volvamos a exponer las expresiones (1) y (4); a temperatura constante se cumple esta igualdad:

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 = P_3 \cdot V_3 = \text{constante} \quad (1)$$

y a presión constante se cumple esta otra igualdad:

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

o lo que es lo mismo:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \frac{V_3}{T_3} = \text{constante} \quad (4)$$

Fíjense en que las igualdades (1) y (4) pueden resumirse en una sola expresión, que es la que sigue:

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2} = \frac{P_3 \cdot V_3}{T_3} = \text{constante} \quad (5)$$

porque si  $P$  es constante, es decir  $P_1 = P_2 = P_3$ , la igualdad (5) se convierte en la igualdad (4), y si  $T$  es constante, es decir  $T_1 = T_2 = T_3$ , la igualdad (5) se convierte en la igualdad (1).

No olviden que la expresión (5) sólo se cumple **cuando la cantidad, o masa, del gas es fija**; caso de que la masa del gas **sea la de 1 mol**, la expresión (5) adquiere esta forma:

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2} = \frac{P_3 \cdot V_3}{T_3} = R \quad (6)$$

siendo **R la denominada constante de los gases**; **la constante R es de una importancia extraordinaria**, y vamos a calcular su valor aplicando la fórmula (6) a 1 mol de un gas en las condiciones normales; en las condiciones que se denominan normales el valor de  $P$  es de 1 atmósfera y la temperatura es de  $0^\circ \text{C}$ , es decir 273 K; además, el volumen del mol, en condiciones normales, es de 22'4 litros (recuérdese que 1 mol lo componen  $6'023 \cdot 10^{23}$  moléculas); sustituyendo estas cifras en la fórmula (6), se obtiene:

$$R = \frac{1 \text{ atmósfera} \cdot 22'4 \text{ litros}}{273 \text{ K}} = 0'08205 \frac{\text{atmósfera} \cdot \text{litro}}{\text{K}}$$

El valor real de  $R$  es 0'08206, porque el volumen que ocupa 1 mol, en las condiciones normales, es ligeramente superior a 22'4 litros.

Aplicemos, seguidamente, la expresión (6) a **2 moles** y también en las condiciones normales; se obtiene lo siguiente:

$$\frac{1 \text{ atmósfera} \cdot 2 \cdot 22'4 \text{ litros}}{273} = 2 \cdot R$$

Quiere decirse que, para 2 moles, la expresión (6) se convierte en esta otra expresión:

$$\frac{P \cdot V}{T} = 2 \cdot R$$

Si se realiza el mismo **cálculo para 3 moles**, la expresión (6) adquiere esta otra forma:

$$\frac{P \cdot V}{T} = 3 \cdot R$$

y para **0'5 moles** esta otra forma:

$$\frac{P \cdot V}{T} = 0'5 \cdot R$$

**luego, para n moles (cualquier número n de moles), la expresión (6) es:**

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

o lo que es lo mismo:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (7)$$

**La igualdad (7) es conocida como la ley general del gas ideal, o la ley general de los gases ideales**, y es fundamental en todos los experimentos, problemas, etc..., que se efectúen entre gases, *aunque sólo se cumpla exactamente para el gas ideal*.

Aclaremos que se denomina gas ideal, y también gas perfecto, a un gas que no existe; los gases que existen en la Naturaleza se denominan gases reales; aunque el concepto de lo que es un gas ideal es más complejo, digamos de él, solamente, que es un **gas cuyas moléculas tienen un volumen igual a cero**; los gases reales más parecidos al gas ideal son los que tienen las moléculas más pequeñas y, por eso, son los que cumplen con mayor exactitud la igualdad (7); el átomo del hidrógeno es el ejemplo del gas real más parecido al gas ideal, por ser el de menor volumen de todo el sistema periódico, pero **no** la molécula H<sub>2</sub> porque el helio, He, que también tiene 2 protones igual que la molécula H<sub>2</sub>, tiene un volumen más pequeño que la molécula H<sub>2</sub> por una razón muy simple: los 2 protones de la molécula del helio están **en un núcleo** y los 2 protones de la molécula H<sub>2</sub> están **en dos núcleos**.

Obsérvese que si se despeja R de la igualdad (7), se obtiene:

$$R = \frac{P \cdot V}{n \cdot T} = 0'08206 \frac{\text{atmósfera} \cdot \text{litro}}{\text{moles} \cdot \text{K}}$$

es decir, que las unidades de R son las que se acaban de indicar, y no las expuestas antes; antes, cuando se calculó el valor de R, se partió de 1 mol, y el mol no se incluyó entre las unidades porque pudiera ser que, para algunos alumnos, no fuera fácil comprender en qué parte de la

expresión tenía que colocarse.

### MÁS PROBLEMAS

**Ejemplo 3.-** Se hacen reaccionar 30 g. de silicio con 50 g. de oxígeno. Calcular la cantidad de los productos existentes después de la reacción, sabiendo que la reacción es esta:



de la que ya sabemos que 28 g. del Si reaccionan con 32 g. del O<sub>2</sub> para producir 60 g. de SiO<sub>2</sub>.

**Como el enunciado del problema dice que reaccionan 30 g de Si, averigüemos qué cantidad de oxígeno se necesita para que estos 30 g. de Si reaccionen totalmente; para ello planteemos la regla de tres que sigue (se están empleando mucho las reglas de tres porque evitan las equivocaciones):**

si 28 g. de Si reaccionan con 32 g. de O<sub>2</sub>

30 g. de Si reaccionarán con x g. de O<sub>2</sub>

de donde resulta que  $x = 34'286$  g. de O<sub>2</sub>; y estos gramos de O<sub>2</sub> al unirse a los 30 gramos de silicio, formarán:

$$34'286 + 30 = 64'286 \text{ gramos de SiO}_2$$

El enunciado del problema pide la cantidad de los cuerpos existentes después de la reacción; es evidente que uno de los cuerpos son los 64'286 g. de SiO<sub>2</sub> que acaban de deducirse, pero fíjense en que de los 50 g. de O<sub>2</sub> iniciales sólo reaccionan 34'286 g.; quiere decirse que, después de producirse la reacción, existe oxígeno que no ha reaccionado, y la cantidad de este oxígeno será la diferencia entre el oxígeno inicial y el oxígeno que ha reaccionado.

El sistema, por consiguiente, después de efectuarse la reacción, está formado por estos 2 cuerpos:

$$\begin{array}{l} 64'286 \text{ g. de SiO}_2 \text{ y} \\ 50 - 34'286 = 15'714 \text{ g. de O}_2 \end{array}$$

**Ejemplo 4.- Problema a resolver por el alumno.** Se hacen reaccionar 50 g. de Si con 50 g. de O<sub>2</sub>. Determinar los cuerpos existentes después de efectuarse la reacción, que es la reacción ya conocida:



Solución: 93'75 g. de SiO<sub>2</sub> y 6'25 g. de O<sub>2</sub>.

**Ejemplo 5.-** Un gas está contenido en un recipiente cerrado a la temperatura de  $-20^\circ \text{C}$  y a la presión de 75 cm. de columna de mercurio. Si el gas se calienta a  $30^\circ \text{C}$ , calcular la nueva presión



en atmósferas. Supóngase que el recipiente no se dilata por el aumento de la temperatura.

Del enunciado del problema se deduce que el volumen es constante, o sea que la expresión:

$$\frac{P \cdot V}{T} = \frac{P_1 \cdot V_1}{T_1}$$

queda reducida a esta otra:

$$\frac{P}{T} = \frac{P_1}{T_1} \quad (1)$$

Las presiones  $P$  y  $P_1$  pueden expresarse en cm. de columna de mercurio, en mm. de columna de mercurio, en atmósferas, es decir en las unidades que se quieran, **pero siempre las dos presiones en las mismas unidades**; por consiguiente, si  $P$  se mide en cm. de mercurio,  $P_1$  también se medirá en cm. de mercurio (compruébese que, para simplificar las frases, se dice en cm. de mercurio en lugar de decir en cm. de columna de mercurio).

Sean  $P$  y  $T$  las condiciones del gas frío; sus valores serán:

$$P = 75 \text{ cm} \quad ; \quad T = 273 - 20 = 253 \text{ K}$$

$P_1$  y  $T_1$  serán las condiciones del gas caliente; el valor de  $T_1$  es:

$$T_1 = 273 + 30 = 303 \text{ K}$$

Sustituyamos cifras en la igualdad (1):

$$\frac{75}{253} = \frac{P_1}{303}$$

de donde:

$$P_1 = 89.82 \text{ cm. de mercurio}$$

El ejemplo pide la presión en atmósferas; planteemos esta regla de tres:

si 76 cm. de mercurio equivalen a 1 atmósfera

89.82 cm. de mercurio equivaldrán a  $x$  atmósferas

de donde:

$$x = 1.1818 \text{ atmósferas}$$

**Ejemplo 6.-** Un tanque (depósito) se prueba a la presión de 20 atmósferas. Se llena de aire a  $0^\circ \text{ C}$  y a 10 atmósferas. Posteriormente, se calienta el tanque a  $200^\circ \text{ C}$ . Deducir si puede asegurarse que el tanque resistirá la nueva presión.

El enunciado del problema dice que el tanque se prueba a la presión de 20 atmósferas; esto

quiere decir que el tanque, por haber sido probado a 20 atmósferas, resiste (no revienta) la presión de 20 atmósferas.

También indica el enunciado que “el tanque se calienta”; la expresión no es correcta; debe de decir que se calienta el tanque y también que se calienta el gas que hay en su interior; de todas formas, aunque la expresión no sea correcta, se entiende con facilidad que el gas también tiene que ser calentado.

Por último, el enunciado del problema no indica que el volumen del tanque aumente, con motivo del aumento de la temperatura; esto da a entender que el volumen permanece constante.

Como el volumen es constante, el problema es análogo al anterior; quiere decirse que las condiciones del gas cumplirán con la expresión:

$$\frac{P}{T} = \frac{P_1}{T_1}$$

Si  $P$  y  $T$  son las condiciones del gas frío, y  $P_1$  y  $T_1$  son las condiciones del gas caliente, sustituyendo cifras en la ecuación anterior, se tiene:

$$\frac{10}{273 + 0} = \frac{P_1}{273 + 200}$$

de donde:

$$P_1 = 17'32 \text{ atmósferas}$$

Dado que el tanque ha sido probado a 20 atmósferas, puede asegurarse que resistirá la presión de 17'32 atmósferas.

**Ejemplo 7.-** En un recipiente de 1 litro hay 5 g. de un gas. Calcular el peso molecular del gas sabiendo que la temperatura es de 0° C y que la presión es la atmosférica.

Llamemos  $x$  al peso molecular que pide el enunciado del problema;  $x$  g. del gas formarán 1 mol del gas. Deduzcamos los moles que hay en 5 g. del gas, planteando esta regla de tres:

si  $x$  g. forman 1 amol

5 g. formarán  $n$  moles

de donde:

$$n = \frac{5}{x} \text{ moles}$$

Puede observarse que son conocidos todos los términos que conforman la ley general del gas ideal, excepto  $n$ , que es el número de moles y que vale  $\frac{5}{x}$ ; en efecto,  $P$  vale 1,  $V$  también vale

1 y T vale 273 K, ya que los grados centígrados tienen que ser pasados a grados

**Kelvin;** sustituyendo las cifras conocidas en la fórmula del gas ideal:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

se tiene:

$$1 \cdot l = \frac{5}{x} \cdot 0'082 \cdot 273$$

de donde:

$$x = 111'93$$

Un mol del gas tendrá una masa de 111'93 g., y el peso molecular del gas es 111'93.

**Ejemplo 8.- Problema a resolver por el alumno.** En un recipiente de 1 litro hay 3 g. de un gas, a 20° C y a la presión de 600 mm. de columna de mercurio. Calcular el peso molecular del gas.

Ayuda: 760 mm. de columna de mercurio es igual a 1 atmósfera.

Solución: peso molecular del gas igual a 91'296.

**Ejemplo 9.-** El peso molecular de un gas es 50. Calcular su densidad relativa respecto al aire seco, suponiendo que el aire seco tenga esta composición centesimal:

75'6 % de nitrógeno  
23'1 % de oxígeno y  
1'3 % de argón

La densidad relativa de un cuerpo respecto a "otro" es la densidad del cuerpo cuando la del "otro" se hace igual a la unidad; por ejemplo, sea un cuerpo A de densidad  $d_A = 5$ , y un cuerpo B de densidad  $d_B = 2$ ; esto quiere decir que 1 cm<sup>3</sup> del cuerpo A tiene una masa de 5 g., y que 1 cm<sup>3</sup> del cuerpo B tiene una masa de 2 g.; para hallar la densidad relativa de A respecto a B, ha de suponerse que la densidad de B es la unidad, es decir como si 1 cm<sup>3</sup> de B tuviera una masa igual a 1 · m, siendo m una masa imaginaria; en este caso, 1 cm<sup>3</sup> de A tendría una masa, en cantidades m, que se deduce de esta regla de tres:

si 2 g. son equivalentes a 1 · m

5 g. serán equivalentes a x · m

de donde:

$$x \cdot m = \frac{5}{2} \cdot m$$

o lo que es lo mismo:

$$x = \frac{5}{2}$$

y esta es la densidad de A cuando la densidad de B se hace igual a 1; obsérvese que la densidad relativa de A respecto a B se obtiene efectuando el siguiente cociente:

$$\frac{d_A}{d_B}$$

Del mismo modo, si se desea hallar la densidad relativa de B respecto a A, tendría que realizarse este otro cociente:

$$\frac{d_B}{d_A}$$

Calculemos, a continuación, el peso molecular del aire seco. El peso molecular del gas  $N_2$  es 28, el del gas  $O_2$  es 32 y el del argón (de símbolo A) es 40; con las proporciones indicadas en el enunciado del problema, el peso molecular del aire seco, al que llamaremos **pm del aire**, será:

$$\text{pm del aire} = \frac{75'6}{100} \cdot 28 + \frac{23'1}{100} \cdot 32 + \frac{1'3}{100} \cdot 40 = 29'08$$

Téngase en cuenta que 1 mol del gas que cita el enunciado del problema lo conforman 50 g. del gas, y que 1 “mol” del aire seco se consigue con 29'08 g. de aire; como la temperatura y la presión son constantes (**porque el enunciado del problema no las nombra**), los 2 moles ocupan el mismo volumen, de acuerdo con el principio de Avogadro. Sea V el volumen que ocupa cada gas; las densidades, de cada gas, serán:

$$d_{\text{gas}} = \frac{50}{V} \quad ; \quad d_{\text{aire}} = \frac{29'08}{V} \quad (1)$$

Las densidades (1), para diferenciarlas de las densidades relativas, se suelen denominar **densidades absolutas**.

Calculemos, finalmente, la densidad relativa del gas respecto al aire; será esta:

$$\text{densidad relativa} = \frac{\frac{50}{V}}{\frac{29'08}{V}} = \frac{50}{29'08} = 1'72$$

El resultado obtenido quiere decir que el gas pesa 1'72 veces más que el aire; si 1 litro de aire pesa, por ejemplo, 1'4 g., 1 litro del gas pesará, **en las mismas condiciones de presión y de temperatura**,  $1'72 \cdot 1'4 = 2'408$  g.

**Ejemplo 10.-** El peso molecular de un gas es igual a 50. Hallar su densidad a 1 atmósfera y a

200° C.

Se sabe que 1 mol, de cualquier gas, a 0° C y a 1 atmósfera de presión, ocupa un volumen de 22'4 litros; para resolver el problema hay que averiguar el volumen que ocupa 1 mol en las condiciones de presión y de temperatura que cita el enunciado.

Apliquemos la ley general del gas ideal a las 2 condiciones, designando por P, V y T a las condiciones normales y por P', V' y T' a las condiciones del enunciado del problema; las 2 expresiones de la ley general serán:

$$\begin{aligned} P \cdot V &= n \cdot R \cdot T \\ P' \cdot V' &= n \cdot R \cdot T' \end{aligned}$$

Despejando el término  $n \cdot R$ , en estas 2 últimas expresiones, e igualando sus valores, se consigue una fórmula muy conocida:

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

y esta fórmula, como en el ejemplo que se está resolviendo se verifica que  $P = P' = 1$  atmósfera, se convierte en esta otra fórmula:

$$\frac{V}{T} = \frac{V'}{T'} \quad (1)$$

Si, seguidamente, sustituimos en la fórmula (1) los valores indicados antes, se tiene:

$$\frac{22'4}{273} = \frac{V'}{473}$$

de donde:

$$V' = 38'8 \text{ litros} = 38.800 \text{ cm}^3$$

Sabiendo el volumen que ocupa el mol a 200° C, la densidad se obtiene dividiendo la masa (50 g.) del mol por su volumen; es decir, así:

$$d = \frac{50}{38.800} = 1'288 \cdot 10^{-3} \text{ g.} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Las densidades de los gases, para evitar que sus cifras sean muy pequeñas, suelen expresarse en  $\text{g.} \cdot \text{litro}^{-1}$ ; para el gas del problema, la densidad en  $\text{g.} \cdot \text{litro}^{-1}$  sería esta:

$$d = \frac{50 \text{ g.}}{38'8 \text{ litros}} = 1'288 \text{ g.} \cdot \text{litro}^{-1}$$

**Ejemplo 11.- Problema a resolver por el alumno.** La densidad de un gas es  $0'75 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , cuando su temperatura es de  $20^\circ \text{ C}$  y su presión es de  $800 \text{ mm}$ . de columna de mercurio. Calcular el peso molecular del gas.

Ayuda: hay que averiguar el volumen que ocupan esos  $0'75 \cdot 10^{-3}$  gramos del gas, si se “pasan” a las condiciones normales de presión y de temperatura.

Resultado: peso molecular del gas =  $17'125$ .

**Ejemplo 12.- Problema a resolver por el alumno.** A la temperatura de  $0^\circ \text{ C}$  y a la presión de  $1 \text{ atmósfera}$ , la densidad de un gas es igual a  $2 \text{ gramos} \cdot \text{litro}^{-1}$ . Calcular su peso molecular.

Resultado: peso molecular del gas =  $44'8$ .

**Ejemplo 13.- Problema a resolver por el alumno.** A la temperatura de  $20^\circ \text{ C}$  y a la presión de  $0'5 \text{ atmósferas}$ , la densidad de un gas es  $1'2 \text{ gramos} \cdot \text{litro}^{-1}$ . Calcular su peso molecular.

Resultado: peso molecular del gas =  $57'7$ .

**Ejemplo 14.-** Calcular la densidad del oxígeno a  $20^\circ \text{ C}$  y a  $0'5 \text{ atmósferas}$  de presión; calcular también la densidad relativa del oxígeno respecto al nitrógeno.

La densidad del oxígeno en condiciones normales es muy fácil de calcular: dividiendo la masa de  $1 \text{ mol}$  (que son  $32 \text{ g}$ .) por el volumen del mol, que es igual a  $22'4 \text{ litros}$ , pero el problema pide la densidad del oxígeno a  $20^\circ \text{ C}$  y a  $0'5 \text{ atmósferas}$  y, para deducirla, necesitaremos saber el volumen que ocupa  $1 \text{ mol}$  del oxígeno en estas últimas condiciones; se consigue aplicando la expresión:

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

siendo  $P$  y  $T$  las condiciones normales y  $P'$  y  $T'$  las condiciones del ejercicio; si a  $V$  se le da el valor de  $22'4 \text{ litros}$ , el valor que se obtenga para  $V'$  es el volumen que estamos buscando; sustituyamos cifras en la anterior expresión:

$$\frac{1 \cdot 22'4}{273} = \frac{0'5 \cdot V'}{273 + 20}$$

de donde resulta  $V' = 48'08 \text{ litros}$

y si este es el volumen que ocupa  $1 \text{ mol}$  y la masa del mol es de  $32 \text{ gramos}$ , ya tenemos la densidad:

$$d = \frac{32}{48'08} = 0'665 \text{ gramos} \cdot \text{litro}^{-1}$$

También pide el problema la densidad relativa del oxígeno con respecto al nitrógeno, que

sabemos que se consigue dividiendo sus pesos moleculares. Vamos a recordarlo y a ampliarlo. **La densidad relativa de un cuerpo respecto a otro cuerpo se consigue dividiendo la densidad absoluta del primero por la de nsidad absoluta del segundo.**

En el caso de 2 gases que se encuentren en las condiciones normales, como son el oxígeno y el nitrógeno que cita el problema, como el volumen del mol en los 2 gases es de 22'4 litros, las densidades absolutas de los 2 gases son:

$$d_{O_2} = \frac{\text{peso molecular del } O_2}{22'4} = \frac{32}{22'4} = 1'4288 \text{ gramos} \cdot \text{litro}^{-1}$$

$$d_{N_2} = \frac{28}{22'4} = 1'25 \text{ gramos} \cdot \text{litro}^{-1}$$

y al dividir una densidad por la otra, como los dos “22'4” “se van”, resulta que la densidad relativa es:

$$d_{O_2-N_2} = \frac{32}{28} = 1'143$$

sin unidades; **las densidades relativas carecen de unidades** porque, al efectuar el cociente, las unidades de una densidad “se van” con las unidades de la otra densidad.

Pero hay más todavía, porque si las condiciones no son las normales, como es el caso de los 20° C y las 0'5 atmósferas que cita el enunciado del problema, si el volumen molar del oxígeno es de 48'08 litros, también el volumen molar del nitrógeno es de 48'08 litros, y las densidades de los 2 gases en estas condiciones **no** normales son:

$$d_{O_2} = \frac{32}{48'08} \quad ; \quad d_{N_2} = \frac{28}{48'08}$$

y como al efectuar el cociente “se van” los volúmenes resulta que la densidad relativa sigue siendo igual a 1'143 ; quiere decirse que **las densidades relativas entre gases (ojo, sólo entre gases) se obtienen dividiendo sus pesos moleculares y, además, son independientes de las presiones y de las temperaturas, siempre que las presiones y que las temperaturas sean las mismas para los 2 gases.**

**Ejemplo 15.-** Un óxido del nitrógeno tiene el 36'35 % de oxígeno; calcular la fórmula del óxido.

El 36'35 % de la masa del óxido es oxígeno; como el óxido sólo está formado por N<sub>2</sub> y por O<sub>2</sub>, el resto de la masa, es decir el (100 - 36'35) % = 63'65 %, será nitrógeno.

Suponiendo que la molécula esté integrada por x átomos de nitrógeno y por y átomos de oxígeno, su fórmula es:



Dado que los pesos atómicos del nitrógeno y del oxígeno son, respectivamente, 14 y 16, el peso molecular del óxido será:

$$14 \cdot x + 16 \cdot y$$

El tanto por ciento, en masa, que en el óxido de nitrógeno hay de cada uno de sus 2 componentes, se deduce planteando reglas de tres; hagámoslo:

**Para el oxígeno:**

si en  $(14 \cdot x + 16 \cdot y)$  g. del óxido hay  $16 \cdot y$  g. de  $O_2$

en 100 g. del óxido hay **a** g. de  $O_2$

de donde:

$$a = \% \text{ de } O_2 = \frac{100 \cdot 16 \cdot y}{14 \cdot x + 16 \cdot y} \quad (1)$$

**Para el nitrógeno:**

si en  $(14 \cdot x + 16 \cdot y)$  g. del óxido hay  $14 \cdot x$  g. de  $N_2$

en 100 g. del óxido hay **b** g. de  $N_2$

de donde:

$$b = \% \text{ de } N_2 = \frac{100 \cdot 14 \cdot x}{14 \cdot x + 16 \cdot y} \quad (2)$$

Los tantos por ciento (1) y (2) se pueden igualar a los que cita el enunciado del problema, con lo que se obtendría un sistema de 2 ecuaciones con 2 incógnitas y, resolviendo el sistema de ecuaciones, se calcularían los valores de  $x$  y de  $y$ ; este sería el método normal de resolver el problema pero, en nuestro caso, como se sabe que  $x$  e  $y$  son 2 números enteros y pequeños, vamos a adoptar una vía de solución más rápida que consiste en dividir las 2 expresiones (1) y (2) e igualar, la división, al cociente de 36'35 % y 63'65 %; hagámoslo:

$$\frac{\frac{100 \cdot 16 \cdot y}{14 \cdot x + 16 \cdot y}}{\frac{100 \cdot 14 \cdot x}{14 \cdot x + 16 \cdot y}} = \frac{36'35}{63'65}$$

o lo que es lo mismo:

$$\frac{16 \cdot y}{14 \cdot x} = 0'571 \quad (3)$$

Seguidamente se darán valores a  $x$  y a  $y$ , empezando por el 1, después el 2, después el 3,..., hasta conseguir que el cociente  $\frac{16 \cdot y}{14 \cdot x}$  se iguale a 0'571 ; empecemos a dar valores:



$x = 1$  ;  $y = 1$ :

$$\frac{16 \cdot 1}{14 \cdot 1} = 1'142$$

como el cociente no es igual a 0'571, no se ha resuelto el problema; continuemos con  $x = 2$  ;  $y = 1$ :

$$\frac{16 \cdot 1}{14 \cdot 2} = 0'571$$

se ha resuelto el problema; la fórmula del óxido es  $N_2O$ .

La fórmula deducida es la más simple de todas las que cumplen con los datos del enunciado del problema; también cumplen con estos datos las fórmulas que sean múltiplos de la obtenida, como  $N_4O_2$ ,  $N_6O_3$ ,...; en efecto, si  $x$  es igual a 4 e  $y$  es igual a 2, el cociente (3) vale:

$$\frac{16 \cdot 2}{14 \cdot 4} = 0'571$$

La fórmula más simple puede no ser, en muchos casos, la fórmula real; **a la fórmula más simple se la conoce por el nombre de fórmula empírica**, para distinguirla de la fórmula real.

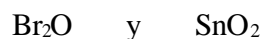
**Ejemplo 16.- Problema a resolver por el alumno.** Un óxido de bromo contiene el 9'1 % de oxígeno; calcular la fórmula empírica del óxido sabiendo que el peso atómico del bromo es 79'9.

Resultado:  $Br_2O$ .

**Ejemplo 17.- Problema a resolver por el alumno.** Un óxido de estaño contiene el 78'76 % de estaño; calcular la fórmula empírica del óxido, sabiendo que el peso atómico del estaño es 118'7.

Solución:  $SnO_2$ .

**Ejemplo 18.-** Calcular el tanto por ciento de bromo, del bromuro de estaño que pueda deducirse a partir de los 2 óxidos de los 2 ejemplos anteriores, o sea de estos 2 óxidos:



La ley de Richter dice que, si el bromo y el estaño pueden reaccionar entre sí, reaccionarán según unas cantidades tales que, a su vez, reaccionan con cantidades iguales de oxígeno; quiere decirse que si, por ejemplo, con 1 g. de oxígeno reaccionan 20 g. de bromo y, también con 1 g. de oxígeno, reaccionan 12 g. de estaño, caso de que el estaño y el bromo reaccionaran entre sí, reaccionarían 12 g. de estaño con 20 g. de bromo; algunas veces puede ocurrir, dice también la ley de Richter, que el 20, ó el 12, tenga que ser multiplicado por un número entero y pequeño, para deducir el compuesto del estaño y del bromo.

Según la fórmula  $Br_2O$ , con 16 g. de oxígeno reaccionan  $79'9 \cdot 2 = 159'8$  g. de bromo.

Según la fórmula  $\text{SnO}_2$ , con 32 g. de oxígeno reaccionan 118'7 g. de estaño; esto es lo mismo que decir que con 16 g. de oxígeno reaccionan  $\frac{118'7}{2} = 59'35$  g. de estaño.

Por consiguiente, si con 16 g. de oxígeno reaccionan 159'8 g. de bromo, y también con 16 g. de oxígeno reaccionan 59'35 g. de estaño, al reaccionar el estaño y el bromo, para formar bromuro de estaño, pueden hacerlo reaccionando 159'8 g. de bromo (**que son 2 átomos-gramo de bromo**) con 59'35 g. de estaño (**que son 0'5 átomos-gramo de estaño**), y este producto pesa:

$$159'8 + 59'35 = 219'15 \text{ g.} \quad (1)$$

y corresponde al compuesto:



y al multiplicar esta última fórmula por 2 resulta el bromuro estánico:



Bien, pues con los datos de la igualdad (1) se puede deducir el tanto por ciento que pide el enunciado del problema; planteemos esta regla de tres:

si en 219'15 g. de  $\text{Br}_4\text{Sn}$  hay 159'8 g. de  $\text{Br}_2$

en 100 g. de  $\text{Br}_4\text{Sn}$  habrá x g. de  $\text{Br}_2$

de donde:

$$x = 72'92 \text{ gramos}$$

es decir que el tanto por ciento del bromo es:

$$\% \text{ de } \text{Br}_2 = 72'92 \%$$

**Ejemplo 19.- Problema a resolver por el alumno, excepto la última pregunta.** 2 g. de un óxido del hierro contienen 1'4 g. de hierro; 2 g. de otro óxido del hierro, distinto del anterior, contienen 1'55 g. de hierro. Calcular las fórmulas empíricas de los 2 óxidos del hierro, sabiendo que el peso atómico del hierro es 55'8. Calcular también el peso equivalente del hierro, en cada uno de los 2 óxidos.

Ayuda: admita el alumno cifras aproximadas porque algunos problemas, como este, no están preparados para que las cifras sean exactas.

Resultado: el primer óxido es el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y el segundo óxido es el  $\text{FeO}$ .

Por último, el problema pide los pesos equivalentes del hierro en cada uno de los 2 óxidos; recuérdese que el peso equivalente de un elemento es el peso atómico, de ese elemento, que se

combina **con medio peso atómico de oxígeno**; para el caso del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , como 2 átomos de Fe se combinan con 3 átomos de O, se puede plantear esta regla de tres:

si con 3 átomos de O se combinan 2 átomos de Fe

con 0'5 átomos de O se combinarán x átomos de Fe

resultando para x el valor de 0'333 átomos de Fe, luego el peso equivalente del hierro, en este caso, es:

$$\text{peso equivalente} = 0'333 \cdot 55'8 = 18'6$$

y su equivalente-gramo será 18'6 gramos.

Para el segundo óxido,  $\text{FeO}$ , no es necesario plantear regla de tres alguna, porque el peso equivalente del Fe será la mitad de su peso atómico, es decir  $\frac{55'8}{2} = 27'9$ , y su equivalente-gramo será 27'9 gramos, ya que si 1 átomo Fe está unido a 1 átomo O, a medio átomo de oxígeno le corresponderá medio átomo de hierro.

**Ejemplo 20.-** Dos cloruros del hierro contienen, respectivamente, el 34'43 % y el 44'05 % de hierro. Demostrar que estos datos están de acuerdo con la ley de las proporciones múltiples.

Recordemos la ley de las proporciones múltiples, o ley de Dalton: las cantidades de una sustancia que reaccionan **con una cantidad fija de otra sustancia**, están en una relación que es igual al cociente de 2 números enteros y pequeños; se ha destacado lo de "con una cantidad fija de otra sustancia" para tener en cuenta que la cantidad de cloro, que se ha de considerar en cada cloruro, debe de ser la misma.

Si el primer cloruro tiene el 34'43 % de hierro, el resto, es decir el 65'57 %, será de cloro; planteemos esta regla de tres:

si 65'57 g. de Cl se combinan con 34'43 g. de Fe

1 g. de Cl se combinará con x g. de Fe

resultando que x es igual a 0'5251 g. de hierro, siendo esta la cantidad de hierro que el compuesto tiene por cada gramo de cloro.

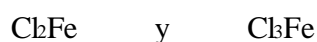
Realice el alumno la misma operación con el segundo cloruro, y obtendrá como resultado que por cada gramo de cloro el compuesto contiene 0'7873 g. de hierro.

Según la ley de Dalton, las cantidades de hierro que se combinan con una misma cantidad de cloro, están en una relación que es igual a la relación de 2 números enteros y pequeños; las cantidades de hierro, que se combinan con 1 g. de cloro, son 0'5251 g. en un cloruro y 0'7873 g. en el otro cloruro, y la relación de estas 2 cantidades es:

$$\frac{0'5251}{0'7873} \quad (1)$$

bien, pues la relación (1) tiene que ser igual a una relación de 2 números enteros y pequeños, es decir igual a una de estas relaciones:  $\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \dots$ , siendo, por supuesto, el denominador mayor que el numerador porque así lo exige la relación (1).

Ensayando todas las relaciones posibles (interesa que el alumno lo haga) deducimos que el quebrado  $\frac{2}{3}$  es el más próximo al quebrado  $\frac{0'5251}{0'7873}$  entre todos los quebrados que pueden formarse con números enteros y pequeños; las cifras resultantes no son exactas, es decir  $2 \cdot 0'7873 = 1'5746$  no es igual a  $3 \cdot 0'5251 = 1'5753$ , pero la diferencia entre las 2 cifras es pequeña y pueden admitirse como correctas; además, las fórmulas de los 2 cloruros del hierro son:



y estas fórmulas están de acuerdo con la relación que se ha obtenido, porque cada átomo Cl, observando las 2 fórmulas, en una de ellas se combina con  $\frac{1}{2}$  átomos del hierro y en la otra se combina con  $\frac{1}{3}$  átomos del hierro, por lo que al dividir la cifra menor por la mayor se tiene:

$$\frac{\frac{1}{3}}{\frac{1}{2}} = \frac{2}{3}$$

que es la misma relación deducida antes.

**Ejemplo 21.- Problema a resolver por el alumno.** Dos cloruros metálicos contienen el 85'2 % y el 65'8 %, respectivamente, del metal. Demostrar que estos datos están de acuerdo con la ley de las proporciones múltiples ó ley de Dalton.

Resultado: los gramos que se combinan con una cantidad fija de cloro cumplen con el cociente  $\frac{3}{1}$ .

**Ejemplo 22.** Dados los 2 cloruros del ejemplo anterior, deducir sus fórmulas más sencillas, sabiendo que el peso atómico del cloro es 35'5. Consultar la tabla periódica.

Los cloruros contenían el 85'2 % y el 65'8 % del metal. Por cada gramo de cloro, el primer cloruro contiene 5'7567567 g. del metal y el segundo cloruro 1'9239766 g. del metal.

Designando por M al metal, el cloruro de fórmula más sencilla es evidentemente ClM. Vamos a comprobar, teniendo en cuenta la tabla periódica como dice el enunciado del problema, si existe un metal que, al formar compuesto con el cloro según la fórmula ClM, intervenga en el

compuesto con un 85'2 %, o con un 65'8 %. Para comprobar el caso de que el 85'2 % del cloruro sea metal, planteemos:

si por cada gramo de cloro hay 5'7567567 g. de M

por 35'5 g. de cloro habrá x g. de M

resultando como peso atómico del metal el valor 204'37 ; consultada la tabla periódica resulta que sí hay un metal con este peso atómico, que es el talio, cuyo símbolo es Tl y cuyo cloruro es  $\text{Cl}_3\text{Tl}$ .

Comprobemos, seguidamente, el caso de que el 65'8 % del cloruro sea metal, planteando:

si por cada gramo de cloro hay 1'9239766 g. de M

por 35'5 g. de cloro habrá x g. de M

resultando como peso atómico del metal el valor 68'3 ; consultada la tabla periódica nos encontramos con que 68'3 está comprendido entre el peso atómico del cinc, que es 65'38, y el peso atómico del galio, que es 69'72; quiere decirse que el compuesto  $\text{Cl}_3\text{M}$  no es posible.

Por consiguiente, la fórmula  $\text{Cl}_3\text{M}$  sólo se cumple para el primer cloruro, o sea para el cloruro que cuenta con más masa del metal.

Dado que, para iguales cantidades del cloro, el segundo cloruro tiene la tercera parte de metal que el primer cloruro, la fórmula del segundo cloruro podría ser  $\text{Cl}_3\text{M}_{1/3}$  que al multiplicarla por 3 resulta  $\text{Cl}_3\text{M}$ .

Si, en el caso del talio, el 65'8 % del cloruro  $\text{Cl}_3\text{M}$  es metal, se habrían conseguido las 2 fórmulas que pide el enunciado del problema. Para comprobarlo, se va a partir del peso molecular del cloruro, que es:

$$3 \cdot 35'5 + 204'37 = 310'87$$

y plantear la siguiente regla de tres:

si en 310'87 g. del cloruro hay 204'37 g. de M

en 100 g. del cloruro habrá x g. de M

resultando para x el valor de 65'74 que es aproximadamente igual a 65'8, comprobándose que en el cloruro  $\text{Cl}_3\text{Tl}$  el 65'8 % de él es metal.

La cifra que se acaba de obtener, 65'74, no es exactamente igual a 65'8 porque el peso atómico real del cloro no es 35'5, sino 35'45 y, además, el peso atómico real del talio es 204'39; con los pesos atómicos reales la cifra que se obtenga sí es prácticamente igual a 65'8.

**Ejemplo 23.-** Ayudándonos de los datos de los ejemplos anteriores, deducir si puede existir el compuesto  $\text{Cl}_2\text{M}$ , con el 85'2 % ó con el 65'8 % de metal. Consultar la tabla periódica.

Para el primer cloruro se cumple que, por cada átomo de cloro, el cloruro tiene 5'7567567 g. de metal; si el compuesto es  $\text{Cl}_2\text{M}$ , 2 átomos de cloro han de estar combinados con 1 átomo del metal; como 2 átomos de cloro tienen un "peso atómico" igual a 71, podemos plantear:

si 1 g. de cloro está combinado con 5'7567567 g. de M

71 g. de cloro se combinarán con x g. de M

resultando para x el valor de 408'73; consultada la tabla periódica, no existe elemento alguno que cuente con un peso atómico tan elevado.

Veamos que sucede con el segundo cloruro en el que, por cada gramo de cloro, el cloruro tiene 1'9239766 g. del metal; la regla de tres acabada de plantear se convierte en la que sigue:

si 1 g. de cloro está combinado con 1'9239766 g. de M

71 g. de cloro se combinarán con x g. de M

resultando como peso atómico de M el valor 136'6; consultada la tabla periódica, el elemento que cuenta con un peso atómico más cercano a 136'6 es el bario, cuyo peso atómico es 137'36; aún cuando la fórmula del cloruro de bario sea  $\text{Cl}_2\text{Ba}$ , no debe de afirmarse que cumpla con las cifras del enunciado, porque la diferencia entre 137'36 y 136'6 es importante.

**Ejemplo 24.- Problema a resolver por el alumno.** Deducir el equivalente-gramo del carbono en estos 2 compuestos: CO y  $\text{CO}_2$ .

Solución: en el CO es 6 g. y en el  $\text{CO}_2$  es 3 g.

**Ejemplo 25.-** Hacemos reaccionar ácido clorhídrico con permanganato potásico, según esta reacción:



Calcular la cantidad de HCl, que hay que hacer reaccionar, para obtener 32 g. de  $\text{Cl}_2$ , sabiendo que el peso atómico del cloro es 35'5.

Obsérvese que parte del cloro, del HCl, se convierte en  $\text{Cl}_2$ , pero otra parte pasa a ser  $\text{Cl}_2\text{Mn}$  y ClK; sin embargo, como la formación del  $\text{Cl}_2$  implica la formación de  $\text{Cl}_2\text{Mn}$  y de ClK, para producir 5 moles de  $\text{Cl}_2$  son necesarios 16 moles de HCl aunque, de estos 16 moles, solo 10 moles se transformen en  $\text{Cl}_2$ .

Dado que los pesos moleculares del HCl y del  $\text{Cl}_2$  son, respectivamente, 36'5 y 71, las 16 moléculas del HCl tienen este "peso molecular":

$$16 \cdot 36'5 = 584$$

y las 5 moléculas del  $\text{Cl}_2$  tienen este otro “peso molecular”:

$$5 \cdot 71 = 355$$

Con las cifras que se acaban de calcular se deduce que para producir 355 g. de  $\text{Cl}_2$  es necesario que reaccionen 584 g. de HCl; acabemos el problema planteando:

si para producir 355 g. de  $\text{Cl}_2$  son necesarios 584 g. de HCl

para producir 32 g. de  $\text{Cl}_2$  serán necesarios x g. de HCl

resultando  $x = 52,64$  gramos de HCl.

**Ejemplo 26.-** A través de una solución acuosa del ácido clorhídrico se hacen pasar 8 gramos del gas oxígeno, que reaccionan totalmente así:



y el gas  $\text{Cl}_2$  formado se recoge en un recipiente cerrado; calcular el volumen del gas  $\text{Cl}_2$  en litros, a la presión de 1 atmósfera y a la temperatura de  $0^\circ \text{C}$ .

El hecho de que el gas  $\text{Cl}_2$  “abandone” al sistema, se ha expresado mediante una flecha vertical y hacia arriba colocada junto a su fórmula.

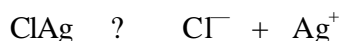
El problema es muy fácil, porque fíjense en que el volumen del gas  $\text{Cl}_2$  es igual al doble del volumen del gas  $\text{O}_2$ . Los moles del gas  $\text{O}_2$  son  $\frac{8}{32} = 0,25$  moles, y estos moles en las condiciones indicadas en el enunciado del problema ocupan un volumen de  $0,25 \cdot 22,4 = 5,6$  litros, luego el volumen que ocupará el gas  $\text{Cl}_2$  será el doble, será igual a 11,2 litros.

**Ejemplo 27.-** A 5 g. de clorato potásico, cuya fórmula es  $\text{ClO}_3\text{K}$ , mediante calor, se consigue que se le desprenda el oxígeno, quedando el sólido reducido a 3,08 g. de cloruro potásico, cuya fórmula es  $\text{ClK}$ . Estos gramos de  $\text{ClK}$  se disuelven en una solución acuosa que contiene al ión  $\text{Ag}^+$ , y como el cloruro de plata es una sal muy poco soluble en el agua, se precipitan 5,92 g. de  $\text{ClAg}$ . Se analizan los 5,92 g. de  $\text{ClAg}$  y se comprueba que la cantidad de plata que en ellos existe es de 4,45 g. Si se desprecia al cloruro de plata que queda disuelto en el agua, calcular los pesos atómicos de los elementos Cl, Ag y K, sabiendo que el peso atómico de oxígeno es 16.

Se ha introducido en el enunciado del problema un nuevo concepto: **el del ión**. Algunas sustancias, al disolverlas en el agua, pueden ionizarse y esto sucede cuando la molécula de la sustancia disuelta se divide en dos, o más, partes; estas partes, que resultan de la división de la molécula, tienen cargas eléctricas positivas o cargas eléctricas negativas, y **son los denominados iones; al disociarse una molécula en iones, siempre el número de cargas positivas de sus iones es igual al número de cargas negativas de los iones negativos**, ya que si una de las cargas fuera mayor que la otra la solución quedaría cargada eléctricamente, y las soluciones nunca

están cargadas eléctricamente; las soluciones son siempre neutras.

El cloruro de plata, AgCl, está ionizado en el agua así:



pero es muy poco soluble en el agua; esto quiere decir que no pueden existir, en la solución, cantidades apreciables de los iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Ag}^+$  juntas; si el número de los iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Ag}^+$  fuera apreciable, se precipita  $\text{ClAg}$  sólido al fondo de la vasija que contiene a la solución; sin embargo, algo de los iones  $\text{Cl}^-$  y de los iones  $\text{Ag}^+$  quedan en la solución, pero el enunciado del problema dice que se desprecien. Comencemos a resolver el ejercicio.

Si de 5 g. de  $\text{ClO}_3\text{K}$  quedan, después de calentar, 3'08 g. de  $\text{ClK}$ , se habrán separado 5 - 3'08 = 1'92 g. de oxígeno. La molécula de  $\text{ClO}_3\text{K}$  se descompone de esta forma:



Quiere decirse que cada molécula de  $\text{ClO}_3\text{K}$  genera, al descomponerse, una molécula de  $\text{ClK}$  y  $\frac{3}{2}$  de moléculas de  $\text{O}_2$ ; también 1 mol de  $\text{ClO}_3\text{K}$ , al que se le desprendiera el oxígeno por calentamiento, se descompondría en 1 mol de  $\text{ClK}$  y en  $\frac{3}{2}$  de moles de  $\text{O}_2$ ; los moles de oxígeno que se han desprendido pueden ser calculados, porque conocemos los gramos de oxígeno desprendidos y el peso molecular del oxígeno, que es 32; los moles de oxígeno desprendidos son 0'06 moles.

También pueden calcularse los moles de  $\text{ClK}$  que se han formado, planteando esta regla de tres:

$$\text{si al formarse } \frac{3}{2} \text{ moles de } \text{O}_2 \text{ se forma 1 mol de } \text{ClK}$$

$$\text{al formarse 0'06 moles de } \text{O}_2 \text{ se formarán } x \text{ moles de } \text{ClK}$$

$$\text{resultando } x = 0'04 \text{ moles de } \text{ClK}.$$

que, recuérdese, pesan 3'08 g.; indica el enunciado que los 0'04 moles de  $\text{ClK}$  se disuelven en una solución acuosa que contiene al ión  $\text{Ag}^+$ ; al ionizarse el  $\text{ClK}$ , se forman 0'04 moles del ión  $\text{K}^+$  y 0'04 moles del ión  $\text{Cl}^-$ ; sin embargo, los 0'04 moles del ión  $\text{Cl}^-$  se precipitan en forma de  $\text{ClAg}$ ; el cloruro de plata precipitado, **que son 0'04 moles de  $\text{ClAg}$ , porque se admite que no quedan iones  $\text{Cl}^-$  en la solución**, dice el enunciado del problema que pesan 5'92 g.; de estos 5'92 g. de  $\text{ClAg}$ , 4'45 g. son de plata, es decir que **0'04 moles de plata pesan 4'45 g.**, pudiéndose deducir el peso atómico de la plata aplicando esta fórmula:

$$\text{moles} = \frac{\text{peso}}{\text{peso atómico}}$$



aunque puesta así:

$$\text{peso atómico} = \frac{\text{peso}}{\text{moles}} \quad (1)$$

Apliquemos la fórmula (1) a la plata:

$$\text{peso atómico de la plata} = \frac{4'45}{0'04} = 111'25$$

Si en los 5'92 g. de ClAg precipitados, de plata hay 4'45 g., de cloro habrá 5'92 - 4'45 = 1'47 g. y estos 1'47 g. es lo que pesan 0'04 moles de Cl; apliquemos la fórmula (1) al cloro:

$$\text{peso atómico del Cl} = \frac{1'47}{0'04} = 36'75$$

Queda el potasio; se sabe que 0'04 moles de ClK pesan 3'08 g., y que 0'04 moles del átomo Cl pesan 1'47 g., luego 0'04 moles del átomo K pesarán 3'08 - 1'47 = 1'61 g.; apliquemos al potasio la fórmula (1):

$$\text{peso atómico del K} = \frac{1'61}{0'04} = 40'25$$

Los pesos atómicos calculados son aproximados porque están deducidos de experimentos, y en los experimentos es normal la existencia de imprecisiones.

**Ejemplo 28.-** Se tienen 2 g. de una mezcla de aluminio y de sodio; los 2 g. se disuelven **totalmente** en una solución acuosa ácida, desprendiéndose 2 litros del gas H<sub>2</sub> en las condiciones normales de presión y de temperatura (1 atmósfera y 0° C). Calcular la cantidad de aluminio que contiene la mezcla sabiendo que los pesos atómicos del Na y del Al son, respectivamente, 23 y 27.

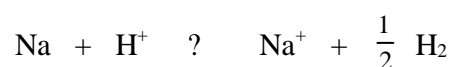
Primeramente calculemos los moles de hidrógeno desprendidos estableciendo:

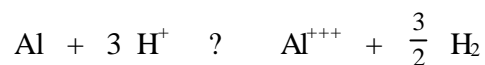
si en 22'4 litros hay 1 mol de H<sub>2</sub>

en 2 litros habrá x moles de H<sub>2</sub>

deduciéndose: x = 0'0893 moles de H<sub>2</sub>

Por otro lado, el enunciado dice que la mezcla se disuelve **totalmente** en una solución acuosa ácida; **se denomina solución ácida a la que, por contener a un ácido, contiene a los iones H<sup>+</sup>; la reacción de los metales sodio y aluminio con los iones H<sup>+</sup> se efectúa así:**





Quiere decirse que cada átomo de Na produce media molécula del gas  $\text{H}_2$ , y que cada átomo de Al produce tres medios de moléculas de  $\text{H}_2$ ; si designamos por  $x$  a los gramos de Al que contiene la mezcla, los gramos de Na serán  $2 - x$ .

Los moles que hay en la mezcla, de cada metal, dado que se conocen sus pesos atómicos, serán:

$$\text{moles de átomos de aluminio} = \frac{x}{27}$$

$$\text{moles de átomos de sodio} = \frac{2 - x}{23}$$

Si 1 mol de átomos de aluminio produce  $\frac{3}{2}$  de moles de  $\text{H}_2$ ,  $\frac{x}{27}$  moles de aluminio producirán:

$$\frac{x}{27} \cdot \frac{3}{2} \text{ moles de hidrógeno} \quad (1)$$

Si 1 mol de átomos de sodio produce  $\frac{1}{2}$  de moles de  $\text{H}_2$ ,  $\frac{2 - x}{23}$  moles de sodio producirán:

$$\frac{2 - x}{23} \cdot \frac{1}{2} \text{ moles de hidrógeno} \quad (2)$$

y como los moles totales de hidrógeno son 0'0893, igualando esta cifra a la suma de las expresiones (1) y (2), se tiene:

$$\frac{3}{2} \cdot \frac{x}{27} + \frac{1}{2} \cdot \frac{2 - x}{23} = 0'0893$$

y al resolver esta ecuación de primer grado (hágalo el alumno) resulta:

$$x = 1,355 \text{ gramos de aluminio}$$

**Ejemplo 29.-** Tenemos 10 g. de un óxido metálico; se le hace reaccionar, para quitarle el oxígeno (reacción que se llama de reducción) y resulta que el metal, sin oxígeno, pesa 8 g. Calcular el peso atómico del metal y la fórmula empírica del óxido, sabiendo que el calor específico del metal es  $0'03 \text{ calorías} \cdot \text{gramo}^{-1} \cdot \text{grado}^{-1}$ .

Primeramente se van a aclarar las unidades citadas para el calor específico; el calor específico de una sustancia es la cantidad de calor que hace falta para elevar, en 1 grado centígrado, la temperatura de 1 g. de la sustancia; quiere decirse que si tenemos  $m$  gramos de una sustancia, cuyo calor específico sea  $c$ , y queremos elevar su temperatura desde el valor  $t_1$  al valor  $t_2$ , la

cantidad de calor que se necesita es:

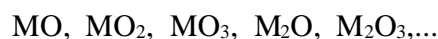
$$Q \text{ calorías} = c_e \cdot m \cdot (t_2 - t_1)$$

de donde:

$$c_e = \frac{Q \text{ calorías}}{m \text{ gramos} \cdot (t_2 - t_1) \text{ grados}}$$

con lo que se demuestra que las unidades, que cita el enunciado, son correctas.

Comencemos a resolver el problema. Designemos por  $M$  al metal; el óxido del metal puede tener cualquiera de las fórmulas moleculares que siguen:



por lo que **cada átomo de oxígeno** puede estar unido a estos átomos de  $M$ :

$$1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, 2, \frac{2}{3}, \dots \quad (1)$$

El enunciado del ejercicio indica que en 10 g. del óxido hay 2 g. de oxígeno; los moles de **átomos** de oxígeno que hay en estos 2 g. son:

$$\frac{2}{16} = 0'125 \text{ moles de átomos O}$$

Si los moles de átomos  $O$ , que hay en el óxido metálico, son 0'125, los moles de átomos del metal  $M$ , según las cifras (1) pueden ser cualquiera de estos:

$$0'125, 0'125 \cdot \frac{1}{2}, 0'125 \cdot \frac{1}{3}, 0'125 \cdot 2, \dots$$

y como hay 8 g. de  $M$  en el óxido, el peso atómico de  $M$  puede tener cualquiera de estos valores:

$$\frac{8}{0'125}, \frac{8}{0'125 \cdot \frac{1}{2}}, \frac{8}{0'125 \cdot \frac{1}{3}}, \frac{8}{0'125 \cdot 2}, \dots \quad (2)$$

Observemos, ahora, que el enunciado del ejercicio cita al calor específico del metal; esto quiere decir que hay que pensar en la ley de Dulong y Petit; según esta ley, de los posibles pesos atómicos de las relaciones (2), aquel que, al multiplicarlo por el calor específico, se aproxime más a 6'3 será el peso atómico del metal; **interesa que el alumno efectúe las operaciones consistentes en multiplicar, cada uno de los posibles pesos atómicos de las relaciones (2) por 0'03 (que es el calor específico)**; de todos los valores ensayados, el que más se aproxima a 6'3 es:

$$\frac{8}{0'125 \cdot \frac{1}{3}} \cdot 0'03 = 5'76$$

luego el peso atómico del metal es:

$$\frac{8}{0'125 \cdot \frac{1}{3}} = 192$$

y como este peso atómico tiene su origen en la fórmula  $MO_3$ , esta será la fórmula empírica del óxido; como se sabe, la fórmula real del óxido puede ser la empírica o un múltiplo de ella, por ejemplo  $M_2O_6$ .

**Ejemplo 30.-** En estado sólido, tenemos 100 g. de una mezcla de  $ClNa$  y de  $ClK$ . Se disuelve la mezcla en una solución acuosa que contiene al ión  $Ag^+$  precipitándose, después de disolver la mezcla, 200 g. de  $ClAg$ . Calcular cuantos gramos de  $ClNa$  había en la mezcla inicial conociendo los pesos atómicos del Na, 23, del K, 39, del Cl, 35'5 y de la Ag, 107'8.

Del enunciado del problema se puede deducir que los cloruros del sodio y del potasio son muy solubles en el agua, y que el cloruro de la plata es muy poco soluble en el agua.

Si designamos por  $x$  a los gramos que hay, en la mezcla inicial, de  $ClNa$ , los gramos que habrá de  $ClK$  serán  $100 - x$ .

Los  $x$  gramos de  $ClNa$ , y dado que el peso molecular del cloruro sódico es 58'5, contienen estos moles:

$$\text{moles de } ClNa = \frac{x}{58'5}$$

que al ionizarse generarán estos mismos moles del ión  $Cl^-$  y, también, del ión  $Na^+$ .

Por parte del  $ClK$ , cuyo peso molecular es 74'5, aplicándole lo acabado de explicar, se tiene:

$$\text{moles de } ClK = \text{moles del ión } Cl^- = \text{moles del ión } K^+ = \frac{100 - x}{74'5}$$

Se ha dicho que los iones  $Cl^-$ , en presencia del ión  $Ag^+$ , precipitan en forma de  $ClAg$ ; quiere decirse que tanto los moles del ión  $Cl^-$  procedentes del  $ClNa$  como los moles del ión  $Cl^-$  procedentes del  $ClK$ , están, prácticamente en su totalidad, en los 200 g. de  $ClAg$  precipitados; si se deducen los moles del átomo Cl que hay en estos 200 g. de  $ClAg$  precipitados, y los igualamos a la suma de los moles de los iones  $Cl^-$  procedentes del  $ClNa$  y del  $ClK$ ... **Continúe el problema el alumno.**

**Resultado:**  $x = 14'625$  gramos de  $ClNa$ .

**Ejemplo 31.-** Un determinado óxido contiene el 30 % de oxígeno: Calcular la fórmula empírica del óxido, si el elemento combinado con el oxígeno tiene un peso atómico igual a 50.

Supóngase que la fórmula empírica del óxido es  $M_xO$ , con lo que su peso molecular será:

$$50 \cdot x + 16$$

El problema es fácil, porque dice el enunciado que de 100 gramos del óxido, 70 g. son de M y 30 g. son del oxígeno, y como la relación entre gramos de uno y otro elemento es la misma, sea cual sea la cantidad que se considere del compuesto, podemos establecer:

$$\frac{50 \cdot x}{16} = \frac{70}{30}$$

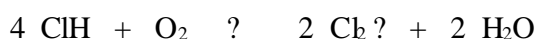
resultando para  $x$  una fracción con números “no pequeños”; la fracción es  $\frac{56}{75}$ . Ensayando distintos números fraccionarios se deduce que el quebrado, formado por números enteros y pequeños que más se aproxime a esta última cifra es  $\frac{3}{4}$ ; por tanto, la fórmula **empírica** del óxido es:



aunque multiplicándola por 4, o sea que la fórmula **empírica verdadera** es:



**Ejemplo 32.- Problema a resolver por el alumno.** A través de una solución acuosa de ácido clorhídrico se hacen pasar 5 litros de oxígeno, a 800 mm. de presión y a 20° C de temperatura. Suponiendo que todo el oxígeno reacciona, según esta reacción:



calcular el peso del cloro desprendido y su volumen en condiciones normales, sabiendo que el peso atómico del cloro es 35'5.

Ayuda, aunque no la creamos necesaria: “pasar” el oxígeno a las condiciones normales.

Resultados: 31'094 gramos de  $Cl_2$  y 9'81 litros de  $Cl_2$ .

## SOLUCIONES LÍQUIDAS

Las soluciones, también denominadas **disoluciones**, son mezclas **homogéneas** de diversos elementos, compuestos o sustancias; la cualidad fundamental de una solución es que la mezcla sea homogénea, y esto quiere decir que la totalidad, de los diversos elementos, compuestos o sustancias que forman la mezcla, están homogéneamente distribuidos por todo el conjunto de la

solución.

Las soluciones pueden ser gaseosas, líquidas o sólidas.

Una mezcla de gases, por ejemplo el aire, es una solución gaseosa; una aleación metálica, por ejemplo el latón, que es una aleación de cobre y de cinc, es una solución sólida; no obstante, nuestro estudio lo dedicaremos a las soluciones líquidas, que son las más numerosas e importantes.

Las soluciones líquidas están formadas por la mezcla homogénea de un líquido y de otra, **u otras**, sustancia; esta otra sustancia, antes de disolverla en el líquido, puede ser un gas, otro líquido o un sólido; también esta otra sustancia puede ser una mezcla de gas y de líquido, o una mezcla de gas y de sólido; por ejemplo, el agua del mar es una solución líquida en la que el líquido, que es el agua, contiene disueltas sales que son sólidas en condiciones normales, como es la sal común (cloruro sódico, ClNa), y también contiene disueltos gases del aire cuyo oxígeno es el que le permite a los peces efectuar su respiración branquial; otro ejemplo: en el vino el líquido, que es el agua, tiene en solución otro líquido, que es el alcohol etílico, y también tiene disueltas otras sustancias.

En las soluciones líquidas, al líquido base de la solución se le denomina **solvente**, y a las sustancias disueltas en él se las denominan **solutos**.

Las soluciones líquidas son, por supuesto, líquidos y tienen las características de los líquidos de las que destacamos:

- 1°. Se adaptan a la forma de la vasija que las contienen.
- 2°. Sus moléculas están en constante movimiento, y con velocidades variables.
- 3°. El aumento de la temperatura aumenta las velocidades de sus moléculas.
- 4°. Las moléculas pueden ser volátiles y "escapar" a la atmósfera; normalmente las moléculas del solvente son volátiles y las moléculas del soluto no son volátiles.
- 5°. Si se expone una solución acuosa al medio ambiente, por un tiempo indefinido, como las moléculas de agua que "escapan" a la atmósfera no vuelven al líquido, la solución acaba perdiendo al solvente.

## **CONCENTRACIÓN Y MOLARIDAD**

Se ha dicho que al líquido de una solución líquida se le denomina **solvente**, y a las sustancias, disueltas en él, se las denominan **solutos**.

Supóngase que solo tenemos un soluto; la cantidad de soluto disuelto en el solvente puede ser

grande o puede ser pequeña; si es grande, se dice que la solución es concentrada; si es pequeña, se dice que la solución es diluida.

Habitualmente, la concentración se mide mediante el concepto denominado **molaridad**. **Se denomina molaridad a los moles de soluto que hay disueltos en 1 litro de la solución.**

Si, por ejemplo, en 1 litro de una solución de azúcar en el agua, hay disuelto 1 mol de azúcar, esta solución se dice que 1 molar (uno molar), o también 1 M, con una M mayúscula.

Si, por ejemplo, en 1 litro de una solución de azúcar en el agua, hay disuelto medio mol de azúcar, la solución es 0'5 molar ó 0'5 M.

Caso de que en el litro de la solución solo estén disueltos 0'00001 moles de azúcar, la solución es 0'00001 molar ó 0'00001 M; cuando la molaridad es pequeña, como ocurre en este caso que se acaba de exponer, se opera con más facilidad si la molaridad se expresa como potencia del número diez, es decir, dado que  $0'00001 = 10^{-5}$ , la solución que estamos tratando, en lugar de decir que es 0'00001 molar, se dice que es  $10^{-5}$  molar ó  $10^{-5}$  M.

**Soluciones concentradas** son las que cuentan con molaridades del orden de  $10^{-1}$  M o **superiores**; **soluciones diluidas** son las que tienen concentraciones inferiores a  $10^{-3}$  M; fíjense en que estos conceptos de soluciones concentradas y de soluciones diluidas no están concretados; diluida es una solución  $10^{-4}$  M, y también una solución  $10^{-6}$  M, pero esta última solución es mucho más diluida que la anterior; **además, las soluciones que están incluidas entre las concentradas y las diluidas, como es el caso de una solución  $10^{-2}$  M, no puede decirse ni que sea concentrada ni que sea diluida.**

## MÁS PROBLEMAS

**Ejemplo 33.** En 1 litro de una solución acuosa tenemos disueltos 3 gramos de hidróxido sódico cuya fórmula es NaOH. Deducir la molaridad de la solución.

El peso molecular del hidróxido sódico es:

23 (del átomo de sodio) + 16 (del átomo de oxígeno) + 1 (del átomo de hidrógeno) = 40, luego 40 gramos de NaOH componen 1 mol.

Planteemos esta regla de tres:

si 40 gramos de NaOH son iguales a 1 mol

3 gramos de NaOH serán iguales a x moles

de donde:

$$x = \frac{3}{40} = 0'075 \text{ moles}$$

luego la solución es 0'075 molar, ó 0'075 M, ó  $75 \cdot 10^{-2}$  M ; cualquiera de estas tres formas de denominar a las molaridades son válidas.

Compruébese que el **número de moles se consigue dividiendo el peso (que es 3) por el peso molecular (que es 40)**.

**Ejemplo 34.-** Supongamos que los 3 gramos del NaOH del problema anterior, en lugar de estar disueltos en 1 litro de la solución, estuvieran disueltos en 5 litros de la solución. Calcular la nueva molaridad.

Los moles son los mismos que antes, 0'075, pero ahora están "repartidos" en 5 litros, en lugar de en 1 litro.

Dado que la **molaridad son los moles que hay disueltos en 1 litro de la solución**, planteemos otra regla de tres:

si en 5 litros de solución hay disueltos 0'075 moles

en 1 litro de solución estarán disueltos x moles

de donde:

$$x = \frac{0'075}{5} = 0'015 \text{ moles}$$

luego esta nueva solución es 0'015 molar, ó 0'015 M, ó  $15 \cdot 10^{-2}$  M.

De acuerdo con lo acabado de calcular la molaridad se deduce dividiendo los moles (que son 0'075) por los litros de la solución (que son 5). Dicho de otra forma, **molaridad es igual a los moles divididos por el volumen de la solución expresado en litros. La insistencia con que se trata al concepto de la molaridad es debido a su importancia**

**Si molaridad es igual a moles dividido por volumen, también moles será igual a molaridad multiplicada por el volumen.**

Aclaremos este otro concepto porque también es importante. Denominemos M a la molaridad del problema anterior y V a su volumen; dado que

$$M = \frac{\text{moles}}{V}$$

despejando de esta última igualdad los moles, tenemos:

$$\text{moles} = M \cdot V$$

Si designamos por M' a la molaridad de este actual problema y por V' al volumen, de acuerdo con lo que se acaba de explicar tenemos:



$$\text{moles} = M' \cdot V'$$

y como los moles son los mismos en los dos casos se verificará:

$$M \cdot V = M' \cdot V' \quad (1)$$

y en efecto así es, porque  $M$ , que es la molaridad del anterior problema, es igual a 0'075 y su volumen  $V$  es igual a 1;  $M'$ , que es la molaridad de este actual problema, es igual a 0'015 y su volumen  $V'$  es igual a 5, con lo que se comprueba que se cumple la igualdad (1) porque 0'075 multiplicado por 1 es igual a 0'015 multiplicado por 5.

Amplíemos el estudio de la concentración exponiendo que si, por ejemplo, disolvemos en agua la sal cloruro de sodio,  $\text{ClNa}$ , en grandes cantidades, **aunque el soluto sea muy soluble en el agua**, si la cantidad del soluto es grande, se llega a conseguir una solución en la que exista, en el fondo del recipiente que contiene a la solución,  $\text{ClNa}$  sin disolver, en estado sólido. Esta solución se dice que está **saturada**, porque no admite más sal en solución que la que ya tiene disuelta. La temperatura influye en la cantidad de soluto que admite una solución saturada; en general, si la temperatura aumenta también aumenta la cantidad de soluto que admite la solución saturada, y al revés: **si enfriamos la anterior solución saturada de  $\text{ClNa}$ , aumentará la cantidad de precipitado en el fondo del recipiente que contiene a la solución.**

## COMBUSTIÓN Y OXIDACIÓN

Cuando **una materia** arde en el aire, lo que le ocurre es que se producen, en la materia, unas reacciones químicas que consisten en que todos los elementos o compuestos de la materia que puedan reaccionar, con el oxígeno del aire, reaccionan; este fenómeno se denomina **combustión**; los elementos o compuestos de la **materia** que no reaccionan con el oxígeno del aire no arden y quedan, después de la combustión, formando cenizas.

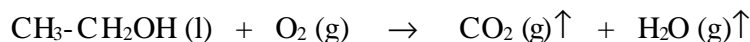
Cuando el hierro reacciona con el oxígeno del aire, transformándose en sus óxidos,  $\text{FeO}$  ó  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , se produce el fenómeno denominado **oxidación**; la oxidación se distingue de la combustión en que es lenta. **La combustión es una oxidación rápida, y se puede manifestar en forma de fuego.**

## MÁS PROBLEMAS

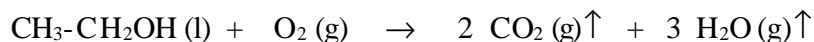
**Ejemplo 35.** Se quema en el aire alcohol etílico, cuya fórmula es  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$ . Calcular los gramos de alcohol que tienen que arder para que se produzcan 100 litros del gas  $\text{CO}_2$  en las condiciones normales.

Puede ser que, a algún alumno, le parezca rara la fórmula del alcohol, pero es así porque tiene 2 átomos de carbono enlazados covalentemente; el concepto de los enlaces covalentes será aclarado cuando se estudien los compuestos del carbono. El gas  $\text{CO}_2$  que se desprende al quemar el alcohol se encuentra a temperaturas elevadas, por lo que habrá que enfriarlo a  $0^\circ \text{C}$  para “pasarle” a las condiciones normales.

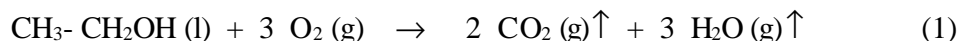
Al arder el alcohol reacciona con el oxígeno del aire así:



reacción que no está igualada; si hay 2 átomos de C en la molécula del alcohol....; si hay 6 átomos de H en la molécula del alcohol....; tendremos que hacer esto:



y ahora ya contamos con 2 átomos de C entre los productos y también con 6 átomos de H entre los productos, pero sigue sin estar igualada la reacción por "culpa" de los átomos O, ya que hay 3 entre los reaccionantes y  $4 + 3 = 7$  entre los productos; la igualación ya es fácil:



Conclusión: 1 mol de alcohol (**fíjense en la importancia del mol**) produce al arder 2 moles de  $\text{CO}_2$ ; calculemos los pesos moleculares de estos dos compuestos.

alcohol:  $2 \cdot 12$  (por los 2 átomos de carbono) +  $6 \cdot 1$  (por los 6 átomos de hidrógeno) + 16 (por el átomo de oxígeno) = 46, o sea que 46 gramos de alcohol completan 1 mol.

dióxido de carbono:  $12$  (por el átomo de carbono) +  $2 \cdot 16$  (por los 2 átomos de oxígeno) = 44, o sea que 44 gramos del dióxido de carbono completan 1 mol; sin embargo, estos 44 gramos no los vamos a necesitar porque, recordando el **principio de Avogadro**, sabemos que 1 mol de un gas, en las condiciones normales de presión y de temperatura, ocupa un volumen de 22'4 litros y el problema lo que cita es el volumen del gas  $\text{CO}_2$ , o sea 100 litros, y por la reacción (1) sabemos que 46 gramos de alcohol, o sea 1 mol de alcohol, producen 2 moles del gas  $\text{CO}_2$  y los 2 moles del gas  $\text{CO}_2$ , en las condiciones normales, ocupan un volumen de  $2 \cdot 22'4 = 44'8$  litros; recuérdese que las condiciones normales son una atmósfera de presión y una temperatura de  $0^\circ \text{C}$ . Seguidamente establezcamos:

si 46 gramos de alcohol (1 mol) producen al arder 44'8 litros del gas  $\text{CO}_2$

x gramos de alcohol producirán al arder 100 litros del gas  $\text{CO}_2$

de donde:

$$x = \frac{46 \cdot 100}{44'8} = 102'68 \text{ gramos de alcohol}$$

**Aunque el problema esté resuelto, vamos a ampliarlo averiguando cuantos gramos del vapor de agua se producen al quemar los 102'68 gramos del alcohol.**

Un mol del alcohol, que son 46 gramos de alcohol, produce al ser quemado 3 moles de vapor de agua; el peso molecular del agua es, como se sabe, 18, luego 18 gramos de agua completan 1 mol; el mol del agua siempre tiene una masa de 18 gramos, tanto si está en el estado de vapor, como si está en el estado líquido, o como si está en el estado sólido (hielo ó nieve), siendo la

única diferencia entre los 3 estados del agua su volumen, porque el volumen de 1 mol en el estado de vapor es mucho mayor que el volumen de 1 mol en el estado líquido, pero el mol siempre tiene una masa de 18 gramos.

Dado que, según la reacción (1), se producen 3 moles de vapor de agua al quemar 1 mol de alcohol se producirán  $3 \cdot 18 = 54$  gramos de vapor de agua; establezcamos esta otra regla de tres:

si 46 gramos de alcohol producen 54 gramos de vapor de agua

102'68 gramos de alcohol producirán x gramos de vapor de agua

de donde:

$$x = \frac{54 \cdot 102'68}{46} = 120'5 \text{ gramos de vapor de agua}$$

que, **si se enfrían (si se condensan) se transforman en agua y, si se enfrían aún más se transforman en hielo cuando se alcanzan los 0°C, pero son siempre los mismos gramos.**

**Ejemplo 36.-** Una sustancia está compuesta, solamente, por carbono y por hidrógeno. Se queman 1'028 g. de la sustancia y resultan, como productos de la combustión, 3'2 g. de dióxido de carbono, cuya fórmula es  $\text{CO}_2$ , y 1'4 g. de agua. Calcular la fórmula empírica de la sustancia, sabiendo que el peso atómico del carbono es 12.

Primeramente calculemos los gramos de C que hay en 3'2 g. de  $\text{CO}_2$ ; el peso molecular del  $\text{CO}_2$  es 44, luego en 44 g. de  $\text{CO}_2$  hay 12 g. de C y, con estas cifras, ya podemos averiguar los gramos de C que hay en 3'2 gramos de  $\text{CO}_2$ :

si en 44 g. de  $\text{CO}_2$  hay 12 g. de C

en 3'2 g. de  $\text{CO}_2$  hay x g. de C

resultando que los gramos de C que hay en la sustancia inicial son  $x = 0'873$  gramos; los gramos de hidrógeno serán:  $1'028 - 0'873 = 0'155$  g.

La fórmula de la sustancia antes de arder, que es lo que pide el enunciado del problema, tendrá la siguiente expresión:



y la relación entre el peso del carbono (que es  $12 \cdot x$ ) y el peso de hidrógeno (que es  $1 \cdot y = y$ ) tiene que ser igual a la relación entre los gramos que acabamos de deducir, o sea:

$$\frac{12 \cdot x}{y} = \frac{0'873}{0'155}$$

de donde:

$$\frac{x}{y} = 0'4694$$

Para conseguir  $x$  e  $y$  hemos de apoyarnos en que sus valores son números enteros y pequeños; quiere decirse que el valor del cociente  $\frac{x}{y}$  tiene que ser igual a uno de estos valores:

$$\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{5}, \frac{2}{5}, \frac{3}{5}, \frac{4}{5}, \dots \quad (1)$$

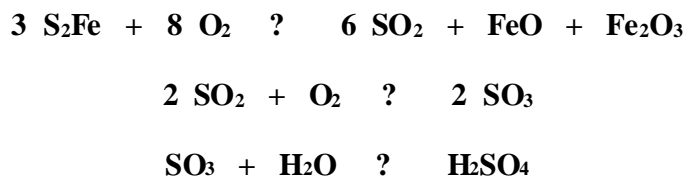
siendo el numerador inferior al denominador, porque el cociente que se busca, 0'4694, es menor que la unidad.

Después de operar (**es importante que el alumno lo realice, para que se “suelte” en las operaciones**) con los quebrados (1), se comprueba que los que más se aproximan a 0'4694 son aquellos cuyo denominador es igual al doble del numerador **mas la unidad** y, de todos ellos, este:  $\frac{7}{15}$ ; la fórmula empírica que pide el problema será, por tanto:



que, recuérdese, puede no ser la fórmula real.

**Ejemplo 37.-** Calcular la cantidad de sulfuro de hierro (piritas) que hay que calcinar, para obtener 1.000 g. de ácido sulfúrico, en el supuesto de que todo el azufre de la pirita se transforme en ácido sulfúrico según estas reacciones:



Los pesos atómicos del azufre y del hierro son, respectivamente, 32 y 55'8.

Aclaremos, en primer lugar, que los verbos **tostar, calcinar y arder implican una combustión en el aire**; todos suponen realizar una oxidación.

De acuerdo con lo que expone el enunciado del problema, de una molécula de pirita se obtienen 2 moléculas de ácido sulfúrico, porque el azufre de la pirita, hasta que se transforma en  $H_2SO_4$ , experimenta estas transformaciones:



Si una molécula de  $S_2Fe$  produce 2 moléculas de  $H_2SO_4$ , 1 mol de  $S_2Fe$  producirá 2 moles de  $H_2SO_4$ ; calculemos los pesos moleculares de las 2 sustancias:

$$\text{peso molecular de la pirita} = 32 \cdot 2 + 55'8 = 119'8$$

$$\text{peso molecular del ácido sulfúrico} = 1 \cdot 2 + 32 + 16 \cdot 4 = 98$$

El problema se resuelve, finalmente, planteando esta regla de tres:

si para obtener 98 g. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  son necesarios 119'8 g. de  $\text{S}_2\text{Fe}$   
para obtener 1.000 g. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  serán necesarios x g. de  $\text{S}_2\text{Fe}$

siendo el resultado 1.222'45 gramos de pirita.

**Ejemplo 38.-** Una pirita, con una riqueza del 70 %, se tuesta para obtener ácido sulfúrico de acuerdo con las reacciones del ejemplo anterior. Calcular la cantidad de mineral que hay que tostar para producir 1 tonelada de ácido sulfúrico.

Al decir, el enunciado del problema, que la riqueza es del 70 %, da a entender que 1.000 gramos del mineral contienen 700 gramos de pirita y 300 gramos de otra materia cualquiera inservible.

Apoyándonos en las cifras conseguidas en el problema anterior, establezcamos:

si para conseguir 98 g. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se necesitan 119'8 g. de  $\text{S}_2\text{Fe}$

para conseguir 1 tonelada de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se necesitarán x toneladas de  $\text{S}_2\text{Fe}$

resultando  $x = 1'22245$  toneladas de pirita.

Calculemos las toneladas de mineral que son necesarias:

si para conseguir 700 g. de  $\text{S}_2\text{Fe}$  son necesarios 1.000 g. del mineral

para conseguir 1'22245 tn. de  $\text{S}_2\text{Fe}$  serán necesarias x tn. del mineral

resultando  $x = 1'74636$  toneladas del mineral.

## COMPOSICIÓN CENTESIMAL

El cálculo de la composición centesimal de un compuesto es muy sencillo **y lo vamos a explicar desarrollando problemas.**

### MÁS PROBLEMAS

**Ejemplo 39.-** Hallar la composición centesimal del dióxido de carbono sabiendo que su fórmula es  $\text{CO}_2$ .

Composición centesimal de un compuesto es el tanto por ciento en gramos (o en cualquier otra unidad de pesar) que, de cada elemento, hay en el compuesto.

La molécula del gas  $\text{CO}_2$ , formada por carbono y por oxígeno, tiene un peso molecular igual a  $12$  (carbono) +  $2 \cdot 16$  (dos átomos de oxígeno) =  $44$ ; su composición centesimal se deduce averiguando, por cada  $100$  gramos de  $\text{CO}_2$ , cuantos gramos de oxígeno y cuantos gramos de carbono hay en el dióxido; el cálculo de la composición centesimal es fácil, y se hace mediante reglas de tres; de esta forma:

si en  $44$  gramos de  $\text{CO}_2$  hay  $12$  gramos de  $\text{C}$

en  $100$  gramos de  $\text{CO}_2$  habrá  $x$  gramos de  $\text{C}$

de donde:

$$x = \frac{12 \cdot 100}{44} = 27'27 \text{ gramos de C}$$

o lo que es lo mismo:

$$\% \text{ de C} = 27'27 \%$$

Como la molécula del gas  $\text{CO}_2$  tiene sólo  $2$  elementos, no es necesario plantear otra regla de tres para averiguar el tanto por ciento del oxígeno; si se ha partido de  $100$  gramos de  $\text{CO}_2$  y, de estos  $100$  gramos,  $27'27$  gramos son de carbono, el resto de los gramos serán de oxígeno; o sea que en  $100$  gramos de  $\text{CO}_2$  hay, de oxígeno:

$$100 - 27'27 = 72'73 \text{ gramos}$$

y, por consiguiente, el tanto por ciento del oxígeno será

:

$$\% \text{ de O}_2 = 72'73 \%$$

**Ejemplo 40.-** Hallar la composición centesimal del dicromato potásico, sabiendo que su fórmula es  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  y que los pesos atómicos del cromo y del potasio son, respectivamente,  $52$  y  $39$ .

El peso molecular del dicromato potásico es igual a  $52 \cdot 2 + 16 \cdot 7 + 39 \cdot 2 = 294$ ; para averiguar la cantidad de cromo que hay en  $100$  g. de dicromato potásico planteemos esta regla de tres:

si en  $294$  g. del dicromato hay  $52 \cdot 2 = 104$  g. de  $\text{Cr}$

en  $100$  g. del dicromato habrá  $x$  g. de  $\text{Cr}$

de donde:

$$x = \frac{104 \cdot 100}{294} = 35'37 \text{ g. de cromo}$$

por lo que:

$$\% \text{ de Cr} = 35'37 \%$$

Mediante una regla de tres análoga (**hágalo el alumno**) se consigue el tanto por ciento del

oxígeno, resultando ser:

$$\% \text{ de O}_2 = 38'09 \%$$

Queda el potasio; para calcular su % no es necesaria regla de tres alguna, ya que se deduce así:

$$\% \text{ de K} = 100 - 35'37 - 38'09 = 26'54 \%$$

**Ejemplo 41.-** Una mezcla de los gases metano y oxígeno, que ocupa en condiciones normales un volumen de 2 litros, se hace reaccionar según esta reacción:



Después de la reacción el volumen de la mezcla es de 1 litro, también en condiciones normales. Suponiendo que el agua resultante de la reacción **está toda en el estado líquido**, calcular la composición centesimal del gas inicial.

Fíjense en que la reacción (1) no se detiene hasta que uno de los 2 gases, el gas  $\text{CH}_4$  ó el gas  $\text{O}_2$ , desaparece; quiere decirse que el gas final está integrado por  $\text{CO}_2$  y otro gas, que puede ser el gas  $\text{CH}_4$  o el gas  $\text{O}_2$ , o sea por el gas **no consumido**.

También fíjense en que si el volumen inicial es de 2 litros y el volumen final es de 1 litro, al final, el número de moléculas, y el número de moles, es la mitad que antes de iniciarse la reacción. Antes de iniciarse la reacción los números de los moles se deducen así:

si 22'4 litros contienen 1 mol

2 litros contendrán x moles

$$\text{resultando } x \sim 8'93 \cdot 10^{-2} \text{ moles}$$

Usemos ahora otra x; designemos por x a los moles iniciales del gas  $\text{CH}_4$ ; los moles iniciales del gas  $\text{O}_2$  serán  $8'93 \cdot 10^{-2} - x$ . Después de la reacción el número de moles que hay es la mitad de  $8'93 \cdot 10^{-2}$ , o sea  $4'465 \cdot 10^{-2}$  moles.

Supóngase que existe exceso de oxígeno, o sea que los x moles de  $\text{CH}_4$  reaccionan totalmente; en este supuesto, **teniendo en cuenta la reacción (1)**, los moles finales de  $\text{CO}_2$  también serán x, y los moles de  $\text{O}_2$  que han reaccionado serán  $2 \cdot x$ , porque cada molécula de  $\text{CH}_4$  que reacciona implica la reacción de 2 moléculas de  $\text{O}_2$ ; quiere decirse que la mezcla final de gases estaría formada por los gases que siguen:

$$\begin{array}{l} \text{de O}_2 \quad (8'93 \cdot 10^{-2} - x) - 2 \cdot x \text{ moles} \\ \text{de CO}_2 \quad x \text{ moles} \end{array}$$

bien, pues la suma de estas 2 cantidades de moles tiene que ser igual a  $4'465 \cdot 10^{-2}$  moles, ya que estos son los moles que hay en 1 litro de gases; al hacer la igualación (hágala el alumno) resulta:

$$x = 2'2325 \cdot 10^{-2} \text{ moles}$$

y la cifra obtenida para  $x$  son los moles de  $\text{CH}_4$  que había al principio, antes de reaccionar la mezcla de gases; los moles que había del  $\text{O}_2$  serían:

$$8'93 \cdot 10^{-2} - 2'2325 \cdot 10^{-2} \sim 6'7 \cdot 10^{-2} \text{ moles del } \text{O}_2$$

Denominando también por  $x$  a los moles de  $\text{CH}_4$  que había antes de la reacción, **haga el alumno el mismo cálculo pero suponiendo que sea el oxígeno el que desaparece, es decir que exista exceso de metano en la mezcla de los gases antes de reaccionar.** Llegará a este resultado:

$$x = 4'465 \cdot 10^{-2} \text{ moles de } \text{CH}_4 = 4'465 \cdot 10^{-2} \text{ moles de } \text{O}_2$$

Conclusión: el problema tiene 2 soluciones, una cuando en la mezcla de los gases haya exceso de  $\text{O}_2$  y otra cuando exista exceso de  $\text{CH}_4$  en la mezcla inicial; quiere decirse que, tanto si hay exceso de  $\text{CH}_4$  como si hay exceso de  $\text{O}_2$ , puede conseguirse, después de la reacción, un volumen de 1 litro.

Por último, calculemos la composición centesimal de cada una de las 2 mezclas. Primeramente cuando existe exceso de  $\text{O}_2$ ; en este caso, los moles que hay en la mezcla antes de reaccionar son:

$$\frac{2'2325 \cdot 10^{-2} \text{ moles de } \text{CH}_4}{6'7 \cdot 10^{-2} \text{ moles de } \text{O}_2}$$

y como el peso molecular del metano es 16, y el peso molecular del oxígeno es 32, las masas de estos moles serán:

$$\begin{aligned} 2'2325 \cdot 10^{-2} \cdot 16 &= 0'3572 \text{ g. de } \text{CH}_4 \\ 6'7 \cdot 10^{-2} \cdot 32 &= 2'144 \text{ g. de } \text{O}_2 \end{aligned}$$

y la masa de la mezcla:

$$0'3572 + 2'144 = 2'5012 \text{ gramos}$$

La composición centesimal se deduce planteando esta regla de tres:

si en 2'5012 g. de mezcla hay 2'144 g. de  $\text{O}_2$

en 100 g. de mezcla habrá  $x$  g. de  $\text{O}_2$

resultando  $x = 85'72$  gramos de  $\text{O}_2$

La composición centesimal es, por tanto, la siguiente:

$$85'72 \% \text{ de } \text{O}_2 \quad \text{y} \quad 14'28 \% \text{ de } \text{CH}_4$$

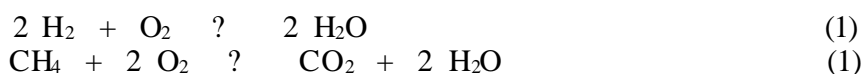
**Concluya el alumno el problema, calculando la segunda composición centesimal, o sea cuando haya exceso de  $\text{CH}_4$ ; el resultado es:**



33'33 % de CH<sub>4</sub> y 66'67 % de O<sub>2</sub>

Obsérvese que, a pesar de que en esta segunda mezcla hay más cantidad de oxígeno que de metano, se consume todo el oxígeno; esto es debido al mayor peso molecular del oxígeno y a que, **según la reacción (1)**, cada molécula de metano reacciona con 2 moléculas de oxígeno.

**Ejemplo 42.-** En condiciones normales de presión y de temperatura, una mezcla de los gases metano, hidrógeno y oxígeno ocupa un volumen de 2 litros; se hacen reaccionar los gases según estas reacciones:



ocupando los gases, después de la reacción, un volumen de 0'5 litros, también en condiciones normales; las moléculas del agua se consideran que están en el estado líquido; calcular la composición centesimal del gas inicial sabiendo que la composición centesimal del gas final es:

75 % de CO<sub>2</sub> y 25 % de O<sub>2</sub>

Del enunciado del problema se deduce que en la mezcla inicial existe exceso de O<sub>2</sub>, por lo que los gases H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> reaccionarán totalmente; también puede deducirse, de las reacciones (1), que todo el gas CO<sub>2</sub> procede del gas CH<sub>4</sub> y que, además, como cada molécula de CH<sub>4</sub> produce 1 molécula de CO<sub>2</sub>, el número de moles de CO<sub>2</sub> que hay en el gas final es igual al número de moles de CH<sub>4</sub> que había en la mezcla inicial de los gases, antes de reaccionar.

Comencemos a resolver el problema calculando los moles de CO<sub>2</sub> que hay en el gas final; como el gas final ocupa, en condiciones normales, un volumen de 0'5 litros, los moles totales del gas final se obtienen así:

si 22'4 litros contienen 1 mol

0'5 litros contendrán m moles

resultando un número total de moles igual a  $2'232 \cdot 10^{-2}$  moles

El enunciado del ejercicio indica que el 75 % del gas final es CO<sub>2</sub>, y este tanto por ciento hay que considerarlo en gramos (**mientras no se diga lo contrario, los tantos por ciento son siempre en peso**), es decir que de 100 g del gas final 75 g. son del gas CO<sub>2</sub>. Hay que deducir los gramos existentes en los  $2'232 \cdot 10^{-2}$  moles del gas final; si el gas final tiene x moles de CO<sub>2</sub>, los moles que tendrá de O<sub>2</sub> serán  $2'232 \cdot 10^{-2} - x$  moles; como los pesos moleculares del CO<sub>2</sub> y del O<sub>2</sub> son, respectivamente, 44 y 32, los pesos de los moles del gas final son:

$$\begin{array}{l} 44 \cdot x \text{ gramos de CO}_2 \text{ y} \\ 32 \cdot (2'232 \cdot 10^{-2} - x) \text{ gramos de O}_2 \end{array}$$

siendo la masa total de los 2 gases:

$$44 \cdot x + 32 \cdot (2'232 \cdot 10^{-2} - x) \text{ gramos}$$

Para conseguir  $x$  planteemos esta regla de tres:

si en 100 g. del gas final hay 75 g. de  $\text{CO}_2$

en  $44 \cdot x + 32 \cdot (2'232 \cdot 10^{-2} - x)$  g. del gas final habrá  $44 \cdot x$  g. de  $\text{CO}_2$

Haga el alumno operaciones y conseguirá  $x \sim 1'53 \cdot 10^{-2}$  moles de  $\text{CO}_2$  y, ojo, que estos son también los moles de  $\text{CH}_4$  del gas inicial. Veamos cuantos moles contenía el gas inicial:

si 22'4 litros de gas contienen 1 mol

2 litros de gas contendrán  $m$  moles

resultando que el número total de moles del gas inicial era  $8'93 \cdot 10^{-2}$  moles

Designemos ahora por "otra"  $x$  a los moles del gas  $\text{H}_2$  existentes en la mezcla de gases inicial; como los moles de  $\text{CH}_4$  que tenía esa mezcla del gas inicial eran  $1'53 \cdot 10^{-2}$ , los moles de  $\text{O}_2$  serían:

$$\text{moles de } \text{O}_2 = 8'93 \cdot 10^{-2} - 1'53 \cdot 10^{-2} - x = 7'4 \cdot 10^{-2} - x \text{ moles} \quad (2)$$

y de estos moles, unos reaccionan con el gas  $\text{H}_2$ , otros reaccionan con el gas  $\text{CH}_4$  y otros no reaccionan; valoremos **estas 3 partidas de moles** del oxígeno:

**Moles de  $\text{O}_2$  que reaccionan con los  $x$  moles de  $\text{H}_2$** ; dado que, según las reacciones (1), 2 moléculas de  $\text{H}_2$  reaccionan con 1 molécula de  $\text{O}_2$ , los moles de  $\text{O}_2$  que reaccionarán con  $x$  moles de  $\text{H}_2$  serán  $\frac{x}{2}$  moles.

**Moles de  $\text{O}_2$  que reaccionan con  $1'53 \cdot 10^{-2}$  moles de  $\text{CH}_4$** ; como 1 molécula de  $\text{CH}_4$ , según las reacciones (1), reacciona con 2 moléculas de  $\text{O}_2$  los moles de  $\text{O}_2$  que reaccionarán con  $1'53 \cdot 10^{-2}$  moles de  $\text{CH}_4$  serán:

$$2 \cdot 1'53 \cdot 10^{-2} = 3'06 \cdot 10^{-2} \text{ moles}$$

**Moles de  $\text{O}_2$  que no reaccionan**; dado que el gas final tiene  $2'232 \cdot 10^{-2}$  moles y, de estos moles,  $1'53 \cdot 10^{-2}$  moles son de  $\text{CO}_2$ , los moles de  $\text{O}_2$  que hay en este gas final serán:

$$2'232 \cdot 10^{-2} - 1'53 \cdot 10^{-2} = 0'702 \cdot 10^{-2} \text{ moles}$$

Bien, pues la suma de estas 3 partidas de moles de  $\text{O}_2$  es igual a los moles totales de  $\text{O}_2$  que se dedujeron mediante la operación (2); realice el alumno los cálculos y comprobará que

$$x = 2'425 \cdot 10^{-2} \text{ moles de } \text{H}_2$$

Ya tenemos los moles de los 3 gases antes de efectuarse la reacción, porque los moles del gas  $\text{O}_2$  (de acuerdo con la expresión (2)) son:

$$7'4 \cdot 10^{-2} - x = 7'4 \cdot 10^{-2} - 2'425 \cdot 10^{-2} = 4'975 \cdot 10^{-2} \text{ moles de O}_2$$

Seguidamente, deduzcamos las masas de todos estos moles multiplicándolos por sus respectivos pesos moleculares; son:

$$\text{del gas H}_2 \quad 2 \cdot 2'425 \cdot 10^{-2} = 0'0485 \text{ g.}$$

$$\text{del gas CH}_4 \quad 16 \cdot 1'53 \cdot 10^{-2} = 0'2448 \text{ g.}$$

$$\text{del gas O}_2 \quad 32 \cdot 4'975 \cdot 10^{-2} = 1'592 \text{ g.}$$

La masa total del gas será la suma de estas 3 masas, es decir:

$$1'8853 \text{ gramos}$$

Ya es fácil conseguir la composición centesimal que pide el enunciado del problema, planteando reglas de tres como esta:

si en 1'8853 g. del gas inicial hay 0'0485 g. del gas H<sub>2</sub>

en 100 g. del gas inicial habrá x g. del gas H<sub>2</sub>

**Concluya el problema el alumno.** La composición centesimal es:

84'45 % del gas O<sub>2</sub>

12'98 % del gas CH<sub>4</sub>

2'57 % del gas H<sub>2</sub>

## CONCEPTOS SOBRE LOS GASES

Las moléculas de cualquier sustancia ejercen, entre sí, acciones de atracción y acciones de repulsión; cuando las fuerzas de repulsión son mayores que las fuerzas de atracción, las moléculas tienden a expandirse y esto es, precisamente, lo que sucede cuando las moléculas se encuentran en el estado gaseoso: las fuerzas de repulsión son mayores que las fuerzas de atracción y, por eso, las moléculas de los gases tienden a expandirse, ocupando la totalidad del volumen del recipiente que contiene al gas.

Se conoce por el nombre de **gas ideal**, y también **gas perfecto**, a un gas hipotético que tiene estas 2 cualidades:

1º.- Sus moléculas no ejercen, entre sí, acciones de atracción.

2º,- Sus moléculas carecen de volumen; debido a esta cualidad, los gases reales más parecidos al gas ideal son el hidrógeno y el helio, porque son los que tienen el menor volumen.

**Presión de un gas.-** Las moléculas de los gases están en constante movimiento; al chocar una molécula contra una pared del recipiente que contiene al gas, lo hace con una fuerza cuyo valor es:  $f = m \cdot a$ , siendo  $m$  la masa de la molécula, y  $a$  la aceleración que tiene la molécula en el momento del choque.

Si se suman las fuerzas con las que todas las moléculas están chocando contra las paredes del recipiente que contiene al gas, y se divide esta suma por la superficie del recipiente, se obtiene la presión que el gas está ejerciendo sobre las paredes del recipiente.

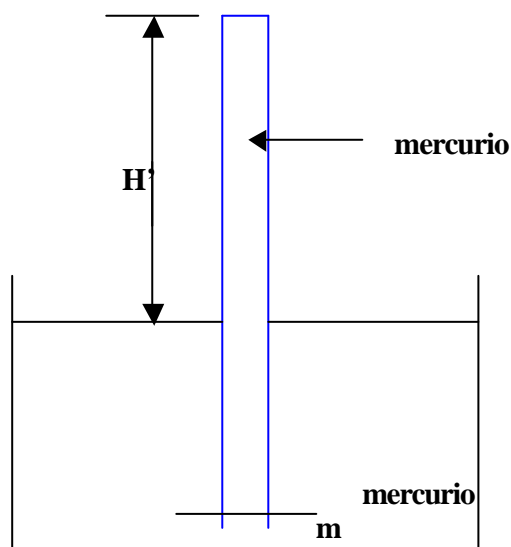
Recuérdese que las unidades de fuerza y de presión son:

**En el sistema C. G. S.,** la unidad de fuerza es **la dina**, y la unidad de presión es **la baria**; una

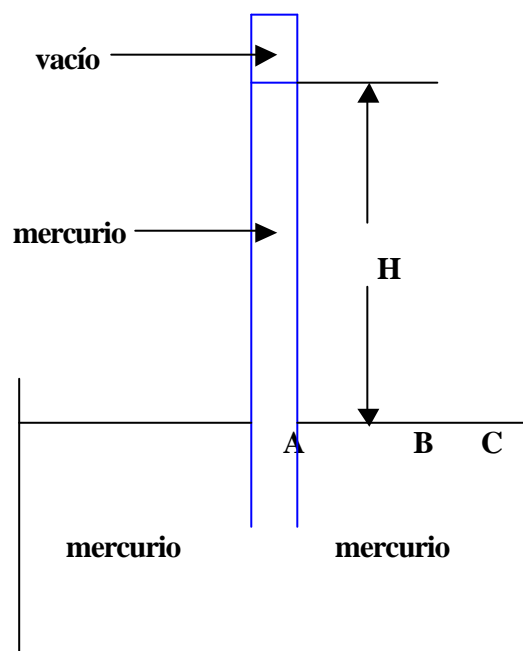
$$\text{baria es igual a } \frac{1 \text{ dina}}{1 \text{ cm}^2} = 1 \text{ dina} \cdot 1 \text{ cm}^{-2}.$$

**En el sistema S. I. (Sistema Internacional),** también llamado M. K. S., la unidad de fuerza es **el newton**, y la unidad de presión es **el pascal**; un pascal es igual a  $\frac{1 \text{ newton}}{1 \text{ m}^2} = 1 \text{ newton} \cdot 1 \text{ m}^{-2}$ .

Cuando se trabaja con los gases que componen el aire atmosférico, la unidad de presión más utilizada es **la atmósfera**; para definir la atmósfera, se va a exponer el experimento de Torricelli; Torricelli llenó de mercurio un tubo de vidrio, de aproximadamente 1 m de longitud; el tubo estaba **abierto por uno de sus extremos y cerrado por el otro extremo**; el tubo, lleno de mercurio, lo volcó en una cubeta que contenía mercurio, de forma tal que se evitara la entrada de aire en el tubo, taponando **el extremo abierto** con un objeto  $m$ , como indica esta figura:



Una vez introducido el tubo en la cubeta, Torricelli quitó el tapón  $m$ ; entonces el mercurio, debido a su peso, cayó del tubo a la cubeta, **pero no cayó a la cubeta la totalidad del mercurio del tubo**; en efecto, la diferencia de nivel  $H'$ , entre el mercurio del tubo y el mercurio de la cubeta, se redujo a la diferencia de nivel  $H$  que señala esta otra figura:



quedando una zona del tubo vacía, sin molécula alguna.

Analicemos esta última figura; el sistema se encuentra en equilibrio porque, aún cuando las moléculas del mercurio estén en constante movimiento, el conjunto del sistema permanece estacionario; estando el sistema en equilibrio, **todas las moléculas situadas en el mismo nivel**

**horizontal se encontrarán sometidas a la misma presión;** por ejemplo, las moléculas que están en el punto B están sometidas a la misma presión que las moléculas que están en el punto C porque, si no fuera así, y las moléculas del punto C estuvieran sometidas a más presión que las moléculas del punto B, se produciría un movimiento de moléculas del punto C al punto B, concepto que no sucede. Por idéntico motivo, las moléculas que están en el punto A, punto perteneciente al mismo plano horizontal que el B y el C, se encuentran sometidas a la misma presión que las moléculas que están en los puntos B y C.

¿A qué presión se encuentran sometidas las moléculas situadas en los puntos B y C?; muy fácil, a la presión originada por el peso de todos los gases atmosféricos, o sea **a la presión atmosférica**. ¿A qué presión se encuentran sometidas las moléculas situadas en el punto A?; muy fácil, a la presión originada por el peso de la columna de mercurio de altura H. **Consecuencia: las 2 presiones son iguales.**

El valor de H, al nivel del mar, oscila entre 740 mm y 780 mm; **el valor de la unidad denominada atmósfera es el de 760 mm de columna de mercurio.**

**Relación entre la atmósfera, los pascales y las barias.-** Deduzcamos cuantos pascales equivalen a 1 atmósfera; el pascal es la unidad de presión en el sistema S.I.; para averiguar cuantos pascales equivalen a 1 atmósfera pasaremos, las cifras que definen la atmósfera, al sistema S.I.; por consiguiente, la columna de altura  $H = 760$  mm, de la figura que explica el experimento de Torricelli, deberá expresarse en metros; si H vale 0'76 m, y a la sección del tubo la denominamos  $S$  m<sup>2</sup>, el volumen del mercurio que hay en el tubo es:

$$V = S \cdot H = 0'76 \cdot S \text{ m}^3$$

Calculemos, seguidamente, el peso de este mercurio; la densidad, o peso específico, del mercurio es:

$$d = 13'595 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \quad (1)$$

en el sistema C.G.S.; para averiguar el valor de la densidad del mercurio en el sistema S.I., se utilizarán estas 2 igualdades entre unidades:

$$1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ o, lo que es lo mismo } 1 \text{ cm}^{-3} = 10^6 \text{ m}^{-3}$$

y al sustituir estas unidades en la expresión (1), se tiene:

$$d = 13'595 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot 10^6 \text{ m}^{-3} = 13'595 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

bien, pues si esta es la densidad del mercurio en el sistema S.I., el peso del mercurio contenido en el tubo, que es igual al volumen por la densidad, será:

$$P = 0'76 \cdot S \text{ m}^3 \cdot 13'595 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 10'3322 \cdot 10^3 \cdot S \text{ kg}.$$

pero este peso, medido en kilos-peso, debe de ser pasado a newtons, porque el newton es la unidad de fuerza en el sistema S.I.; como 1 kilo-peso es igual a 9'8 newtons, el peso en

newtons es:

$$P = 10'3322 \cdot 10^3 \cdot S \cdot 9'8 \text{ newtons} = 1'0126 \cdot 10^5 \cdot S \text{ newtons}$$

Al dividir el peso por la superficie, cuyo valor es de  $S \text{ m}^2$ , se consigue la presión en pascales; hagámoslo:

$$\text{presión} = \frac{1'0126 \cdot 10^5 \cdot S \text{ newtons}}{S \text{ m}^2} = 1'0126 \cdot 10^5 \text{ pascales}$$

Hallemos, a continuación, la relación entre la atmósfera y las barías; el razonamiento que se va a utilizar es idéntico al utilizado para averiguar la relación entre la atmósfera y los pascales, aunque trabajando con unidades del sistema C.G.S.; la columna de mercurio tendrá una altura de 76 cm, igual a 760 mm; si la sección del tubo es de  $S \text{ cm}^2$ , el volumen del mercurio contenido en el tubo es:

$$V = 76 \cdot S \text{ cm}^3$$

y como la densidad,  $d = 13'595 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , está expresada en el sistema C.G.S., el peso del mercurio en gramos es:

$$P = 76 \cdot S \cdot 13'595 \text{ gramos}$$

Este peso tiene que ser pasado a dinas, ya que la dina es la unidad de fuerza en el sistema C.G.S.; como 1 gramo es igual a 980 dinas, el peso en dinas será:

$$P = 76 \cdot 13'595 \cdot 980 \cdot S \text{ dinas} = 1'0126 \cdot 10^6 \cdot S \text{ dinas}$$

y al dividir este peso, en dinas, por la superficie del tubo, en  $\text{cm}^2$ , se obtiene la presión en barías; hagámoslo:

$$\text{presión} = \frac{1'0126 \cdot 10^6 \cdot S \text{ dinas}}{S \text{ cm}^2} = 1'0126 \cdot 10^6 \text{ barías}$$

**Relaciones entre las unidades de fuerza y de presión de los sistemas C. G. S. y S.I.-**  
Se sabe que:

$$\begin{aligned} 1 \text{ kilo-peso} &= 9'8 \text{ newtons} \\ 1 \text{ gramo} &= 980 \text{ dinas} \end{aligned}$$

Como 1 kilo-peso es igual a 1.000 gramos, deducimos:

$$1.000 \text{ gramos} = 9'8 \text{ newtons} = 980.000 \text{ dinas}$$

por consiguiente:

$$1 \text{ newton} = 10^5 \text{ dinas}$$

Por otro lado, se han obtenido para la atmósfera estos valores:

$$\begin{aligned} 1 \text{ atmósfera} &= 1'0126 \cdot 10^5 \text{ pascales} \\ 1 \text{ atmósfera} &= 1'0126 \cdot 10^6 \text{ barias} \end{aligned}$$

$$\text{luego: } \mathbf{1 \text{ pascal} = 10 \text{ barias}}$$

**Unidades de presión meteorológicas.-** En meteorología es normal medir la presión atmosférica en milibares; **un milibar es igual a 1.000 barias**, es decir:

$$1 \text{ milibar} = 1.000 \text{ barias}$$

Para la presión de 760 mm de columna de mercurio, o sea para la presión de 1 atmósfera, se ha deducido:

$$1 \text{ atmósfera} = 1'0126 \cdot 10^6 \text{ barias}$$

luego el valor de esta presión en milibares será:

$$1 \text{ atmósfera} = 1'0126 \cdot 10^3 \text{ milibares} = 1'0126 \text{ bares}$$

ya que **el bar es igual a 1.000 milibares**.

**El bar es, aproximadamente, igual a la presión que ejerce 1 kilo-peso sobre una superficie de 1 cm<sup>2</sup>.**

**Relación entre la atmósfera y el julio.-** Se sabe que el julio es la unidad de trabajo en el sistema S. I., y que está relacionado con la unidad de fuerza por la expresión:

$$1 \text{ julio} = 1 \text{ newton} \cdot 1 \text{ m}$$

o lo que es lo mismo:

$$1 \text{ newton} = \frac{1 \text{ julio}}{1 \text{ m}}$$

En el sistema S. I., la relación entre la atmósfera y el pascal es:

$$1 \text{ atmósfera} = 1'0126 \cdot 10^5 \text{ pascales} = 1'0126 \cdot 10^5 \frac{\text{newton}}{\text{m}^2}$$

y si, en esta última expresión, sustituimos el newton por su valor en función del julio, se tiene:

$$1 \text{ atmósfera} = 1'0126 \cdot 10^5 \cdot \frac{\text{julio}}{\text{m}^2} = 1'0126 \cdot 10^5 \cdot \frac{\text{julio}}{\text{m}^3}$$

deduciéndose, de esta última igualdad, esta **otra importante** igualdad:

$$1 \text{ atmósfera} \cdot 1 \text{ m}^3 = 1'0126 \cdot 10^5 \text{ julios}$$



o lo que es lo mismo:

$$1 \text{ atmósfera} \cdot 10^3 \text{ litros} = 1'0126 \cdot 10^5 \text{ julios}$$

o lo que es lo mismo:

$$1 \text{ atmósfera} \cdot 1 \text{ litro} = 1'0126 \cdot 10^2 \text{ julios}$$

que demuestra un concepto muy importante: **el producto de la presión de un gas por su volumen es un término energético**, ya que puede convertirse en julios y también, por supuesto, en calorías.

**Otros valores de la constante de los gases.-** Consideremos la igualdad:

$$R = 0'08206 \frac{\text{atmósfera} \cdot \text{litro}}{\text{moles} \cdot \text{K}}$$

Se acaba de demostrar que el **producto atmósfera · litro** es un término energético; por consiguiente, si el término **atmósfera · litro** es transformado en julios, o en calorías, puede obtenerse el valor de R en función de los julios, o de las calorías.

En efecto, sustituyendo en la constante R el valor del producto atmósfera · litro deducido en el capítulo anterior, se tiene:

$$R = 0'08206 \cdot \frac{1'0126 \cdot 10^2 \text{ julios}}{\text{moles} \cdot \text{K}} = 8'309 \frac{\text{julios}}{\text{moles} \cdot \text{K}}$$

Aclaremos que el valor real de R en función de los julios es 8'314, en lugar de 8'309 ; ha resultado el valor 8'309 porque tanto la cifra 0'08206 como la cifra 1'0126 cuentan con más números decimales.

Pasemos a las calorías. Como 1 julio es igual a 0'24 calorías, se tiene:

$$R = 1'9872 \frac{\text{calorías}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 1'9872 \text{ calorías} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

## MÁS PROBLEMAS

**Ejemplo 43.-** Un recipiente de 10 litros, **abierto** y a la temperatura de 20° C, se calienta a 200° C. Calcular la cantidad de aire que escapa a la atmósfera y la fracción del gas inicial que queda dentro del recipiente, después de calentar.

Fracción es lo mismo que tanto por ciento.

El enunciado indica que, a la presión atmosférica, tenemos un recipiente como el del esquema que sigue:



Si el recipiente se calienta, el volumen del aire aumenta y, como el aire no cabe en el recipiente, parte del aire pasa a la atmósfera. Calculemos el volumen que ocupan los 10 litros de aire cuando se calientan a 200° C, aplicando la expresión:

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

en la que P es la misma en los 2 miembros, porque es la presión atmosférica, o sea que una P “se va” con la otra P; si V y T son las condiciones del gas “frío” y V' y T' son las condiciones del gas caliente, se tiene:

$$\frac{10}{273 + 20} = \frac{V'}{273 + 200}$$

resultando  $V' = 16'14$  litros

Como el recipiente sólo puede contener 10 litros de aire, a la atmósfera “se van” 6'14 litros de aire.

La fracción del gas inicial que queda en el recipiente, que es la segunda pregunta del enunciado, se obtiene calculando el tanto por ciento, del gas inicial, que queda en el recipiente; si el gas inicial ocupa, después de calentar, el volumen de 16'14 litros, para deducir el tanto por ciento de lo que queda en el recipiente planteemos:

si de 16'14 litros quedan en el recipiente 10 litros  
de 100 litros quedarán en el recipiente x litros

de donde se deduce que x es igual a 61'96 litros, luego lo que queda en el recipiente es el 61'96 % del gas inicial.

**Ejemplo 44.- Problema a resolver por el alumno.** Un gas ocupa un volumen de 10 litros a la presión de 2 atmósferas y a la temperatura de 20° C. Calcular el volumen que ocupará el mismo gas a la presión de 700 mm de columna de mercurio y a la temperatura de 400 K.

Resultado: 29'64 litros.

**Ejemplo 45.- Problema a resolver por el alumno.** Tres gramos de un gas ocupan un volumen de 1 litro en las condiciones normales de presión y de temperatura. Calcular el peso molecular del gas.

Resultado: 67'26.

**Ejemplo 46.- Problema a resolver por el alumno.** Tres gramos de un gas ocupan un volumen de 10 litros a la presión de 2 atmósferas y a la temperatura de 30° C. Calcular el peso molecular del gas.

Resultado: 3'73.

**Ejemplo 47.-** El acetileno y el hidrógeno reaccionan de esta manera:



produciendo etano,  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

Supongamos que una mezcla de acetileno y de hidrógeno, de la que se sabe que hay exceso de hidrógeno, ocupa un volumen de  $100 \text{ cm}^3$  en las condiciones normales; se hace reaccionar totalmente la mezcla y, después de la reacción, el volumen es de  $90 \text{ cm}^3$  también en las condiciones normales; deducir la fracción de moles de acetileno existentes en la mezcla inicial.

Como hay exceso de hidrógeno, y la reacción es total, después de la reacción el gas está formado por hidrógeno y por etano; todo el acetileno ha reaccionado.

Fíjense en que puede calcularse el número de moles de la mezcla inicial, porque el volumen es igual 0'1 litros y las condiciones son las normales; en efecto, aplicando la ley general del gas ideal a las cifras del enunciado se obtiene:

$$1 \cdot 0'1 = n \cdot 0'08206 \cdot 273$$

$$\text{resultando, } n = 4'464 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \quad (2)$$

Supóngase que, de estos moles,  $x$  son los moles de acetileno que, como se sabe, reaccionan totalmente; si cada molécula de acetileno reacciona con 2 moléculas de hidrógeno, los  $x$  moles de acetileno reaccionarán con  $2 \cdot x$  moles de hidrógeno, dando como producto  $x$  moles de etano; para comprender mejor lo que se acaba de razonar se expone la reacción (1) de esta otra forma:



Quiere decirse que  $3 \cdot x$  moles, antes de la reacción, se transforman en  $x$  moles, después de la reacción, luego con la reacción desaparecen  $2 \cdot x$  moles; como el volumen pasa de  $100 \text{ cm}^3$  a

90 cm<sup>3</sup>, y como los  $2 \cdot x$  moles que han desaparecido, al producirse la reacción, son los causantes de esta disminución del volumen, los  $2 \cdot x$  moles, en condiciones normales, ocuparán un volumen de  $100 - 90 = 10$  cm<sup>3</sup>; al aplicar la ley general del gas ideal, a estos  $2 \cdot x$  moles, se tiene:

$$1 \cdot 0'01 = 2 \cdot x \cdot 0'08206 \cdot 273$$

$$\text{de donde: } x = 2'232 \cdot 10^{-4} \text{ moles de acetileno}$$

Bien, pues si estos son los moles de acetileno que hay en la mezcla inicial, como el número total de moles es el que indica la igualdad (2), planteemos:

$$\begin{array}{l} \text{si en } 4'464 \cdot 10^{-3} \text{ moles de mezcla hay } 2'232 \cdot 10^{-4} \text{ moles de } C_2H_2 \\ \text{en } 100 \text{ moles de mezcla habrá } y \text{ moles de } C_2H_2 \end{array}$$

resultando para  $y$  el valor de 5 moles, que es lo mismo que decir que, en la mezcla inicial, el 5 % de los moles son de acetileno o sea que, de 100 moléculas, 5 moléculas son de acetileno y 95 moléculas son de hidrógeno.

El concepto de **fracción molar** suele utilizarse más que el concepto del tanto por ciento, para expresar la composición de las mezclas gaseosas; la **fracción molar** es el tanto por uno; la **fracción molar del acetileno**, en la mezcla inicial de este ejemplo, es 0'05 y la **fracción molar del hidrógeno** será 0'95.

**Ejemplo 48.-** Con los mismos datos del ejemplo anterior, calcular la fracción en masa (**no molar sino en masa**), que hay de etano en la mezcla final.

La mezcla final está integrada por  $x$  moles de etano, o sea por  $2'232 \cdot 10^{-4}$  moles de etano, y por los moles de hidrógeno que no han reaccionado; los moles de hidrógeno de la mezcla inicial eran los totales menos  $x$  moles de acetileno, es decir:

$$4'464 \cdot 10^{-3} - x$$

y como han reaccionado  $2 \cdot x$  moles de hidrógeno, los moles de hidrógeno que quedarán en la mezcla final serán:

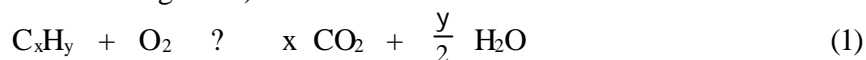
$$4'464 \cdot 10^{-3} - x - 2 \cdot x = 3'7944 \cdot 10^{-3} \text{ moles de hidrógeno}$$

**Concluya el problema el alumno**, calculando las masas de estos moles (el peso molecular del etano es 30), siendo el resultado del problema que el

$$46'88 \% \text{ de la masa es de etano}$$

**Ejemplo 49.-** 20 litros de un gas cuyas moléculas están formadas por carbono y por hidrógeno, reaccionan totalmente con oxígeno. Como resultado de la reacción se forman 60 litros de una mezcla de los gases CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, en las mismas condiciones de presión y de temperatura que los 20 litros iniciales. Deducir la fórmula del compuesto de carbono y de hidrógeno, y calcular la cantidad de oxígeno que se ha necesitado para efectuar la reacción.

Si suponemos que la fórmula del gas inicial es  $C_xH_y$ , su reacción de combustión será (sin considerar los moles del gas  $O_2$ ) esta:



luego cada mol de  $C_xH_y$  produce  $x$  moles de  $CO_2$  e  $\frac{y}{2}$  moles de  $H_2O$ ; expresemos la reacción (1) para  $n$  moles (seguimos sin considerar los moles de oxígeno):



Recuérdese que si la presión y la temperatura son constantes, antes de la reacción y después de la reacción, **los volúmenes son proporcionales a los números de moles**; pero no solamente lo vamos a recordar sino que, además, lo vamos a demostrar; apliquemos la ley general del gas ideal a los gases del problema, antes de la reacción y después de la reacción:

$$\text{antes de la reacción} \quad ? \quad \frac{P \cdot 20}{T} = n \cdot R$$

$$\text{después de la reacción} \quad ? \quad \frac{P \cdot 60}{T} = n' \cdot R$$

y dividiendo estas 2 expresiones se tiene:

$$\frac{20}{60} = \frac{n}{n'} \quad (3)$$

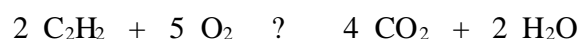
comprobándose la proporcionalidad entre los números de moles y los volúmenes.

Continuemos. Vamos a sustituir ahora, en la igualdad (3),  $n'$  por su valor según la expresión (2):

$$\frac{20}{60} = \frac{n}{x \cdot n + \frac{y}{2} \cdot n} = \frac{2}{2 \cdot x + y}$$

resultando una ecuación con 2 incógnitas y, para resolverla, tenemos que apoyarnos en que tanto  $x$  como  $y$  tienen que ser 2 números enteros y pequeños; la solución es fácil ya que ensayando, tanto para  $x$  como para  $y$ , los valores 1, 2, 3,...se llega enseguida a la solución:  $x = 2$ ,  $y = 2$ , luego la fórmula del compuesto es  $C_2H_2$ .

Resuelta la primera pregunta del enunciado del problema, pasemos a la segunda: cantidad de oxígeno. Conocido el compuesto, su reacción con el oxígeno es:

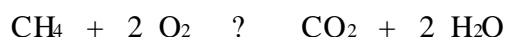


pero dejemos al alumno sólo para que deduzca la cantidad de oxígeno; el resultado es:

50 litros de  $O_2$

**Ejemplo 50.-** Cuantos gramos de metano son necesarios para que, al quemarlos, se produzcan 200 litros de la mezcla de los gases  $CO_2$  y  $H_2O$  a la temperatura de  $600^\circ C$  y a la presión de 8 atmósferas.

El gas metano,  $CH_4$ , al quemarlo reacciona así:



o sea que cada mol de metano produce, al ser quemado, 3 moles de gases; y ¿cuantos moles de gases se producen?; esta pregunta puede ser fácilmente resuelta por el alumno, porque se conocen todas las cifras necesarias para ello; el resultado es:

$$n = 22'334 \text{ moles de gases}$$

y como la tercera parte de estos moles son de metano, siga el alumno calculando y obtendrá la solución al problema, que es:

$$119'12 \text{ gramos de metano.}$$

**Ejemplo 51.-** Se quema 1 litro de un compuesto gaseoso cuyas moléculas solamente contienen átomos de carbono, de hidrógeno y de nitrógeno. En el supuesto de que la cantidad de oxígeno utilizado sea la justa para la completa combustión, el gas producido está integrado por 0'4444 litros de  $CO_2$ , 0'6666 litros de  $H_2O$  y por 0'2222 litros de  $N_2$ , estando **todos los gases** a la temperatura de 500 K y a la presión de 2 atmósferas. Calcular la cantidad de oxígeno que se ha necesitado.

El oxígeno que se ha necesitado está contenido en los gases  $CO_2$  y  $H_2O$  porque, de acuerdo con el enunciado, el gas  $N_2$  no se combina con el oxígeno.

Conocidas la presión, la temperatura y el volumen del gas  $CO_2$ , calcule el alumno sus moles; son:

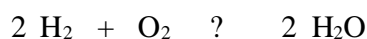
$$n = 0'02166 \text{ moles de } CO_2$$

pero, ojo, estos son también los moles de  $O_2$  utilizados para quemar al carbono, porque cada molécula de  $CO_2$  contiene 1 molécula de  $O_2$ .

De la misma forma, calcule el alumno los moles del gas  $H_2O$  ; son:

$$n = 0'0325 \text{ moles de } H_2O$$

y los moles de oxígeno utilizados para quemar al hidrógeno serán la mitad de estos moles, porque el hidrógeno se quema así:



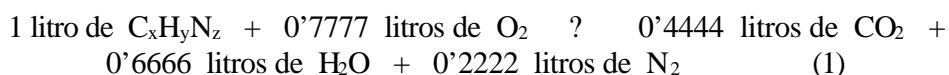
Quiere decirse que los moles de oxígeno utilizados para quemar al compuesto son:

$$0'02166 + 0'01625 = 0'03791 \text{ moles de } O_2.$$

**Ejemplo 52.-** Se parte de los datos del ejemplo anterior. Demostrar que la relación entre los volúmenes no varía, al variar la presión y al variar la temperatura, con la condición de que, tanto la presión como la temperatura, **de cada gas**, sean las mismas.

La fórmula del compuesto es  $C_xH_yN_z$ , siendo los sub-índices  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , 3 números enteros y pequeños.

A partir de los datos del anterior problema se deduce:



Lo que pide el problema es que se demuestre que esta relación entre los volúmenes (**la relación de esta última expresión**), se cumple a cualquier presión y a cualquier temperatura. La relación se cumple a 500 K y a la presión de 2 atmósferas; bien, pues demostremos que la relación también se cumple en las condiciones normales de presión y de temperatura; escojamos 2 gases de la expresión (1), por ejemplo los gases  $C_xH_yN_z$  y  $CO_2$  cuya relación entre volúmenes es 1 litro y 0'4444 litros.

Calcule el alumno el volumen que tendría 1 litro del gas  $C_xH_yN_z$  (que se sabe que está a la temperatura de 500 K y a 2 atmósferas de presión) en las condiciones normales; el resultado es 1'092 litros.

Haga el alumno el mismo cálculo para el gas  $CO_2$ , siendo en este caso el resultado de 0'48528 litros.

Se ha llegado a la conclusión de que, en las condiciones normales de presión y de temperatura, un volumen de 1'092 litros del gas  $C_xH_yN_z$  produce, al reaccionar con el oxígeno, un volumen de 0'48528 litros del gas  $CO_2$ ; para deducir el volumen del gas  $CO_2$  producido por 1 litro de  $C_xH_yN_z$  planteemos:

$$\begin{aligned} \text{si } 1'092 \text{ litros de } C_xH_yN_z \text{ producen } 0'48528 \text{ litros de } CO_2 \\ 1 \text{ litro de } C_xH_yN_z \text{ producirá } x \text{ litros de } CO_2 \end{aligned}$$

resultando que  $x$  es exactamente igual a 0'4444 litros

Resultado que, por otro lado, es lógico, ya que al hacer el alumno el cálculo de los volúmenes habrá observado que todos los términos, excepto los volúmenes, son los mismos en cada uno de los 2 cálculos. Esta conservación de la relación entre los volúmenes también es cumplida por cualquier otra pareja de los demás gases que intervienen en la reacción (1), y también para cualesquiera otras condiciones de presión y de temperatura distintas de las normales, como se puede comprobar realizando unos cálculos análogos a los efectuados.

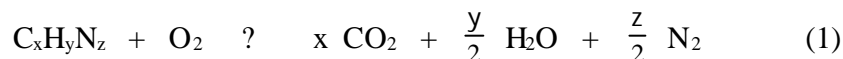
**Ejemplo 53.-** Se quema totalmente 1 litro de un compuesto gaseoso cuyas moléculas solamente contienen átomos de carbono, de hidrógeno y de nitrógeno. Como productos de la combustión se obtienen

$$\frac{4}{9} \text{ litros de CO}_2, \frac{6}{9} \text{ litros de H}_2\text{O y } \frac{2}{9} \text{ litros de N}_2$$

deducir la fórmula empírica del compuesto.

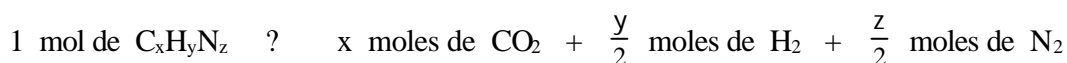
Obsérvese que el enunciado del problema no cita presiones ni temperaturas; esto es debido a que, como se demostró en el ejemplo anterior las relaciones entre los volúmenes son independientes de la presión y de la temperatura; pero, ojo, el hecho de que las relaciones entre los volúmenes sea constante, sea cual sea la presión y sea cual sea la temperatura, se cumple **siempre que la presión de cada uno de los reaccionantes sea la misma que la presión de cada uno de los productos, y siempre que la temperatura de los reaccionantes sea la misma que la temperatura de los productos;** lo que se demostró en el ejemplo anterior es que las relaciones entre volúmenes de productos y volúmenes de reaccionantes eran constantes cuando, **los dos, productos y reaccionantes,** se encontraban en las mismas condiciones de presión y de temperatura.

Si la fórmula del compuesto que pide el enunciado del ejercicio es  $C_xH_yN_z$ , su reacción de combustión (cuéntense los átomos a un lado y al otro del símbolo  $?$ ) será:

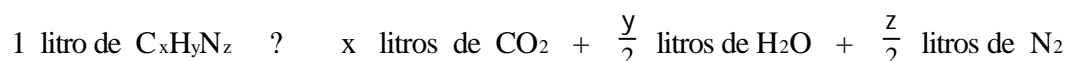


en la que se ha omitido el coeficiente del gas  $O_2$  por no ser necesario; fácilmente puede deducirse que ese coeficiente es igual a  $x + y/4$ .

La reacción (1) es igual (vamos a prescindir de los átomos de oxígeno que reaccionan para no complicar el análisis) a esta otra reacción entre moles:



y también igual a esta otra reacción entre litros:



Bien, pues si 1 litro del gas  $C_xH_yN_z$  produce, según el enunciado del problema,  $\frac{4}{9}$  litros



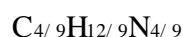
del gas  $\text{CO}_2$ ,  $x$  tiene que ser igual a  $\frac{4}{9}$ ; de la misma forma, si 1 litro del gas  $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z$  produce, según el enunciado,  $\frac{6}{9}$  de litros del gas  $\text{H}_2\text{O}$ , el valor de  $y$  se obtiene de esta igualdad:

$$\frac{y}{2} = \frac{6}{9}$$

y también de la misma forma se obtiene el valor de  $z$  de esta otra igualdad:

$$\frac{z}{2} = \frac{2}{9}$$

Conocidos los valores de  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , la fórmula del compuesto es:



que, al multiplicarla por 9, queda así:



No obstante, esta fórmula no es la empírica (**aunque pueda ser la fórmula real**), porque la fórmula empírica es la más simple que pueda conseguirse, y la fórmula más simple se consigue dividiendo la última fórmula por 2; **la fórmula empírica es esta:**



### LEY DE DALTON

En un recipiente cerrado de volumen  $V$ , y a una temperatura fija  $T$ , hay varios gases, que designaremos con las letras  $A, B, C, D, \dots$ , cuyos comportamientos son análogos al del gas ideal. Si denominamos por  $n$  al número total de moles, y por  $n_A, n_B, n_C, n_D, \dots$  al número de moles de cada gas, se verificará:

$$n = n_A + n_B + n_C + n_D + \dots$$

Dadas estas condiciones, apliquemos, a cada gas, la ley general del gas ideal; se obtendrán las siguientes igualdades:

$$P_A \cdot V = n_A \cdot R \cdot T \quad (1)$$

$$P_B \cdot V = n_B \cdot R \cdot T \quad (1)$$

$$P_C \cdot V = n_C \cdot R \cdot T \quad (1)$$

$$P_D \cdot V = n_D \cdot R \cdot T \quad (1)$$

.....

siendo  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_C$ ,  $P_D$ ,... las presiones parciales de cada gas.

La presión total de todos los gases será igual a la suma de las presiones parciales de cada uno de los gases, o sea que si designamos por  $P_t$  a la presión total se tiene:

$$P_t = P_A + P_B + P_C + P_D + \dots$$

verificándose también esta otra igualdad:

$$P_t \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (2)$$

Dividiendo entre sí cualquiera de las igualdades (1) por la igualdad (2), se obtienen expresiones como la que sigue:

$$\frac{P_C}{P_t} = \frac{n_C}{n}$$

y dividiendo entre sí cualquiera de las igualdades (1) se tiene:

$$\frac{P_C}{P_A} = \frac{n_C}{n_A}$$

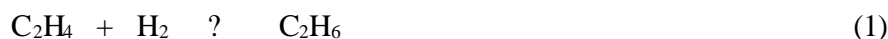
Bien, pues hemos llegado a la ley de Dalton, que dice: **si el volumen y la temperatura son constantes (son fijos) existe proporcionalidad entre las presiones de cada gas y sus números de moles.**

### MÁS PROBLEMAS

**Ejemplo 54.- Problema a resolver por el alumno.** Al vaporizar 3 gramos de una sustancia a la temperatura de 680 K y a la presión de 400 mm de columna de mercurio, se comprueba que ocupa un volumen de 2 litros. Calcular el peso molecular de la sustancia.

Solución: el peso molecular de la sustancia es 159.

**Ejemplo 55.-** Se hacen reaccionar una mezcla de eteno y de hidrógeno, según esta reacción:



La presión total de la mezcla inicial es de 500 mm de columna de mercurio; después de la reacción, la presión total se reduce a 400 mm. Sabiendo que existe exceso de hidrógeno, y que la totalidad del eteno se transforma en etano, deducir cual era la fracción molar del eteno en la mezcla inicial. El volumen y la temperatura son constantes.

Recordemos el concepto de fracción molar: **la fracción molar del eteno es igual al tanto por uno que la mezcla tiene de moles de eteno**, y se deduce mediante este planteamiento:

si en  $n$  moles del gas total hay  $n_e$  moles de eteno  
 en 1 mol del gas total habrá  $x$  moles del eteno

bien, pues  $x$  es la fracción molar y su valor es (como el volumen es fijo, vamos a aplicar la ley de Dalton):

$$x = \frac{n_e}{n} = \frac{P_e}{P_{\text{total}}}$$

y como conocemos la presión total del gas inicial, lo que se ha de calcular es la presión parcial del eteno antes de que se produzca la reacción.

Si designamos por  $P_h$  a la presión parcial del hidrógeno antes de producirse la reacción, de acuerdo con el enunciado tenemos:

$$P_e + P_h = 500 \quad (2)$$

Por otro lado, al producirse la reacción (1) todos los moles de eteno se transforman en moles de etano, luego la presión parcial del etano será también igual a  $P_e$  ya que, recordando la ley de Dalton, las presiones parciales son proporcionales a los números de moles cuando el volumen y la temperatura son fijos.

Hagamos un razonamiento análogo con el hidrógeno; al producirse la reacción (1) cada molécula de eteno que se transforma en etano reacciona con una molécula de hidrógeno luego, después de producirse la reacción (1), por cada molécula de eteno que **desaparece** también desaparecerá una molécula de hidrógeno; por consiguiente, después de la reacción, la presión parcial del hidrógeno disminuye en un valor igual a  $P_e$ ; si antes de la reacción la presión parcial del hidrógeno era  $P_h$ , después de la reacción la presión parcial del hidrógeno será igual a  $P_h - P_e$ .

Resumiendo, después de la reacción existen estas 2 presiones parciales:  $P_e$  por parte del etano, y  $P_h - P_e$  por parte del hidrógeno; la suma de las 2 presiones parciales se sabe que es igual a 400, o sea:

$$P_e + P_h - P_e = 400$$

de donde se deduce que  $P_h$  es igual a 400, luego según la igualdad (2):

$$P_e = 100$$

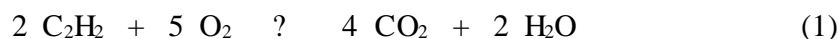
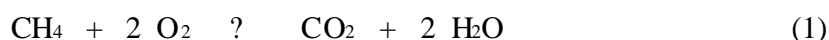
Por último, la fracción molar que pide el enunciado del problema es la que sigue:

$$\text{fracción molar} = \frac{100}{500} = 0'2$$

que se interpreta de la siguiente manera: cada mol de la mezcla inicial está formado por 0'2 moles de eteno y por 0'8 moles de hidrógeno.

Interesa que el alumno compare este ejemplo con el ejemplo 47 ; parecen análogos pero las formas de resolverlos son muy distintas; las diferencias estriban en que, en el ejemplo 47, los datos variables que expone el enunciado son los volúmenes, permaneciendo constantes la presión y la temperatura; sin embargo en este ejemplo el volumen es constante y lo que varían son las presiones; cuando las presiones son variables, y permanecen constantes el volumen y la temperatura, los problemas deben de resolverse **aplicando la ley de Dalton**.

**Ejemplo 56.-** En un recipiente existe una mezcla de metano, de acetileno y de aire; la suma de las presiones parciales del metano y del acetileno es de 73 mm de columna de mercurio. Se hacen reaccionar totalmente, al metano y al acetileno, con el oxígeno del aire, según estas reacciones:



Si la presión parcial del gas  $\text{CO}_2$  formado, mediante las reacciones (1), es de 90 mm, calcular la fracción molar del metano en la mezcla inicial metano-acetileno.

Como el enunciado del problema dice “en un recipiente” el volumen es constante luego, aplicando la ley de Dalton, la fracción molar que se pide es:

$$\begin{aligned} & \frac{\text{moles de metano}}{\text{moles de metano} + \text{moles de acetileno}} = \\ = & \frac{\text{presión parcial del metano}}{\text{presión parcial del metano} + \text{presión parcial del acetileno}} \end{aligned}$$

y el denominador de este quebrado se sabe que vale 73.

De acuerdo con las reacciones (1) cada molécula de metano genera 1 molécula del gas  $\text{CO}_2$ , y cada molécula de acetileno genera 2 moléculas de  $\text{CO}_2$ ; quiere decirse que si la presión parcial del metano, antes de la reacción, era igual a  $P_m$ , la presión parcial del gas  $\text{CO}_2$ , procedente de la reacción del metano, también será igual a  $P_m$ ; y, además, si la presión parcial del acetileno, antes de la reacción, era igual a  $P_a$ , la presión parcial del gas  $\text{CO}_2$ , procedente de la reacción del acetileno, será igual a  $2 \cdot P_a$ . Dado que la presión parcial (y total) del gas  $\text{CO}_2$  es 90, se tiene:

$$P_m + 2 \cdot P_a = 90$$

y como:

$$P_m + P_a = 73$$

**concluya el alumno el problema.**

Solución: fracción molar del metano = 0'767.

**Ejemplo 57.- Problema a resolver por el alumno.** Deducir la fracción en masa del metano en la mezcla del ejemplo anterior.

Solución: fracción en masa del metano = 0'6695.

**Ejemplo 58.-** 1 litro de aire seco, a 10° C y 750 mm de presión, se hace burbujear a través de agua, obteniéndose 1'013 litros de la mezcla aire-vapor de agua, a las mismas temperatura y presión indicadas. Hallar la presión parcial del vapor de agua en el aire húmedo resultante, suponiendo que no se disuelve aire en el agua.

Obsérvese que, tanto para el aire seco como para el aire húmedo, es fácil calcular el número de moles de “cada aire” aplicándoles la ley general del gas ideal; conociendo los moles, pueden deducirse las presiones mediante la ley de Dalton.

Para aplicar la ley general del gas ideal, ha de “ponerse” la presión en atmósferas o sea, en lugar de 750 mm hay que dividir los 750 mm por 760, con lo que resultan 0'9868 atmósferas. Apliquemos la ley a los 2 casos:

$$\begin{array}{l} \text{aire seco} \quad 0'9868 \cdot 1 = n \cdot 0'08206 \cdot (273 + 10) \\ \text{aire húmedo} \quad 0'9868 \cdot 1'013 = n' \cdot 0'08206 \cdot (273 + 10) \end{array}$$

resultando que

$$\begin{array}{l} n = 0'04249 \text{ y} \\ n' = 0'04304 \end{array}$$

Dado que el número de moles del aire, en los 2 casos, es el mismo, el número de moles del vapor de agua será:

$$n' - n = 0'00055$$

Como la presión total de la mezcla es de 750 mm, la presión parcial del vapor de agua, según la ley de Dalton, se deduce de la expresión que sigue:

$$\frac{P \text{ vapor de agua}}{750} = \frac{0'00055}{0'04304}$$

o sea que la presión del vapor de agua es 9'58 mm de columna de mercurio

**Ejemplo 59.-** Una mezcla de hidrógeno, de oxígeno y de vapor de agua ocupa un volumen de 1 litro, a la temperatura de 25° C y a la presión de 800 mm. Calcular el volumen que ocuparía el hidrógeno sólo, a la temperatura de 0° C y a la presión de 760 mm, sabiendo que la presión

parcial del vapor de agua, en la mezcla inicial de los gases, es de 30 mm, y que hay doble número de moles de hidrógeno que de oxígeno.

**El problema parece “lioso” pero es muy fácil.** En primer lugar, podemos saber cual es la suma de las presiones parciales del hidrógeno y del oxígeno, ya que:

$$P_h + P_o = 800 - 30 = 770 \text{ mm}$$

y como, según el enunciado del problema, hay doble número de moles de hidrógeno que de oxígeno, se tiene:

$$P_h = 2 \cdot P_o$$

y ahora el problema ya es fácil, **y lo va a concluir el alumno**, porque de las 2 ecuaciones anteriores se calcula el valor de  $P_h$  a la temperatura de 25° C y ocupando el volumen de 1 litro.

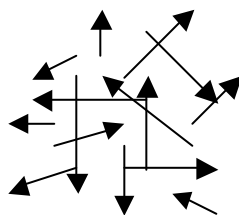
Solución: volumen igual a 0'61877 litros.

**Ejemplo 60.- Problema a resolver por el alumno.** Hallar el número de moles de oxígeno de la mezcla del ejemplo anterior.

Solución: 0'0138 moles de oxígeno.

## CINÉTICA QUÍMICA DE LOS GASES; INTRODUCCIÓN

Las moléculas de los gases están en continuo movimiento; este movimiento se produce en todas las infinitas direcciones posibles; puede decirse que entre todas las moléculas de un gas conforman un **caos molecular**, por estar todas las moléculas en las infinitas situaciones posibles de dirección y de velocidad, como gráficamente expresa esta figura:



en la que los sentidos de las flechas representan las infinitas posibles direcciones de las moléculas, y las longitudes de las flechas representan sus diversas y variadas velocidades.

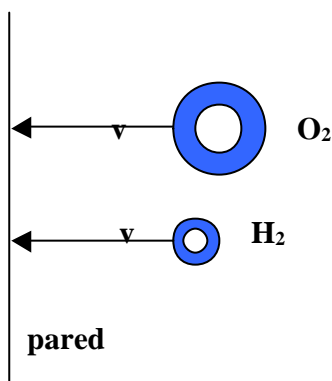
Este **caos molecular implica una homogeneidad** en el comportamiento del gas; en efecto, si tenemos un balón con aire a presión, el impulso de las moléculas que chocan contra 1 cm<sup>2</sup> de la superficie del balón, es exactamente igual al impulso de las moléculas que chocan contra otro cm<sup>2</sup> distinto de la misma superficie del balón y, debido a esto, el balón se mantiene terso y

homogéneo en toda su superficie exterior. El impulso producido por los choques de las moléculas de un gas, contra las paredes del recinto que contiene a las moléculas, origina la presión que el gas ejerce sobre el recinto.

**CANTIDAD DE MOVIMIENTO.-** Las moléculas de un gas, moviéndose libremente en todos los sentidos, cuentan, cada una de ellas, con una cantidad de movimiento cuyo valor, si la masa de la molécula se designa por  $m$  y su velocidad por  $v$ , es:

$$\text{cantidad de movimiento} = m \cdot v$$

Fíjense en que el concepto de la cantidad de movimiento tiene en cuenta lo importante que es la masa de la molécula en el impacto que la molécula produce al chocar contra una pared; **no es lo mismo** el impacto de una molécula de  $O_2$ , a la velocidad  $v$ , que el impacto de una molécula de  $H_2$ , a la misma velocidad  $v$ , como expresa el esquema siguiente:

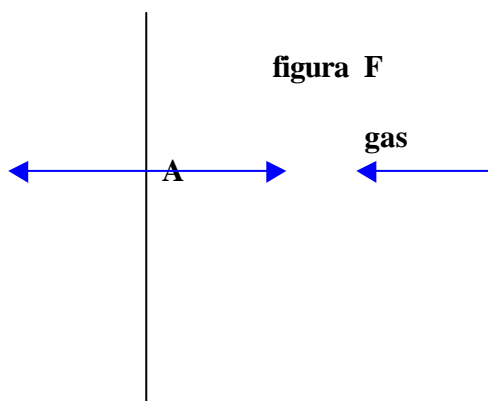


y **no es lo mismo** por la diferencia que hay entre las masas de una y de otra molécula.

**REPASO DE UNOS CONCEPTOS DE FÍSICA.-** Recuérdese que si un cuerpo, de masa  $m$  y animado de una velocidad  $v_1$ , choca contra otro cuerpo y recibe, de este otro cuerpo, **una fuerza  $f$  durante un tiempo infinitesimal  $dt$** , la velocidad del cuerpo inicialmente citado varía; suponiendo que la nueva velocidad del cuerpo inicialmente citado es  $v_2$ , **el impulso que recibe el cuerpo de masa  $m$ , cuyo valor es  $f \cdot dt$** , es igual a la variación de la cantidad de movimiento del cuerpo de masa  $m$ , es decir:

$$f \cdot dt = m \cdot v_2 \text{ (después del choque)} - m \cdot v_1 \text{ (antes del choque)} \quad (1)$$

Supóngase que el cuerpo es la molécula de un gas, y que la masa de la molécula es  $m$ ; la molécula está animada de una velocidad  $v$ , y choca frontalmente contra la pared del recipiente que contiene al gas, como indica esta figura:

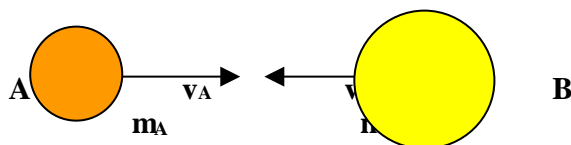


$$f \quad - f \quad m \cdot v$$

**pared**

En el punto A, y debido al impacto de la molécula, la pared recibe una fuerza  $f$  pero la molécula, a su vez, **recibe de la pared una fuerza igual y contraria a  $f$** , cuyo valor será  $-f$ ; la molécula, después de golpear en la pared, vuelve al interior del recipiente con **la misma velocidad** que tenía antes de golpear en la pared. Se va a aclarar lo de **la misma velocidad** y después continuaremos con nuestro análisis.

Existe un principio que se denomina **principio de la conservación de la cantidad de movimiento**, que dice que cuando 2 cuerpos chocan, como por ejemplo el cuerpo A y el cuerpo B del esquema que sigue:



cuyas masas se han denominado  $m_A$  y  $m_B$ , y sus velocidades  $v_A$  y  $v_B$ , si después del choque las nuevas velocidades son  $v'_A$  y  $v'_B$  se verifica esta igualdad:

$$m_A \cdot v_A + m_B \cdot v_B = m_A \cdot v'_A + m_B \cdot v'_B \quad (2)$$

que expresa que la suma de las cantidades de movimiento antes de chocar es igual a la suma de las cantidades de movimiento después de chocar; quiere decirse que **se conservan las cantidades de movimiento**.

Si el cuerpo A fuera una pared, cuya velocidad es igual a cero, la igualdad (2) se convierte en esta otra igualdad:

$$m_A \cdot 0 + m_B \cdot v_B = m_A \cdot 0 + m_B \cdot v'_B$$

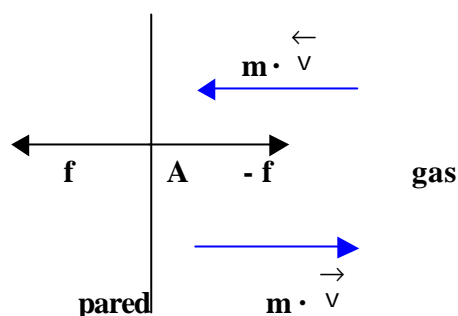
o lo que es lo mismo:

$$v_B = v'_B$$

demostrándose que la molécula de la figura F, después del choque, vuelve al interior del recipiente con la misma velocidad que tenía antes del choque.

Sigamos con nuestro análisis. Al chocar una molécula contra la pared a la velocidad  $v$ , recibe de la pared un esfuerzo de valor  $-f$ , y vuelve al interior del recipiente con la misma velocidad  $v$ , pero como la velocidad es un término vectorial, al tener sentido contrario al sentido que tenía antes de chocar, según expresa la figura F que se reproduce:





su valor será  $-v$ ; por consiguiente, la cantidad de movimiento de la molécula antes de chocar es  $m \cdot v$ , y su cantidad de movimiento después de chocar es  $m \cdot (-v)$ ; como la molécula recibe de la pared una fuerza de valor igual a  $-f$ , **en un tiempo  $dt$  que, realmente, es infinitesimal**, y esta fuerza hace que la cantidad de movimiento inicial  $m \cdot v$  pase a valer  $m \cdot (-v)$ , teniendo en cuenta la expresión (1), podemos establecer:

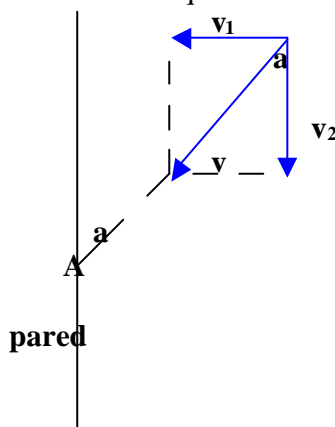
$$-f \cdot dt = m \cdot (-v) \quad ? \quad m \cdot v$$

(después del choque)      (antes del choque)

o lo que es lo mismo:

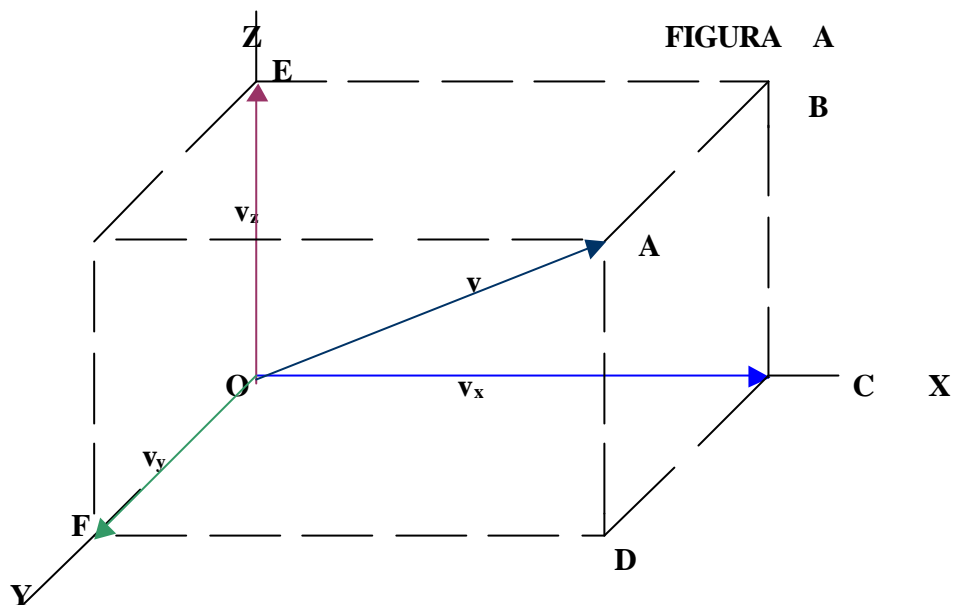
$$f \cdot dt = m \cdot v + m \cdot v = 2 \cdot m \cdot v$$

Hasta ahora se ha supuesto que el choque de la molécula, contra la pared, es frontal; normalmente, los choques se producen con las más variadas inclinaciones; si una molécula se mueve en un plano, como el de este esquema:



chocará contra la pared con la inclinación que se indica,  $\mathbf{a}$ ; dado que la velocidad  $\mathbf{v}$  es un término vectorial y que puede descomponerse en las velocidades  $v_1$  y  $v_2$ , perpendicular y paralela, respectivamente, a la pared, al llegar la molécula al punto A, la cantidad de movimiento derivada de la velocidad  $v_2$  no origina impacto alguno sobre la pared, porque es paralela a la pared; o sea, de la cantidad de movimiento total de la molécula,  $m \cdot v$ , sólo produce impacto sobre la pared la cantidad de movimiento que es perpendicular a ella y que es  $m \cdot v_1$ .

Consideremos ahora a la molécula en el espacio; el vector  $\mathbf{v}$ , que es la velocidad de la molécula, al representarlo en un esquema de los 3 ejes de coordenadas, como el que sigue:

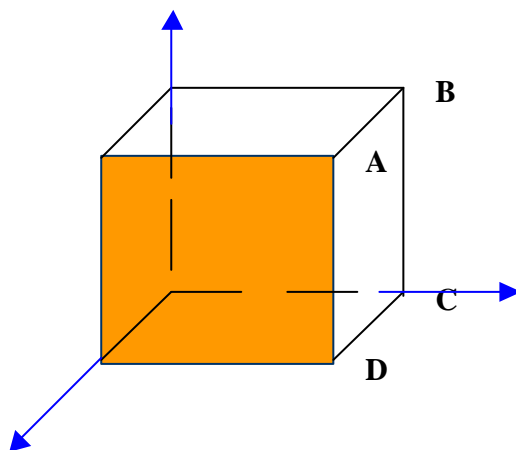


puede descomponerse en los vectores  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$ ; la cantidad de movimiento total de la molécula,  $m \cdot v$ , también puede descomponerse en 3 cantidades de movimiento:

$$m \cdot v_x, \quad m \cdot v_y \quad \text{y} \quad m \cdot v_z$$

y de estas 3 cantidades de movimiento, sobre un plano como el ABCD, perpendicular al eje de las equis, sólo origina impacto la cantidad de movimiento  $m \cdot v_x$ , porque las otras 2 cantidades de movimiento son paralelas al plano ABCD.

**CONSECUENCIAS DE LA HOMOGENEIDAD MOLECULAR.-** Se expuso antes que el **caos molecular** implica un comportamiento homogéneo de la totalidad de las moléculas del gas contenido en un recipiente; por ejemplo, si el gas está contenido en un cubo como el del siguiente esquema:



y si en 1 segundo chocan, contra las 6 paredes del cubo,  $N$  moléculas, contra cada una de las paredes, como la ABCD, en ese segundo chocarán  $\frac{N}{6}$  moléculas, porque chocan el mismo número de moléculas sobre cada una de las 6 paredes del cubo; además, la **velocidad media** de las moléculas que chocan contra la pared ABCD, es igual a las velocidades medias de las moléculas **que chocan contra cada una de las otras 5 paredes.**

**RELACIONES QUE SE DEDUCEN DE LA DESCOMPOSICIÓN VECTORIAL DE LA VELOCIDAD.** Sabemos y repetimos que el término velocidad es un término vectorial. Si la velocidad de una molécula se representa en unos ejes de coordenadas de 3 dimensiones, como el de la “FIGURA A” expuesta al final del tema titulado “Repaso de unos conceptos de Física”, la velocidad de la molécula,  $\underline{v}$ , puede descomponerse en 3 velocidades:  $v_x$ ,  $v_y$  y  $v_z$  y el

vector  $\vec{v}$  está relacionado con los vectores  $\vec{v}_x$ ,  $\vec{v}_y$  y  $\vec{v}_z$  por esta expresión:

$$\vec{v} = \vec{v}_x + \vec{v}_y + \vec{v}_z$$

que es una suma vectorial; en efecto, del rectángulo OCBE de la citada “FIGURA A” deducimos:

$$\vec{OB} = \vec{v}_x + \vec{v}_z$$

y del rectángulo OBAF de la misma “FIGURA A” (**ojo, que es un rectángulo aunque en la figura no esté trazado para no complicar la figura; para no complicar la figura, pero el alumno debe de saber que es un rectángulo siendo  $OA = v$  una de sus 2 diagonales**), también deducimos:

$$\vec{v} = \vec{OB} + \vec{BA} = \vec{v}_x + \vec{v}_z + \vec{v}_y$$

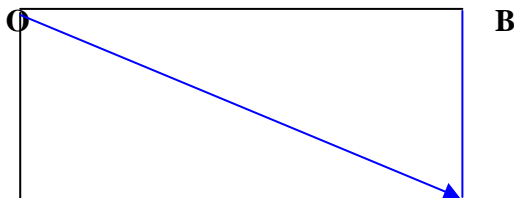
Pero además, como la figura que se ha representado en los 3 ejes de coordenadas es un paralelepípedo recto rectangular, **entre los valores numéricos de los 4 vectores se verifica esta relación:**

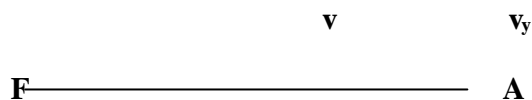
$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

porque si aplicamos el teorema de Pitágoras al triángulo OCB, se tiene:

$$OB^2 = v_x^2 + v_z^2$$

y si también se aplica el teorema de Pitágoras al triángulo rectángulo OBA ; **bueno, aquí algún alumno puede “liarse” y para aclarar “el lío” se va representar el rectángulo OBAF**



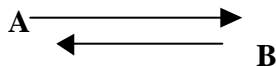


y ahora se comprende perfectamente que el triángulo OBA es rectángulo, y que el ángulo recto está en el vértice B ; bien, pues apliquemos el teorema de Pitágoras:

$$v^2 = OB^2 + v_y^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

**VELOCIDADES MEDIAS.**- Cuando sobre las paredes de un recipiente que contiene a un gas impactan las moléculas del gas, las velocidades a las que impactan son distintas para cada molécula; si se desea establecer una relación entre las velocidades de las moléculas de un gas y las condiciones fundamentales del gas, como son la presión, el volumen ó la temperatura, ha de adoptarse una velocidad media; en efecto, si el gas tiene un volumen, una presión y una temperatura, y son distintas las velocidades de las, prácticamente, infinitas moléculas del gas, es necesaria una velocidad media **que equivalga** a las variadas velocidades moleculares.

La velocidad **media** puede obtenerse aplicando la fórmula de la media aritmética, es decir sumando las velocidades de cada una de las moléculas y dividiendo la suma conseguida por el número total de moléculas. Se va a analizar esta velocidad **media** considerando las 2 moléculas que siguen:



en la que la velocidad de la molécula A es  $v_A = 5$  (consideramos números imaginarios), y la velocidad de la molécula B es  $v_B = -4$  ; los signos de las 2 velocidades son distintos porque, de acuerdo con sus direcciones, sus sentidos son opuestos; si se calcula la velocidad **media** de las moléculas A y B, aplicando la fórmula de la media aritmética, resulta lo siguiente:

$$v_{\text{media}} = \frac{v_A + v_B}{2} = \frac{5 - 4}{2} = \frac{1}{2}$$

que es una velocidad media incorrecta, porque si las velocidades de las moléculas son 4 y 5, la velocidad media es 4'5 ; podría hallarse la velocidad media si la fórmula de la media aritmética se aplica a los valores absolutos de las velocidades, o sea:

$$v_{\text{media}} = \frac{|v_A| + |v_B|}{2} = 4'5$$

y se conseguiría una velocidad media correcta, porque se eliminan los signos negativos; sin embargo los cálculos analíticos han demostrado que interesa eliminar los signos negativos elevando las velocidades a la potencia 2, obteniéndose de esta forma la llamada **velocidad media cuadrática; se va a definir;** supóngase que el gas contiene N moléculas, y que las velocidades de sus moléculas son  $v_1, v_2, v_3, v_4, \dots$ ; si se designa por  $v_m$  a la velocidad media

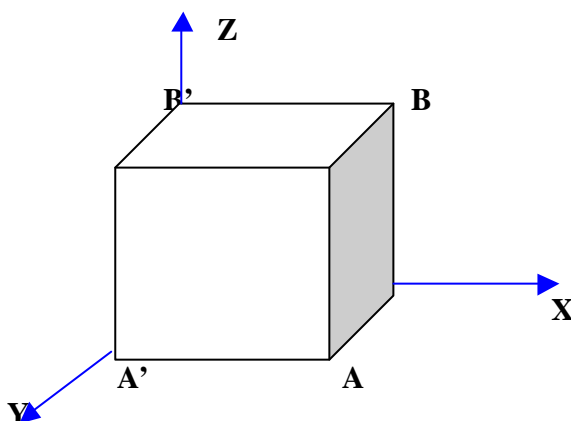
cuadrática, su valor se deduce de esta expresión:

$$v_{\bar{m}}^2 = \frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + v_4^2 + \dots}{N} \quad (1)$$

y la velocidad media cuadrática es la raíz cuadrada del quebrado de la expresión (1).

### ECUACIÓN DE ESTADO DE LOS GASES

Supóngase un gas encerrado en el cubo de esta figura:



Si dentro del cubo hay  $N$  moléculas del gas, como las 6 caras del cubo son iguales, sobre cada una de las caras tenderán a impactar  $\frac{N}{6}$  moléculas; sea  $v$  cm  $\cdot$  seg $^{-1}$  la velocidad media cuadrática de las moléculas y  $l$  (es la letra “ele”) cm la longitud del lado del cubo, o sea la longitud, por ejemplo,  $A'A$ ; las  $\frac{N}{6}$  moléculas que tienden a impactar sobre la cara “sombreada”, que es la cara que contiene a los vértices  $A$  y  $B$ , **están contenidas en todo el recipiente del cubo**, es decir, las moléculas que tienden a impactar sobre la cara  $A-B$  no tienen porque ser las moléculas que están junto a la cara  $A-B$ , porque una molécula que esté junto a esta cara **puede no tener su dirección hacia la cara, sino dirección contraria a la cara y no impactar sobre la cara  $A-B$ .**

Siendo  $v$  la velocidad media cuadrática de las moléculas y  $l$  (repetimos, es la letra “ele”) la distancia entre 2 caras opuestas del cubo, el tiempo que tardarán en impactar la totalidad de las  $\frac{N}{6}$  moléculas que impactan sobre la cara  $A-B$ , es:

$$t, \text{ tiempo} = \frac{l}{v} \quad (1)$$

ya que este es el tiempo que tardarán en llegar a la cara  $A-B$  las moléculas más alejadas de la cara  $A-B$ , que son las moléculas que están junto a la cara  $A'-B'$ , porque las moléculas que están

junto a la cara A'-B', para llegar a la cara A-B, tienen que recorrer la distancia  $l$ .

Las  $\frac{N}{6}$  moléculas que impactan sobre la cara A-B producen, en esta cara, **una fuerza F**; al multiplicar esta fuerza  $F$  por el tiempo que está actuando la fuerza, que es el que se deduce de la fórmula (1), **se consigue el impulso ejercido por las  $\frac{N}{6}$  moléculas que impactan sobre la cara A-B**; en el tema titulado “repaso de unos conceptos de Física” se demostró que el impulso es igual al doble de la cantidad de movimiento (en nuestro caso, el impulso es igual al doble de la cantidad de movimiento de las  $\frac{N}{6}$  moléculas que se están considerando); si la cantidad de movimiento de una molécula es  $m \cdot v$ , la cantidad de movimiento de  $\frac{N}{6}$  moléculas será  $\frac{N}{6} \cdot m \cdot v$  y, dado que el doble de esta cantidad de movimiento es igual al impulso, se tiene:

$$F \cdot t = F \cdot \frac{l}{v} = 2 \cdot \frac{N}{6} \cdot m \cdot v \quad (\text{porque } t \text{ es igual a } \frac{l}{v})$$

de donde:

$$F = \frac{N \cdot m \cdot v^2}{3 \cdot l}$$

y al dividir la fuerza por la superficie de la cara, que es  $l^2$ , obtendremos la presión ejercida sobre la cara; hagámoslo:

$$P = \frac{F}{l^2} = \frac{N \cdot m \cdot v^2}{3 \cdot l^3}$$

y como  $l^3$  es igual al volumen del cubo, si a este volumen lo llamamos  $V$ , la fórmula de la presión queda así:

$$P = \frac{N \cdot m \cdot v^2}{3 \cdot V}$$

o lo que es lo mismo:

$$P \cdot V = \frac{1}{3} \cdot N \cdot m \cdot v^2$$

Con objeto de que aparezca el término **energía cinética**, esta última igualdad se suele multiplicar y dividir por 2, quedando de esta forma:

$$P \cdot V = \frac{2}{3} \cdot N \cdot \frac{m \cdot v^2}{2} \quad (2)$$

La igualdad (2) es conocida como **la ecuación de estado de los gases**, y esta ecuación dice

que la presión de un gas multiplicada por su volumen es igual a los dos tercios del número de moléculas del gas multiplicado por la energía cinética media molecular.

La ecuación de estado de los gases ha sido deducida estando el gas en un recipiente cúbico; se va a demostrar que también puede ser aplicada cuando el recipiente no es cúbico. Supongamos que el gas está contenido en un recipiente cualquiera, de volumen  $V$ ; este recipiente puede ser dividido en infinitos recipientes cúbicos infinitesimales, de volúmenes  $dv_1, dv_2, dv_3, \dots$  conteniendo, cada uno de estos recipientes un número de moléculas que vamos a designar por  $N_1, N_2, N_3, \dots$ ; aplicando la ecuación (2) a cada uno de estos infinitos recipientes cúbicos infinitesimales, obtenemos:

$$P \cdot dv_1 = \frac{2}{3} \cdot \frac{m \cdot v^2}{2} \cdot N_1 \quad (3)$$

$$P \cdot dv_2 = \frac{2}{3} \cdot \frac{m \cdot v^2}{2} \cdot N_2 \quad (3)$$

$$P \cdot dv_3 = \frac{2}{3} \cdot \frac{m \cdot v^2}{2} \cdot N_3 \quad (3)$$

$$\dots\dots\dots (3)$$

porque la presión  $P$ , la masa molecular  $m$  y la velocidad media cuadrática  $v$ , son iguales en todos los recipientes cúbicos de volúmenes infinitesimales; al sumar todas las igualdades (3), se deduce:

$$P \cdot (dv_1 + dv_2 + dv_3 + \dots) = \frac{2}{3} \cdot \frac{m \cdot v^2}{2} \cdot (N_1 + N_2 + N_3 + \dots)$$

Fíjense en que en esta última igualdad las expresiones que están entre paréntesis son iguales a la suma de infinitos términos infinitesimales, pudiendo expresarse así:

$$P \cdot \sum dv = \frac{2}{3} \cdot \frac{m \cdot v^2}{2} \cdot \sum N_N$$

o lo que es lo mismo:

$$P \cdot V = \frac{2}{3} \cdot \frac{m \cdot v^2}{2} \cdot N$$

demostrándose que **la ecuación de estado de los gases es válida sea cual sea la forma del recipiente que contiene al gas.**

**RELACIÓN ENTRE LA ECUACIÓN DE ESTADO DE LOS GASES Y LA LEY GENERAL DEL GAS IDEAL.-** Admitiendo que la energía cinética media molecular de un gas sea proporcional a su temperatura absoluta, se tiene:

$$\frac{m \cdot v^2}{2} = \text{constante} \cdot T \quad (1)$$

Supóngase que aplicamos la ecuación de estado de los gases a  $n$  moles de un gas; el número de moléculas,  $N$ , será igual a  $n \cdot 6'023 \cdot 10^{23}$ ; al sustituir, en la ecuación de estado de los gases  $N$  por este valor y la energía cinética media molecular por el valor que expone la igualdad (1), se tiene:

$$P \cdot V = \frac{2}{3} \cdot n \cdot 6'023 \cdot 10^{23} \cdot \text{constante} \cdot T$$

o lo que es lo mismo:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

designando por  $R$  al producto  $\frac{2}{3} \cdot 6'023 \cdot 10^{23} \cdot \text{constante}$ .

### ECUACIÓN CINÉTICA DE LOS GASES

Si aplicamos la ecuación de estado de los gases a 1 mol de un gas, como  $N$  será igual a  $6'023 \cdot 10^{23}$ , la ecuación queda de esta forma:

$$P \cdot V = \frac{2}{3} \cdot \frac{m \cdot v^2}{2} \cdot 6'023 \cdot 10^{23} \quad (1)$$

Si también aplicamos a 1 mol la ecuación general del gas ideal, queda así:

$$P \cdot V = R \cdot T \quad (2)$$

Igualando los 2 valores del término  $P \cdot V$ , de las igualdades (1) y (2), se tiene:

$$R \cdot T = \frac{2}{3} \cdot \frac{m \cdot v^2}{2} \cdot 6'023 \cdot 10^{23}$$

y despejando de esta última expresión la energía cinética media molecular:

$$\frac{m \cdot v^2}{2} = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{6'023 \cdot 10^{23}} \cdot T = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T \quad (3)$$

La igualdad (3) es la denominada **ecuación cinética de los gases**; obsérvese que es **molecular**;  $k$  es la llamada **constante de Boltzmann**, que es la constante de los gases,  $R$ , **aplicada a una molécula**; seguidamente se calcula su valor; como la constante de Boltzmann es



igual a la energía cinética media molecular dividida por  $\frac{3}{2} \cdot T$ , su valor será muy pequeño y deberá de expresarse en ergios, que es la unidad más pequeña de la energía; quiere decirse que para calcular la constante de Boltzmann, antes hay que expresar la constante  $R$  en ergios; teniendo en cuenta que 1 julio es igual a  $10^7$  ergios, se tiene:

$$R = 8'309 \text{ julios} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8'309 \cdot 10^7 \text{ ergios} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

y como las unidades del número de Avogadro son:

$$6'023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas} \cdot \text{mol}^{-1}$$

el valor de la constante de Boltzmann es:

$$\begin{aligned} k &= \frac{R}{6'023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{8'309 \cdot 10^7 \text{ ergios} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{6'023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas} \cdot \text{mol}^{-1}} = \\ &= 1'3795 \cdot 10^{-16} \frac{\text{ergios}}{\text{molécula} \cdot \text{K}} \end{aligned}$$

**Ley de Graham y ley de difusión de los gases.-** Apliquemos la ecuación cinética de los gases a 2 gases que estén **a la misma temperatura**; uno de los gases tiene una masa molecular que se va a denominar  $m_1$ , y una velocidad media cuadrática que denominaremos  $v_1$ ; para el otro gas, los mismos conceptos van a ser, respectivamente,  $m_2$  y  $v_2$ ; al aplicar la ecuación cinética de los gases a los 2 gases, se tiene:

$$\frac{m_1 \cdot v_1^2}{2} = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T \quad (1)$$

$$\frac{m_2 \cdot v_2^2}{2} = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T \quad (1)$$

y dado que los 2 segundos miembros, de las igualdades (1), son iguales, igualemos los primeros miembros:

$$m_1 \cdot v_1^2 = m_2 \cdot v_2^2$$

o lo que es lo mismo:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{v_2^2}{v_1^2}$$

o lo que es lo mismo:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\sqrt{m_1}}{\sqrt{m_2}}$$

siendo esta última expresión **la ley de Graham** ; **la expresión de la ley de Graham es molecular**, y se cumple cuando los 2 gases estén a la misma temperatura; como las velocidades medias cuadráticas de los gases, **por lógica**, son proporcionales a las velocidades de difusión de los gases y, además, las masas moleculares de 2 gases son proporcionales a las densidades de los gases, **aunque sólo cuando los 2 gases estén en las mismas condiciones de presión y de temperatura**, de la ley de Graham se deduce que **las velocidades de difusión de los gases son inversamente proporcionales a las raíces cuadradas de sus densidades, pero con la condición de que los 2 gases tengan la misma presión y la misma temperatura**; quiere decirse que cuando las condiciones de presión y de temperatura sean iguales se cumple la expresión que sigue:

$$\frac{\text{velocidad de difusión del gas 1}}{\text{velocidad de difusión del gas 2}} = \frac{\sqrt{\text{densidad del gas 2}}}{\sqrt{\text{densidad del gas 1}}} \quad (2)$$

La fórmula (2) es la denominada **ley de difusión de los gases**; al explicar la ley de difusión de los gases se ha insistido, 3 veces, en que los gases estén en las mismas condiciones de presión y de temperatura; en efecto, si los 2 gases, de masas moleculares  $m_1$  y  $m_2$ , tienen el mismo número de moléculas,  $N$ , y ocupan el mismo volumen,  $V$ , puede establecerse la relación que sigue:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{N \cdot m_1}{N \cdot m_2} = \frac{\frac{N \cdot m_1}{V}}{\frac{N \cdot m_2}{V}} = \frac{d_1}{d_2} \quad (3)$$

resultando que las masas moleculares son proporcionales a las densidades pero, para que esto suceda, **volúmenes iguales tienen que tener el mismo número de moléculas**, concepto que únicamente se cumple cuando los 2 gases tienen la misma presión y la misma temperatura.

**Resumen de las fórmulas deducidas.-** La ecuación de estado de los gases:

$$P \cdot V = \frac{2}{3} \cdot N \cdot \frac{m \cdot v^2}{2}$$

se cumple para  $N$  moléculas de un gas que puede considerarse ideal.

La ecuación cinética de los gases:

$$\frac{m \cdot v^2}{2} = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$$

se cumple para **una molécula** de un gas que puede considerarse ideal.

La ley de Graham:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\sqrt{m_1}}{\sqrt{m_2}}$$

se cumple, cuando la temperatura es constante, para **una molécula** del gas 1 y para **una molécula** del gas 2; dado que la ley de Graham se obtiene de la ecuación cinética de los gases, tanto el gas 1 como el gas 2 deben de ser casi ideales para que la ley de Graham se cumpla exactamente; si el gas 1 y el gas 2 tienen el mismo número de moléculas, N, la ley de Graham puede expresarse de esta otra forma:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\sqrt{m_1 \cdot N}}{\sqrt{m_2 \cdot N}}$$

es decir, las velocidades medias cuadráticas son inversamente proporcionales a las raíces cuadradas de las masas de los gases pero, **solamente**, cuando los números de moléculas de los 2 gases sean iguales.

La ley de difusión de los gases:

$$\frac{\text{velocidad de difusión del gas 1}}{\text{velocidad de difusión del gas 2}} = \frac{\sqrt{\text{densidad del gas 2}}}{\sqrt{\text{densidad del gas 1}}}$$

como ha sido deducida de la expresión (3) del capítulo anterior, se cumple cuando los 2 gases tienen el mismo número de moléculas, N, y el mismo volumen, V, lo cual implica que la temperatura y la presión de los 2 gases sean iguales; por otro lado, como la ley de difusión de los gases se obtiene a partir de la ley de Graham, para que se cumpla exactamente los 2 gases han de ser casi ideales; dicho de otra forma, cuanto más se aproximen los gases reales al gas ideal, más exactos serán los resultados que se obtengan al aplicarles la ley de Graham, y al aplicarles la ley de difusión de los gases.

## MÁS PROBLEMAS

**Ejemplo 61.-** Calcular la velocidad media cuadrática de la molécula del oxígeno a la temperatura de 300 K.

A partir de la ecuación cinética de los gases, si conseguimos el valor de  $m$ , se puede calcular el valor de  $v$ , porque todos los demás factores de la ecuación son conocidos.

Como el peso molecular del  $O_2$  es 32, 1 mol de oxígeno tendrá una masa de 32 gramos, luego planteemos:

$$\begin{aligned} \text{si } 6 \cdot 023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas tienen una masa de } 32 \text{ g} \\ 1 \text{ molécula tendrá una masa de } m \text{ g} \end{aligned}$$

resultando para  $m$  el valor de  $5'313 \cdot 10^{-23} \text{ g} \cdot \text{molécula}^{-1}$

Continúe el alumno el problema y llegará a:

$$v^2 = 2'337 \cdot 10^9 \text{ ergios} \cdot \text{g}^{-1}$$

Bien, pues veamos como se resuelve “esto”; se sabe que:

$$\begin{aligned} 1 \text{ ergio} &= 1 \text{ dina} \cdot 1 \text{ cm} \\ \text{y que } 1 \text{ dina} &= 1 \text{ g} \cdot 1 \text{ cm} \cdot 1 \text{ seg.}^{-2} \end{aligned}$$

porque, recuérdese, fuerza es igual a masa por aceleración ( $f = m \cdot a$ ) luego:

$$1 \text{ ergio} = 1 \text{ g} \cdot 1 \text{ cm} \cdot 1 \text{ seg.}^{-2} \cdot 1 \text{ cm} = 1 \text{ g} \cdot 1 \text{ cm}^2 \cdot 1 \text{ seg.}^{-2}$$

de donde deducimos esta relación:

$$\frac{1 \text{ ergio}}{1 \text{ g}} = \frac{1 \text{ cm}^2}{1 \text{ seg.}^2}$$

Quiere decirse que el valor de  $v^2$  es:

$$v^2 = 2'337 \cdot 10^9 \frac{\text{cm}^2}{\text{seg.}^2}$$

y el valor de  $v$ :

$$v = 4'8343 \cdot 10^4 \text{ cm} \cdot \text{seg.}^{-1}$$

**Ejemplo 62.-** Supóngase un volumen  $V$  cualquiera;  $16 \text{ cm}^3$  del gas nitrógeno en condiciones normales tardan en ocupar, el volumen  $V$ , 10 minutos, ¿cuánto tardarán en ocupar, el mismo volumen  $V$ ,  $25 \text{ cm}^3$  del gas hidrógeno, también en condiciones normales?.

Un concepto: las velocidades con las que se difunden los gases son proporcionales a sus respectivas velocidades medias cuadráticas.

Otro concepto: como a mayor velocidad de difusión menor será el tiempo que el gas invierte en ocupar un espacio determinado, las velocidades de difusión serán inversamente proporcionales a los tiempos de difusión cumpliéndose, para el gas 1 y para el gas 2, la relación que sigue:

$$v \text{ de difusión del gas } 1 \cdot t_1 = v \text{ de difusión del gas } 2 \cdot t_2 \quad (1)$$

El gas 1 va a ser el  $\text{N}_2$  y el gas 2 va a ser el  $\text{H}_2$ . Como la temperatura es la misma, se cumplirá la ley de Graham:

$$m_1 \cdot v_1^2 = m_2 \cdot v_2^2$$

y dado que las masas moleculares son proporcionales a las masas molares, se tiene:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{28}{2}$$

porque 28 y 2 son, respectivamente, las masas de los moles del  $N_2$  y del  $H_2$ ; bien, pues de la ley de Graham “sacamos” lo siguiente:

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} = \sqrt{\frac{2}{28}} = \sqrt{\frac{1}{14}}$$

ahora “vayamos” a la igualdad (1) de la que deducimos esto:

$$\frac{v \text{ de difusión del gas 1}}{v \text{ de difusión del gas 2}} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{t_2}{t_1} = \sqrt{\frac{1}{14}} \quad (2)$$

Todo lo acabado de razonar es válido siempre que el número de moléculas, de cada gas, sea el mismo; como  $16 \text{ cm}^3$  del gas  $N_2$  tienen el mismo número de moléculas que  $16 \text{ cm}^3$  del gas  $H_2$ , **porque los 2 gases están en las mismas condiciones de presión y de temperatura (en las condiciones normales)**, la fórmula (2) puede ser aplicada a  $16 \text{ cm}^3$  de cada uno de los 2 gases; por consiguiente, si el tiempo  $t_1$  del gas  $N_2$  es de 10 minutos, el tiempo  $t_2$  del gas  $H_2$  será:

$$t_2 = t_1 \cdot \sqrt{\frac{1}{14}} = 2'67 \text{ minutos}$$

No obstante, el volumen del gas  $H_2$  que cita el enunciado es de  $25 \text{ cm}^3$ ; planteemos la regla de tres que sigue:

$$\begin{array}{l} \text{si } 16 \text{ cm}^3 \text{ tardan, en ocupar el volumen } V, 2'67 \text{ minutos} \\ 25 \text{ cm}^3 \text{ tardarán, en ocupar el volumen } V, x \text{ minutos} \end{array}$$

resultando para  $x$  el valor de 4'17 minutos.

Es necesario tener en cuenta que el volumen  $V$  ha de ser suficientemente grande para que lo razonado sea lógico, por ejemplo de  $1.000 \text{ cm}^3$ ; **si  $V$  fuera igual a unos  $20 \text{ cm}^3$  olvide el alumno todo lo expuesto en este problema.**

**Ejemplo 63.-** La densidad relativa del gas  $N_2$  respecto al gas  $H_2$  es 13'9. Si  $16 \text{ cm}^3$  del gas  $N_2$  pasan, a través de un tabique poroso, en 10 minutos, calcular el tiempo que tardarían en pasar, a través del mismo tabique poroso,  $25 \text{ cm}^3$  del gas  $H_2$ . Los 2 gases se encuentran en las mismas condiciones de presión y de temperatura.

Este problema es análogo al anterior, pero tiene que resolverse mediante la densidad relativa en lugar de mediante las relaciones molares.

Se sabe que la densidad relativa de un gas, respecto a otro, es igual al cociente de las densidades absolutas de los 2 gases. También se sabe que cuando los 2 gases se encuentran en las mismas condiciones de presión y de temperatura, sus masas moleculares son proporcionales a sus densidades, o sea que se cumple la expresión:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\text{densidad del } N_2}{\text{densidad del } H_2} = 13'9$$

porque 13'9 es la densidad relativa del gas  $N_2$  respecto al gas  $H_2$ ; hemos adoptado al número 1 para designar al gas  $N_2$  y al número 2 para designar al gas  $H_2$ .

Como la temperatura es la misma, los 2 gases cumplirán con la ley de Graham, o sea:

$$\frac{v_2}{v_1} = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} = \sqrt{13'9} = 3'728$$

Bien, pues apliquemos a continuación la relación, deducida en el ejemplo anterior, entre tiempos de difusión y velocidades de difusión, a 2 cantidades, de cada gas, que contengan el mismo número de moléculas; esta era la relación:

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{v_2}{v_1}$$

y a partir de aquí **concluya el alumno el ejercicio.**

La solución es 4'19 minutos.

Este resultado hubiera coincidido con el del ejemplo anterior si, para la densidad relativa, se hubiera adoptado el valor 14 en lugar de 13'9.

**Ejemplo 64.-** Una masa del gas  $O_2$  tarda en pasar, a través de un tabique poroso, un tiempo de 10 minutos cuando su temperatura es de 273 K. Averiguar el tiempo que tardará en pasar por el tabique, **la misma masa del gas  $O_2$**  cuando su temperatura es de 400 K.

Por supuesto que en este problema no se puede aplicar la ley de Graham, porque las temperaturas son distintas; también por supuesto lo que si es fija es la masa molecular; planteemos las ecuaciones cinéticas de los gases a las 2 condiciones que cita el ejemplo:

$$\frac{m \cdot v^2}{2} = \frac{3}{2} \cdot k \cdot 273 \quad (1)$$

$$\frac{m \cdot v^2}{2} = \frac{3}{2} \cdot k \cdot 400 \quad (1)$$

y al dividir estas 2 ecuaciones, se tiene:

$$\frac{v^2}{v'^2} = \frac{273}{400}$$

de donde:

$$\frac{v}{v'} = 0'826 \quad (2)$$

La igualdad (2) es molecular; no obstante, el enunciado dice **que la masa del gas O<sub>2</sub> es la misma en los 2 casos**, o sea que el número N de moléculas es el mismo en los 2 casos, y si se multiplican las ecuaciones (1) por N, las 2 ecuaciones expresarán igualdades de energías cinéticas para la masa del gas O<sub>2</sub> que considera el enunciado del problema, y al dividir esas 2 ecuaciones multiplicadas por N, se llega a la misma expresión (2).

Finalmente, aplicando la relación entre velocidades y tiempos:

$$v \cdot t = v' \cdot t'$$

comprobará el alumno que  $t' = 8'26$  minutos.

**Ejemplo 65.- Problema a resolver por el alumno.** En un laboratorio realizamos un vacío de  $10^{-5}$  mm de columna de mercurio. Calcular cuantas moléculas tiene 1 litro de ese vacío si la temperatura es de 0° C.

Ayuda: calculen el volumen que ocuparía a la presión de 760 mm el gas contenido en el vacío de 1 litro.

Solución:  $3'5 \cdot 10^{14}$  moléculas.

**Ejemplo 66.-** Hallar la energía cinética de las moléculas de 0'5 g del gas CO<sub>2</sub> a - 20° C y a 200° C, suponiendo que, en los 2 casos, el gas CO<sub>2</sub> es un gas ideal.

En este problema no vamos a partir de la ecuación cinética de los gases, sino de la ecuación de estado:

$$P \cdot V = \frac{2}{3} \cdot N \cdot \frac{m \cdot v^2}{2}$$

Si la energía cinética de una molécula es  $\frac{m \cdot v^2}{2}$ , la energía cinética de N moléculas será igual a  $N \cdot \frac{m \cdot v^2}{2}$ ; al denominar, **a esta energía**, por la letra E, la ecuación de estado se transforma en esta otra ecuación:

$$P \cdot V = \frac{2}{3} \cdot E$$

y como  $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ , se tiene:

$$\frac{2}{3} \cdot E = n \cdot R \cdot T$$

o lo que es lo mismo:

$$E = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot T$$

Los valores de  $R$  y de  $T$  son conocidos; deduzcamos  $n$ ; el peso molecular del gas  $\text{CO}_2$  es 44, luego el número de moles que hay en 0'5 g...Continúe el problema el alumno; sólo debe de tener en cuenta que **las unidades de  $E$  dependen de las unidades que se adopten para  $R$ .**

Soluciones. a la temperatura de  $-20^\circ\text{C}$ ,  $E = 35'84$  julios  
y a la temperatura de  $200^\circ\text{C}$ ,  $E = 67'01$  julios.

**Ejemplo 67.- Problema a resolver por el alumno.** Calcular la velocidad media cuadrática de las moléculas del gas argón a la temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .

Adóptese como peso atómico del gas argón la cifra de 40.

Solución:  $v = 43'097 \text{ cm} \cdot \text{seg}^{-1}$

**Ejemplo 68.-** Un recipiente contiene 2'55 g de un gas en condiciones normales de presión y de temperatura. Calcular **la masa de gas** que existirá, en el mismo recipiente, si el gas se encuentra a  $100^\circ\text{C}$  y a la presión de 10 atmósferas.

Supóngase que  $V$  es el volumen del recipiente en litros; es fácil de calcular (**y lo va a hacer el alumno**) el volumen que ocuparían los 2'55 g del gas inicial si su presión se aumenta a 10 atmósferas y su temperatura se aumenta a  $100^\circ\text{C}$ . El volumen se reduce a  $0'13663 \cdot V$ .

Bien, pues pasemos a las densidades y ahora veremos por qué. La densidad del gas, en las condiciones normales, es:

$$d = \frac{2'55}{V} \text{ g} \cdot \text{litro}^{-1}$$

y la densidad del gas, en las condiciones que cita el enunciado del ejercicio, es esta otra:

$$d' = \frac{2'55}{0'13663 \cdot V} \text{ g} \cdot \text{litro}^{-1}$$

Si el gas, con la densidad  $d'$ , ocupa el volumen  $V$ , tendrá la siguiente masa:



$$\text{masa} = V \cdot d' = V \cdot \frac{2'55}{0'13663 \cdot V} = 18'66 \text{ g.}$$

**Ejemplo 69.-** A  $0^\circ \text{C}$  la densidad de un gas, a la presión atmosférica, es  $1'05 \text{ g} \cdot \text{litro}^{-1}$ . Si comprimimos  $1.000 \text{ c.c.}$  del gas en condiciones normales, hasta que la presión sea de  $500$  atmósferas, el volumen resulta ser de  $4'06 \text{ c.c.}$  Hallar la densidad de este gas comprimido, cuando su temperatura es de  $0^\circ \text{C}$  (c.c. es una manera usual de designar a los  $\text{cm}^3$ ).

Es evidente que, si se comprimen  $1.000 \text{ c.c.}$  de un gas, desde la presión de  $1$  atmósfera hasta la presión de  $500$  atmósferas, su nuevo volumen se calcula así:

$$P \cdot V = P' \cdot V'$$

pero el enunciado cita a este nuevo volumen, luego debe de entenderse que el gas no sigue la ley de Boyle-Mariotte.

No obstante, el problema se resuelve muy fácilmente, porque se puede calcular la masa del gas en condiciones normales...y lo va a concluir el alumno.

$$\text{Resultado: densidad} = 258'62 \text{ g} \cdot \text{litro}^{-1}$$

**Ejemplo 70.- Problema a resolver por el alumno.** Se recogen, después de pasarlos a través del agua,  $200 \text{ c.c.}$  del gas  $\text{N}_2$  a  $50^\circ \text{C}$  y  $900 \text{ mm.}$  Calcular el **volumen normal** del nitrógeno seco, sabiendo que la presión del vapor de agua a  $50^\circ \text{C}$  es  $83 \text{ mm.}$

Ayudas:  $900 \text{ mm}$  y  $83 \text{ mm}$  quieren decir milímetros de columna de mercurio.  
La presión parcial del  $\text{N}_2$  a  $50^\circ \text{C}$  es  $900 - 83$ .

Resultado: volumen del nitrógeno igual a  $181'718 \text{ c.c.}$

**Ejemplo 71.-** Se hacen pasar, por un orificio, primero hidrógeno y después oxígeno. Deducir las velocidades relativas de efusión de los  $2$  gases, cuando se encuentran en las mismas condiciones de presión y de temperatura.

Se suele conocer por el nombre de **velocidad de efusión** a la velocidad con la que un gas pasa a través de un orificio muy pequeño; de esta forma se distingue a la velocidad de efusión de la velocidad de difusión; **velocidad de difusión** es la velocidad a la que un gas atraviesa una pared porosa, y también la velocidad a la que un gas ocupa un volumen determinado y grande; **tanto las velocidades de efusión como las velocidades de difusión son proporcionales a las velocidades medias cuadráticas.**

**El problema dice “velocidades relativas”;** esta es la forma de designar al cociente de las velocidades (lo mismo que densidad relativa es un cociente de densidades).

Como la temperatura es constante, el problema lo va a resolver el alumno aplicando la ley de Graham.

Solución: velocidad relativa de efusión del  $H_2$  respecto al  $O_2 = 4$ .

**Ejemplo 72.-** Hallar la velocidad relativa de difusión del  $O_2$  en condiciones normales, respecto del  $H_2$  a  $400^\circ C$  y a 10 atmósferas de presión.

Aclaremos el enunciado del problema; pide que se comparen estas 2 velocidades.

a) velocidad a la que el oxígeno, por ejemplo, atraviesa una pared porosa, cuando el oxígeno, antes de atravesar la pared y después de atravesar la pared, se encuentra en las condiciones normales.

b) velocidad a la que atraviesa la misma pared el hidrógeno, cuando el hidrógeno, antes de atravesar la pared y después de atravesar la pared, está a  $400^\circ C$  de temperatura y a 10 atmósferas de presión.

Apliquemos la ecuación cinética de los gases a los 2 casos, designado con “primas” a los conceptos del hidrógeno:

$$\frac{m \cdot v^2}{2} = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T = \frac{3}{2} \cdot k \cdot 273 \quad (1)$$

$$\frac{m' \cdot v'^2}{2} = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T' = \frac{3}{2} \cdot k \cdot 673 \quad (1)$$

Al dividir las igualdades (1) se tiene:

$$\frac{m \cdot v^2}{m' \cdot v'^2} = \frac{273}{673}$$

o lo que es lo mismo:

$$\frac{v^2}{v'^2} = \frac{273}{673} \cdot \frac{m'}{m}$$

y como el cociente de las masas moleculares es igual al cociente de los pesos moleculares, se deduce:

$$\frac{m'}{m} = \frac{2}{32} = \frac{1}{16}$$

con lo que ya se puede calcular la velocidad relativa del oxígeno respecto al hidrógeno (**que, no se olvide, es el cociente de las 2 velocidades**), resultando ser igual a 0'159.

Obsérvese que, el hecho de que el hidrógeno se encuentre a la presión de 10 atmósferas, no influye en el resultado del ejercicio, y esto es así porque **la variación de la presión de un gas no altera a su velocidad media cuadrática**; la velocidad media cuadrática sólo se altera cuando varía la temperatura; puede comprobarse que la variación de la presión no influye en la velocidad media cuadrática, aplicando la ecuación de estado de los gases:

$$P \cdot V = \frac{2}{3} \cdot N \cdot \frac{m \cdot v^2}{2} \quad (2)$$

a un número fijo,  $N$ , de moléculas; si la presión se aumenta al doble el volumen se reduce a la mitad, con lo que el primer miembro de la ecuación (2) no varía, y al no variar el producto  $P \cdot V$ , la velocidad media cuadrática permanece fija, sea cual sea la presión.

No obstante, las diferencias de presiones originan desplazamientos de los gases, animados con velocidades determinables; en efecto, cuando se pincha la rueda de un automóvil, el aire sale del interior de la rueda hacia el medio ambiente, con una velocidad de efusión determinada, y la velocidad de efusión es mayor cuanto mayor sea la presión del aire del interior de la rueda; sin embargo, **estas velocidades de efusión no están relacionadas con las velocidades medias cuadráticas de las moléculas**, porque las velocidades medias cuadráticas de las moléculas del aire son las mismas, tanto en el interior de la rueda como en el medio ambiente, siempre que sus temperaturas sean iguales; las velocidades de efusión que originan las diferencias de presiones son estudiadas en la rama de la Física denominada **dinámica de los fluidos**.

## SOLUCIONES LÍQUIDAS

Se ha definido lo que es la **molaridad, que es la forma habitual de valorar las concentraciones de los solutos**. La molaridad se expresa “encerrando” a la sustancia (o al ión) entre corchetes, y tiene estas 3 denominaciones:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0'05 \text{ M} = 0'05 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1} = 0'05 \text{ molar}$$

**Normalidad.- La normalidad** es otra forma de medir la concentración, distinta de la molaridad aunque análoga.

La normalidad es igual a los equivalentes que hay en 1 litro de la solución, y se expresa colocando una  $N$  mayúscula detrás de su cifra.

La aplicación de la normalidad solamente tiene sentido cuando el soluto se ioniza, porque el concepto de equivalente sólo es aplicable a los iones, como se va explicar en el tema siguiente.

**Equivalente.-** Si en un litro de una solución acuosa hay, por ejemplo, 0'1 moles del ión  $\text{Cl}^-$ , en ese litro también hay 0'1 equivalentes de ión  $\text{Cl}^-$ ; en este caso coinciden los equivalentes con los moles, y ocurre así porque el ión  $\text{Cl}^-$  sólo tiene **una** carga negativa.

Caso de que el ión sea el  $\text{SO}_4^{2-}$ , si en un litro de la solución (**siempre que se diga solución, “a secas”, debe de entenderse que la solución es acuosa**) hay, por ejemplo, 0'1 moles de este ión, en este litro hay  $2 \cdot 0'1 = 0'2$  equivalentes del ión  $\text{SO}_4^{2-}$ ; quiere decirse que **para convertir los moles en equivalentes hay que multiplicar los moles por el número de cargas que tenga el ión**.

De la misma forma, si en 1 litro de una solución del ión  $\text{Al}^{+++}$  hay 0'1 moles de este ión, en este litro hay  $3 \cdot 0'1 = 0'3$  equivalentes del ión  $\text{Al}^{+++}$ .

Al número de cargas positivas, o negativas, que tiene un ión se le denomina **valencia**; la palabra equivalente significa **igual-valencia**, pero la acepción más expresiva de la palabra equivalente, aplicada a un ión (o sea **equivalente de 1 ión**), es a cuantos iones  $\text{H}^+$ , o a cuantos iones  $\text{OH}^-$ , **equivale** ese ión; supongamos una solución del ácido sulfúrico, y que el ácido esté totalmente ionizado así:



si en 1 litro de la solución hay, por ejemplo, 0'05 moles del ácido, como el ácido está totalmente ionizado, en la solución no habrá molécula alguna del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sin ionizar; todas las moléculas del ácido están convertidas en iones  $\text{H}^+$  y en iones  $\text{SO}_4^-$ ; como cada molécula del ácido produce 1 ión  $\text{SO}_4^-$ , y en 0'05 moles del ácido hay  $0'05 \cdot 6'023 \cdot 10^{23}$  moléculas, los iones  $\text{SO}_4^-$  que habrá en la solución serán  $0'05 \cdot 6'023 \cdot 10^{23}$  iones, es decir 0'05 moles de los iones  $\text{SO}_4^-$ ; bien, pues los equivalentes que hay de estos iones, en la solución, son  $2 \cdot 0'05 = 0'1$  equivalentes.

Según la reacción (1), cada molécula del ácido que se ioniza produce 2 iones  $\text{H}^+$ , luego el número de moles de iones  $\text{H}^+$  que habrá en la solución será  $2 \cdot 0'05 = 0'1$  moles de iones  $\text{H}^+$ ; como el ión  $\text{H}^+$  tiene una sola carga positiva, sus moles serán iguales a sus equivalentes y sus equivalentes serán 0'1.

Analizando lo expuesto se llega a la conclusión **de que los equivalentes de los 2 iones son iguales, pero los moles no son iguales**; esta es la propiedad que hace útil a los equivalentes: **en las soluciones iónicas los equivalentes de los iones son iguales**.

En la solución analizada, se ha expuesto que el número de sus equivalentes es 0'1; bien, pues de todas estas formas se expresan las normalidades:

$$\text{normalidad} = 0'1 \text{ normal} = 0'1 \text{ N} = 0'1 \text{ equivalentes} \cdot \text{litro}^{-1}$$

**Molalidad.**- Se sabe que la molaridad es igual al número de moles de soluto que hay disueltos en 1 litro de la solución; **la molalidad, que es otra forma de medir la concentración**, es igual al número de moles de soluto que hay disueltos en **1.000 gramos del solvente**.

Por ejemplo, el peso molecular del cloruro sódico es 58'5, luego 58'5 g de  $\text{ClNa}$  forman 1 mol; si disolvemos 58'5 g de  $\text{ClNa}$  en 1.000 g de agua, se consigue una solución 1 molar del  $\text{ClNa}$  en el agua, porque se ha disuelto 1 mol en 1.000 g de agua; esta solución se designa así: 1 m, con una letra "eme" minúscula.

**Peso equivalente.**- El peso equivalente de un ión es igual a su "peso molecular" **dividido** por su valencia. Esta definición **parece que se contradice** con lo que antes se explicó, porque se dijo que los equivalentes son iguales a los moles **multiplicados** por la valencia, pero se va a demostrar que no se contradice.

Supóngase que tenemos una solución del ión  $\text{SO}_4^-$  y que en 1 litro de la solución hay 5 g de este ión; el “peso molecular” del ión es:

$$32 + 4 \cdot 16 = 96$$

Como la valencia del ión es 2 ( es - 2, pero para el cálculo de los pesos equivalentes da igual que sea positiva o que sea negativa), su peso equivalente será  $\frac{96}{2} = 48$ .

Dado que en 1 litro de la solución hay 5 g del ión, su molaridad será:

$$\text{moles en 1 litro} = \frac{5}{96} = 0'052 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

y su normalidad será:

$$\text{equivalentes en 1 litro} = \frac{5}{48} = 0'104 \text{ equivalentes} \cdot \text{litro}^{-1}$$

con lo que se demuestra que el número de equivalentes es igual al número de moles **multiplicados** por la valencia.

### MÁS PROBLEMAS

**Ejemplo 73.-** En 300 c.c. de una solución de carbonato sódico hay disueltos 10 g de la sal. Suponiendo que la sal esté totalmente ionizada, calcular la molaridad y la normalidad de cada uno de sus iones.

Al disolver en el agua el carbonato sódico, se ioniza según esta reacción:



Para conocer cuantos moles se han disuelto, y que también se han ionizado, empecemos por deducir el peso molecular de la sal, que es:

$$12 + 3 \cdot 16 + 2 \cdot 23 = 106$$

y como se han disuelto 10 g de la sal, los moles son (recuérdese, peso dividido por peso molecular):

$$\text{moles} = 0'09434 \text{ moles}$$

Estos moles están contenidos en 300 c.c.; al dividir los moles por el volumen de la solución, **expresado en litros**, se obtiene la molaridad; hagámoslo:

$$\text{molaridad} = \frac{0'09434}{0'3} = 0'3145 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

siendo esta la manera más rápida de obtener la molaridad, aunque existe otra forma más sencilla

pero más lenta, que es planteando la regla de tres:

si en 0'3 litros hay 0'09434 moles  
en 1 litro habrá x moles

Como el carbonato sódico está totalmente ionizado, en 1 litro de la solución existirán 0'3145 moles del ión  $\text{CO}_3^-$  y  $2 \cdot 0'3145$  moles del ión  $\text{Na}^+$ , o sea que las molaridades serán:

$$\begin{aligned} [\text{CO}_3^-] &= 0'3145 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1} \\ [\text{Na}^+] &= 0'6290 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1} \end{aligned}$$

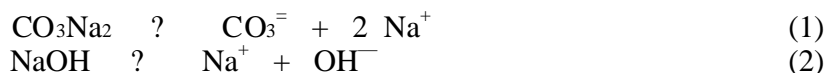
Para deducir las normalidades, hay que pasar los moles a equivalentes; en el caso del ión  $\text{Na}^+$  existe igualdad entre moles y equivalentes, porque su valencia es 1; en el caso del ión  $\text{CO}_3^-$  hay que multiplicar los moles por 2 para deducir los equivalentes, porque su valencia es 2, es decir:

$$\text{equivalentes del ión } \text{CO}_3^- = 0'3145 \cdot 2 = 0'6290$$

y la solución ha resultado ser 0'6290 N tanto para el ión  $\text{Na}^+$  como para el ión  $\text{CO}_3^-$ ; **repetimos: la normalidad siempre es la misma para cada uno de los 2 iones, cuando la solución contenga un sólo soluto que se ionice en 2 iones.**

**Ejemplo 74.-** Tenemos 400 c.c. de una solución de carbonato sódico y de hidróxido sódico; de la sal hay en la solución 15 g; de la base NaOH hay en la solución 5 g. Suponiendo que **los 2 solutos** están totalmente ionizados, calcular la molaridad y la normalidad de cada uno de los iones.

Al disolver en el agua los 2 solutos, se ionizan según estas reacciones:



El peso molecular del  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  es 106, y el peso molecular del NaOH es 40; calcule el alumno los moles que hay en la solución de cada soluto y obtendrá:

$$\begin{aligned} \text{moles del carbonato} &= 0'1415 \\ \text{moles del hidróxido} &= 0'1250 \end{aligned}$$

pero estos moles están contenidos en 400 c.c.; calcule el alumno los moles que hay en 1 litro y obtendrá:

$$\begin{aligned} \text{molaridad del carbonato} &= 0'354 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1} \\ \text{molaridad del hidróxido} &= 0'313 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1} \end{aligned}$$

Para calcular las molaridades **de los iones**, hay que tener en cuenta que el ión  $\text{Na}^+$  procede de los 2 solutos; **sus moles totales se obtendrán sumando los que cada soluto aporte a la solución**; de acuerdo con la reacción (1), el carbonato aporta a la solución un número de moles del ión  $\text{Na}^+$  igual al doble de los moles del carbonato, por lo que la molaridad del ión  $\text{Na}^+$  es:

$$[\text{Na}^+] = 2 \cdot 0'354 + 0'313 = 1'021 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

Las molaridades de los otros 2 iones serán, observando las reacciones (1) y (2), estas:

$$\begin{aligned}[\text{CO}_3^{=}] &= 0'354 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1} \\ [\text{OH}^-] &= 0'313 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}\end{aligned}$$

Para deducir las normalidades, deduzcamos los equivalentes; en el caso de los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{OH}^-$ , los equivalentes son iguales a los moles porque sus valencias son iguales a 1; en el caso del ión  $\text{CO}_3^{=}$  los equivalentes son iguales a los moles multiplicados por 2, porque su valencia es 2. Por consiguiente las normalidades son:

$$\begin{array}{l} \text{la del ión } \text{CO}_3^{=} \quad 2 \cdot 0'354 = 0'708 \text{ N} \\ \text{la del ión } \text{Na}^+ \quad 1'021 \text{ N} \\ \text{la del ión } \text{OH}^- \quad 0'313 \text{ N} \end{array}$$

En este caso, en el que hay más de un soluto en la solución, **la igualdad que se produce entre las normalidades es la siguiente: la suma de las normalidades de los iones positivos es igual a la suma de las normalidades de los iones negativos** porque, en efecto:

$$1'021 = 0'708 + 0'313.$$

**Ejemplo 75.-** Una solución 0'03 M de una sustancia, se obtiene cuando hay disueltos 3 g de la sustancia en 600 c.c. de la solución. Averiguar el peso molecular de la sustancia.

Si la solución es 0'03 molar, en 1 litro de la solución hay 0'03 moles, luego en 600 c.c. habrá:

$$\begin{array}{l} \text{si en 1 litro hay } 0'03 \text{ moles} \\ \text{en } 0'6 \text{ litros habrá } x \text{ moles} \end{array}$$

resultando que  $x = 0'018$  moles pesan 3 g.; calcule el alumno el peso molecular de la sustancia.

Solución: peso molecular de la sustancia = 166'66.

**Ejemplo 76.- Problema a resolver por el alumno.** En 200 c.c. de una solución del ión  $\text{SO}_4^{=}$  hay 5 g de este ión. Hallar su molaridad y su normalidad.

$$\begin{array}{l} \text{Resultado: molaridad} = 0'26 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1} \\ \text{normalidad} = 0'52 \text{ equivalentes} \cdot \text{litro}^{-1} \end{array}$$

**Ejemplo 77.-** Demuéstrese que la normalidad de un ión es igual a un quebrado, cuyo numerador es el producto de los gramos del ión por su valencia y su denominador es el producto del "peso molecular" del ión por el volumen de la solución.

Supóngase que hay P g de un ión, cuyo "peso molecular" es Pm, disueltos en una solución de volumen V litros; designemos por  $v_a$  a la valencia del ión; los moles del ión que hay en la solución son:

$$\text{moles del ión} = \frac{P}{Pm}$$

y los equivalentes serán:

$$\text{equivalentes} = \text{moles} \cdot v_a = \frac{P \cdot v_a}{P_m}$$

Se sabe que la normalidad de la solución se obtiene dividiendo los equivalentes por el volumen en litros, es decir:

$$\text{normalidad} = \frac{\frac{P \cdot v_a}{P_m}}{V} = \frac{P \cdot v_a}{P_m \cdot V}$$

demostrándose lo que pide el enunciado del problema.

Obsérvese que si se cumple esta relación:

$$\text{normalidad} = \frac{\text{equivalentes}}{\text{volumen}}$$

también se cumple esta otra relación:

$$\text{equivalentes} = \text{normalidad} \cdot \text{volumen}$$

y esta última relación es fundamental para resolver los problemas de neutralización de un ácido con una base, o de neutralización de una base con un ácido; **neutralizar una solución ácida quiere decir convertirla en neutra, o sea que no sea ni ácida ni básica**; se consigue la neutralización de una solución (**ácida ó básica**) cuando el número de equivalentes de los iones positivos es igual al número de equivalentes de los iones negativos; lo “veremos” en el ejemplo siguiente.

**Ejemplo 78.-** 2 litros de una solución 0'1 N de ácido fosfórico se desean neutraliza con una solución 0'2 N de hidróxido cálcico. Calcular el volumen de hidróxido cálcico que se necesita.

La reacción del ácido con el hidróxido es:



y observando la reacción se llega a la conclusión de que 3 moles del ión  $\text{Ca}^{++}$  neutralizan a 2 moles del ión  $\text{PO}_4^-$ ; los equivalentes que tienen 3 moles del ión  $\text{Ca}^{++}$  son fáciles de deducir:

si 1 mol del ión  $\text{Ca}^{++}$  tiene 2 equivalentes

3 moles del ión  $\text{Ca}^{++}$  tendrán 6 equivalentes

Haciendo lo mismo para el ión **fosfato**, se tiene:

si 1 mol del ión  $\text{PO}_4^-$  tiene 3 equivalentes

2 moles del ión  $\text{PO}_4^-$  tendrán 6 equivalentes

Quiere decirse que la neutralización se produce cuando el número de equivalentes de cada ión es el mismo.



Designando por  $N_a$  y  $V_a$  a la normalidad y al volumen del ión ácido, y por  $N_b$  y  $V_b$  a la normalidad y al volumen del ión básico, como los equivalentes, según se dedujo al final del ejemplo anterior, se obtienen multiplicando la normalidad por el volumen, tendremos:

$$\begin{aligned} \text{equivalentes del ión ácido} &= N_a \cdot V_a \\ \text{equivalentes del ión básico} &= N_b \cdot V_b \end{aligned}$$

Si para conseguir la neutralización los equivalentes de los iones ácido y básico han de ser iguales, tendrá que verificarse esta igualdad:

$$N_a \cdot V_a = N_b \cdot V_b$$

Sustituyamos valores en esta **importante** igualdad:

$$0'1 \cdot 2 = 0'2 \cdot V_b$$

resultando  $V_b = 1$  litro de la solución del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

**Ejemplo 79.-** En una solución de ácido sulfúrico, el 15 % de su masa es ácido sulfúrico. Calcular la molalidad de la solución.

El enunciado dice que de 100 g de la solución, 15 g son de ácido sulfúrico y 85 g son de agua; para hallar la molalidad, necesitamos saber cuantos moles hay disueltos en 1.000 g de agua; para ello planteemos:

$$\begin{aligned} \text{si en 85 g de agua hay disueltos 15 g del ácido} \\ \text{en 1.000 g de agua habrá disueltos } x \text{ g del ácido} \end{aligned}$$

o sea,  $x = 176'47$  g del ácido

Calcule el alumno los moles de estos gramos del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y llegará a la solución:

$$1'8 \text{ molal } \text{ ó } 1'8 \text{ m}$$

**FRACCIÓN MOLAR.-** Ya se habló de la fracción molar, pero maticemos: **la fracción molar, de uno de los componentes de una solución, es igual al número de moles de ese componente dividido por el número total de moles.**

Supóngase que una solución está integrada por 3 componentes, que designaremos por las letras A, B y C; si el número de moles de cada uno de los componentes los designamos, respectivamente, por  $n_A$ ,  $n_B$  y  $n_C$  la fracción molar del componente A es:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C} \quad (1)$$

y de igual forma se calculan las fracciones molares de los demás componentes de la solución; es normal designar a las fracciones molares con la letra equis; **las fracciones molares son independientes de los volúmenes de la misma solución**, concepto lógico porque si calculamos las fracciones molares de 1 litro de una solución resultando lo expuesto en la expresión (1), y también calculamos las fracciones molares de, por ejemplo, 2 litros de la misma solución como, en este otro caso, los números de los moles están todos multiplicados por 2, “**se van**” los “**doses**” del numerador con los “**doses**” del denominador, resultando siempre la misma expresión (1).

Sume el alumno las fracciones molares de los 3 componentes de la solución anterior y obtendrá esto:

$$x_A + x_B + x_C = 1$$

### MÁS PROBLEMAS

**Ejemplo 80.-** La fracción molar de una solución de etanol,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$ , en agua es 0'1. Hallar la molalidad y la molaridad de la solución sabiendo que su densidad es  $0'99 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

Lo primero que hay que observar es que si la fracción molar del etanol es 0'1, la fracción molar del agua es 0'9, porque la suma de las 2 fracciones molares tiene que ser igual a la unidad; quiere decirse que 1 mol de la solución estará integrado por 0'1 moles de etanol y por 0'9 moles de agua. Calculemos primero la molalidad, que es más fácil; los pesos moleculares del agua y del etanol son, respectivamente, 18 y 46, luego 1 mol de la solución está formado por:

$$\begin{aligned} 0'9 \cdot 18 &= 16'2 \text{ g de agua y} \\ 0'1 \cdot 46 &= 4'6 \text{ g de etanol} \end{aligned}$$

con lo que podemos ya calcular la molalidad porque:

$$\begin{aligned} &\text{si en } 16'2 \text{ g de agua hay disueltos } 0'1 \text{ moles de etanol} \\ &\text{en } 1.000 \text{ g de agua habrá disueltos } m \text{ moles de etanol} \end{aligned}$$

resultando que  $m$ , que es la molalidad, es igual  $6'173 \text{ m}$  ó  $6'173 \text{ molal}$

Bien, pues para deducir la molaridad vamos a utilizar estas últimas cifras; la solución la componen 1.000 g de agua y  $6'173 \cdot 46 = 283'96 \text{ g}$  de etanol, siendo la masa total de la solución  $1.283'96 \text{ g}$  ¿y su volumen?; como su densidad es 0'99, el volumen es:

$$V = \frac{1.283'96}{0'99} = 1.296'9 \text{ c.c.}$$

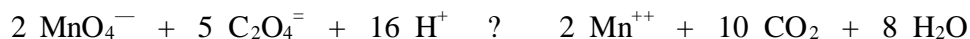
Ya tenemos la molaridad:

$$\begin{aligned} &\text{si en } 1.296'9 \text{ c.c. de solución hay } 6'173 \text{ moles de etanol} \\ &\text{en } 1.000 \text{ c.c. de solución habrá } M \text{ moles de etanol} \end{aligned}$$

luego la molaridad de la solución es:

$$[\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}] = 4.76 \text{ M} = 4.76 \text{ molar} = 4.76 \text{ moles} \cdot \text{litro}^{-1}$$

**Ejemplo 81.-** Dada la reacción siguiente:



entre el ión permanganato,  $\text{MnO}_4^-$ , y el ión oxalato,  $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$ , calcular cuantos  $\text{cm}^3$  de una solución del ión permanganato  $0.5 \text{ M}$ , son necesarios para reaccionar con  $10 \text{ cm}^3$  de una solución del ión oxalato  $1 \text{ M}$ . Se supone que la reacción es total. El peso atómico del manganeso es 55.

No hace falta decir que, reacción total, quiere expresar que en la solución final no existen ni el ión permanganato ni el ión oxalato.

A la vista de la reacción se deduce que 2 moles del ión permanganato reaccionan con 5 moles del ión oxalato. Los “pesos moleculares” de los 2 iones son: 119 el del ión permanganato y 88 el del ión oxalato.

Bien, pues si 2 moles del ión permanganato reaccionan con 5 moles del ión oxalato,  $2 \cdot 119$  gramos del ión permanganato reaccionarán con  $5 \cdot 88$  gramos del ión oxalato.

En  $10 \text{ cm}^3$  del ión oxalato  $1 \text{ molar}$ , hay un número de gramos del ión oxalato fácil de calcular porque si la solución es  $1 \text{ molar}$ , en 1 litro de solución habrá 1 mol del ión, o sea 88 g; si en 1 litro de la solución hay 88 g del ión, en  $10 \text{ cm}^3$  habrá 0.88 g de este ión. Conocidos los gramos del ión oxalato planteemos:

$$\begin{aligned} \text{si } 2 \cdot 119 \text{ g del ión } \text{MnO}_4^- \text{ reaccionan con } 5 \cdot 88 \text{ g del ión } \text{C}_2\text{O}_4^{=} \\ \text{x g del ión } \text{MnO}_4^- \text{ reaccionarán con } 0.88 \text{ g del ión } \text{C}_2\text{O}_4^{=} \end{aligned}$$

$$\text{de donde } x = 0.476 \text{ g del ión permanganato}$$

A continuación, deduzcamos los gramos del ión permanganato que hay en  $1 \text{ cm}^3$  de su solución; la solución es  $0.5 \text{ molar}$ , luego en 1 litro estará disuelto medio mol del ión, o sea  $59.5 \text{ g}$  y  $1 \text{ cm}^3$  contendrá la milésima parte de ese ión que son  $0.0595 \text{ g}$ ; para averiguar cuantos  $\text{cm}^3$  de esta solución de necesitan para reunir  $0.476 \text{ g}$  del ión permanganato, dividamos  $0.476$  por  $0.0595$  o, para comprenderlo mejor, planteemos esta regla de tres:

$$\begin{aligned} \text{si } 0.0595 \text{ g ocupan un volumen de } 1 \text{ cm}^3 \\ 0.476 \text{ g. ocuparán un volumen de } x \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

resultando que el volumen necesario es de  $8 \text{ cm}^3$ .

**Ejemplo 82.-** Un ácido nítrico concentrado tiene el 69 % de  $\text{HNO}_3$  en peso, y una densidad de  $1.41 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Averiguar que volumen y que peso, de este ácido nítrico concentrado, se necesitan para preparar  $100 \text{ cm}^3$  de una solución  $6 \text{ M}$  del ácido nítrico.

En 100 g. de la solución hay 69 g. del ácido nítrico, cuyo peso molecular es 63.

Una solución 6 molar del ácido tendrá, en 1 litro, 6 moles o sea  $6 \cdot 63 = 378$  gramos de  $\text{HNO}_3$  y los gramos de ácido que se necesitan para preparar los  $100 \text{ cm}^3$  que pide el enunciado del problema, serán 37'8 ; dado que **en 100 g. del ácido concentrado hay 69 g. de  $\text{HNO}_3$** , puede plantearse esta regla de tres:

$$\begin{array}{l} \text{si } 100 \text{ g. de concentrado tienen } 69 \text{ g. de } \text{HNO}_3 \\ x \text{ g. de concentrado hacen falta para reunir } 37'8 \text{ g. de } \text{HNO}_3 \end{array}$$

de donde:

$$x = 54'78 \text{ g. de concentrado}$$

(y a estos gramos se le añade agua hasta conseguir el volumen de  $100 \text{ cm}^3$ )

Este es uno de los 2 datos que pide el ejemplo; el otro es el volumen; como se conoce la densidad, el volumen será:

$$\text{volumen} = \frac{54'78}{1'41} = 38'85 \text{ cm}^3.$$

**Ejemplo 83.-** Se forma una solución de alcohol etílico en agua mezclando 100 g. del alcohol con 200 g. de agua. Calcular el tanto por uno que hay de alcohol en la solución.

Recuérdese que el tanto por uno son los gramos de alcohol que hay en 1 g. de la solución.

El problema es muy fácil de resolver planteando una regla de tres; hágalo el alumno.

Resultado: el tanto por uno de alcohol en la solución es 0'333.

**Ejemplo 84.-** Se forma una solución de alcohol en agua mezclando 100 g. del alcohol con 200 g. de agua. La densidad del alcohol es  $0'8 \text{ g.} \cdot \text{cm}^{-3}$ , y la densidad de la solución es  $0'95 \text{ g.} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Calcular el tanto por uno, **en volumen**, de alcohol en la solución.

El problema es análogo al anterior, pero considerando volúmenes en lugar de masas.

Como la densidad del alcohol es 0'8, el volumen de 100 g. de alcohol será  $125 \text{ cm}^3$ .

La solución tiene una masa de 300 g ; como la densidad de la solución es 0'95, su volumen será  $315'79 \text{ cm}^3$ .

Importante: **al mezclar  $200 \text{ cm}^3$  de agua (porque la densidad del agua es 1) con  $125 \text{ cm}^3$  de alcohol, no se obtienen  $325 \text{ cm}^3$  de solución, sino  $315'79 \text{ cm}^3$** ; por consiguiente, con los volúmenes no sucede como con los pesos, que el peso de la mezcla es siempre igual a la suma de los pesos de los componentes de la mezcla; **el volumen de la mezcla, normalmente, no es igual a la suma de los volúmenes de los componentes de la mezcla.** Este concepto obliga a interpretar el tanto por uno, en volumen, de la forma que sigue: **el tanto por uno de alcohol en la solución es igual a los  $\text{cm}^3$  de alcohol que se necesitan para obtener  $1 \text{ cm}^3$**

**de la solución;** el tanto por uno se deduce planteando esta regla de tres:

$$\begin{array}{l} \text{si } 315,79 \text{ cm}^3 \text{ de solución se forman con } 125 \text{ cm}^3 \text{ de alcohol} \\ 1 \text{ cm}^3 \text{ de solución se formará con } x \text{ cm}^3 \text{ de alcohol} \end{array}$$

obteniéndose para  $x$  el valor  $0,3958 \text{ cm}^3$ ; realice el alumno el mismo calculo para el agua y comprobará que el tanto por uno, en volumen, del agua es  $0,6333 \text{ cm}^3$ .

Obsérvese que la suma de los 2 tantos por uno **no** es igual a la unidad.

Consecuencia: cuando el volumen de la mezcla no es igual a la suma de los volúmenes de los componentes de la mezcla, los tantos por uno en volumen, y también los tantos por ciento, tienen que ser calculados independientemente para cada componente.

**Ejemplo 85.-** Una mezcla de naftaleno,  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , y de benceno,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , tiene el 20 % de naftaleno. Hallar la composición de la mezcla en fracciones molares.

El enunciado del problema pide las fracciones molares, aunque la palabra “composición” pueda inducir a confusión.

El tanto por ciento que se indica es en masa, o sea que una mezcla que tenga 100 g. de masa contiene 20 g. de naftaleno y 80 g. de benceno.

Los pesos moleculares del benceno y del naftaleno son, respectivamente, 78 y 128. Dado que las fracciones molares son las mismas sean cuales sean los gramos de la mezcla que se adopten, adoptemos, para resolver este problema, la mezcla más sencilla: 100 g. de masa (20 g. de naftaleno más 80 g. de benceno).

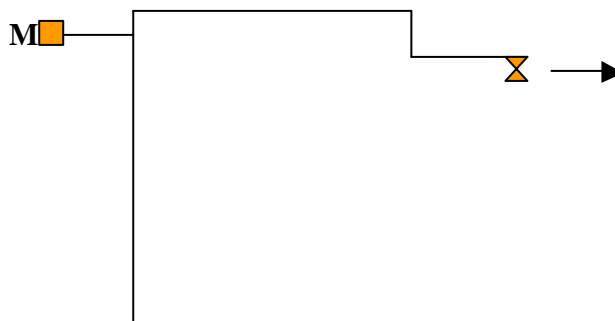
Realice el alumno los cálculos que siguen: los 20 g. de naftaleno contienen estos moles:  $0,1563$ ; los 80 g. de benceno contienen estos moles:  $1,0256$ . Continúe el alumno calculando las fracciones molares, que ya es fácil; son:

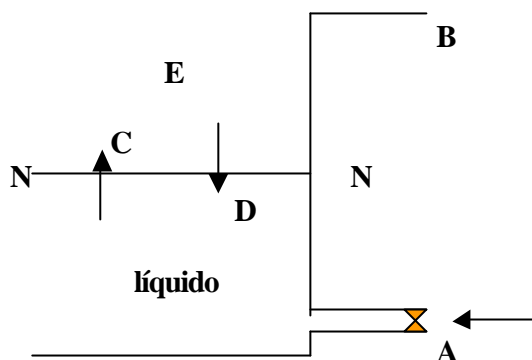
$$\begin{array}{l} x \text{ (naftaleno)} = 0,1323 \\ x \text{ (benceno)} = 0,8677 \end{array}$$

Lógicamente, la suma de las 2 fracciones molares es igual a la unidad.

Fíjense en que fracción molar y tanto por uno en moles, es la misma cosa.

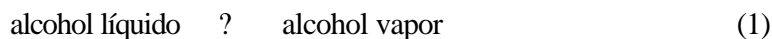
**PRESIÓN DE VAPOR DE UN LÍQUIDO.-** Se sabe que las moléculas de los líquidos están constantemente moviéndose; las velocidades con las que se mueven las moléculas de los líquidos son variables. Supóngase un líquido contenido en una vasija cerrada como la que, en esquema, indica esta figura:



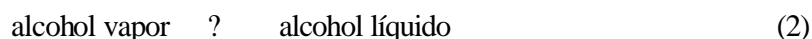


El líquido, que puede ser por ejemplo alcohol etílico, se introduce en la vasija por la válvula A ; mientras se está introduciendo líquido en la vasija, la válvula B permanece abierta para que el aire tenga salida libre; introduzcamos líquido hasta el nivel N-N; cerremos, entonces, las 2 válvulas. El manómetro, que es M, en el momento de cerrar las válvulas marcará una presión que es igual a la atmosférica; analicemos qué ocurre a partir del momento de cerrar las 2 válvulas.

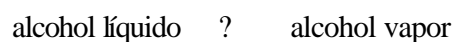
Si 1 molécula de alcohol, como la C, llega a la superficie con la velocidad suficiente como para vencer a las atracciones entre las moléculas, pasa al espacio E ocupado por el aire; lo que ocurre con la molécula C, también sucede con otras moléculas del líquido, y el espacio E empieza a estar ocupado por moléculas del líquido en el estado de vapor, efectuándose esta transformación:



Cuando en el recinto E hay un número determinado de moléculas de alcohol en el estado de vapor, algunas de estas moléculas, como la D, **chocan contra la superficie N-N del líquido**, quedando incluidas en el líquido y efectuándose esta otra transformación:



Si embargo, la transformación (1) se realiza con más frecuencia que la transformación (2) ; quiere decirse que, en el recinto E, seguirá creciendo el número de moléculas de alcohol en el estado de vapor; este último crecimiento de moléculas implica el que la transformación (2) se produzca cada vez con más frecuencia, porque mientras más moléculas de vapor haya en el espacio E, más posibilidades existen de que choquen con el nivel N-N y pasen al estado líquido; si la transformación (2) se realiza cada vez con más frecuencia, **llegará un momento en el que esta transformación se produzca el mismo número de veces que la transformación (1)** ; en ese **momento**, el número de moléculas de alcohol que pasan al estado de vapor es igual al número de moléculas de alcohol que pasan del estado de vapor al estado líquido, permaneciendo indefinidamente esta situación, que se llama **situación de equilibrio**, y que se expresa mediante la relación que sigue:



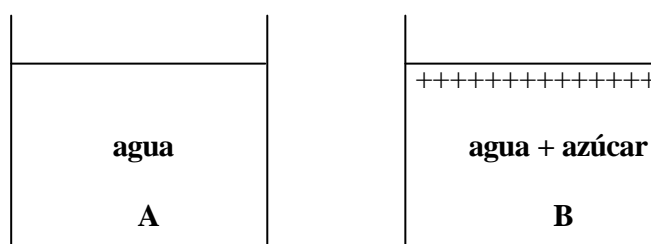
Si en la **situación de equilibrio** se observa el manómetro M, se comprobará que indica una

presión superior a la atmosférica; al iniciarse el proceso la presión indicada por el manómetro  $M$  era la atmosférica y, en la **situación de equilibrio**, la presión que marca  $M$  es superior a la atmosférica; el **exceso de presión**, en el recinto  $E$ , sobre la presión atmosférica, es debido a la presión ejercida por las moléculas del alcohol en el estado de vapor.

El exceso de presión sobre la atmosférica se denomina **presión de vapor del alcohol**, y se designa por  $P_0$ , con un cero a modo de subíndice.

Cada líquido tiene una presión de vapor determinada; **las presiones de vapor de los líquidos aumentan al aumentar las temperaturas**, porque al aumentar las temperaturas aumentan las velocidades de las moléculas, y el aumento de las velocidades de las moléculas facilita su paso al estado de vapor, aumentando la presión de vapor del líquido.

**SOLUCIONES IDEALES.-** Supóngase que tenemos 2 recipientes como los que, en esquema, indican estas figuras:



El recipiente  $A$  contiene sólo agua pura; el recipiente  $B$  contiene una solución acuosa de azúcar; aún cuando las moléculas sean invisibles, se han representado por unos signos  $+$  las moléculas de azúcar del recipiente  $B$ , pero sólo las de la **superficie superior** para no complicar la figura (además, es normal que las moléculas que pasen al estado de vapor sean las de la **superficie**).

Dado que las moléculas del azúcar no son volátiles y no pueden, por tanto, pasar el estado de vapor, observando las 2 figuras se deduce que, **como hay más moléculas de agua en la superficie del líquido del recipiente A, que en la superficie del líquido del recipiente B**, existen más posibilidades de que una molécula de agua pase del estado líquido al estado de vapor, en el recipiente  $A$  que en el recipiente  $B$ ; quiere decirse que si  $P_0$  es la presión de vapor del agua existente en el recipiente  $A$ , la presión de vapor del agua existente en la solución del recipiente  $B$  debe de ser inferior a  $P_0$ .

Si se designa por  $P$  a la presión de vapor del agua del recipiente  $B$ , la relación entre  $P$  y  $P_0$  es muy compleja; Raoult dedujo una relación, que se denomina **ley de Raoult**, y que con las soluciones reales no se cumple exactamente; es esta:

$$P = P_0 \cdot \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

siendo  $n_1$  el número de moles del solvente y  $n_2$  el número de moles del soluto.

Una solución que cumpliera exactamente con la ley de Raoult se llama **solución ideal**; **la solución ideal y el gas ideal tienen varios conceptos comunes.**

Por definición, **solución ideal es la que cumple con la ley de Raoult**; también por definición, **gas ideal es el que cumple con la ley general del gas ideal**; así como el gas ideal cuenta con 2 características distintivas, que son la del volumen molecular igual a cero y la de la atracción molecular igual a cero, también la solución ideal cuenta con 2 características distintivas, que son:

a) una solución ideal se obtiene cuando, al verter el soluto en el solvente, el solvente **no varía de volumen**; esta característica es similar a la del volumen molecular igual a cero del gas ideal.

b) una solución ideal se obtiene cuando, al verter el soluto en el solvente, **no se produce efecto térmico alguno**; lo normal es que el efecto térmico proceda de reacciones, y que las reacciones impliquen atracciones, ya que para que 2 sustancias reaccionen tienen que atraerse para poder unirse; quiere decirse que, normalmente, si **no se produce efecto térmico alguno** tampoco se producirá reacción alguna ni, por consiguiente, atracción alguna; esta característica puede **intuirse** como similar a la de la atracción igual a cero del gas ideal.

**Una solución real muy diluida es prácticamente ideal**; en efecto, su volumen es prácticamente igual al del solvente, y la variación térmica que se origina al generar la solución, dada la pequeña cantidad de soluto, es prácticamente nula; la presión de vapor de una solución real muy diluida es aproximadamente igual a la del solvente puro, porque como  $n_2$  es despreciable al compararlo con  $n_1$ , si se aplica la ley de Raoult se tiene:

$$P = P_0 \cdot \frac{n_1}{n_1 + n_2} \sim P_0 \cdot \frac{n_1}{n_1} = P_0$$

**VARIACIÓN DE LA PRESIÓN DE VAPOR DE UNA SOLUCIÓN IDEAL.-** Si  $P_0$  es la presión de vapor del solvente puro y  $P$  es la presión de vapor de una solución ideal de ese solvente, lo que varía la presión de vapor del solvente al formarse la solución ideal es:

$$\Delta P = P_0 - P \quad (1)$$

La variación de cualquier concepto, en este caso la variación de la presión, se expresa anteponiendo una delta mayúscula a la nomenclatura del concepto; por eso a la variación de la presión se la ha denominado  $\Delta P$ .

Por otro lado, en la ley de Raoult, como el término que multiplica a  $P_0$  es la fracción molar del solvente, si designamos por  $x_1$  a esa fracción molar la ley de Raoult queda simplificada así:

$$P = P_0 \cdot x_1$$

y si este valor de  $P$  lo ponemos en la expresión (1) se tiene:



$$P = P_0 - P_0 \cdot x_1 = P_0 \cdot (1 - x_1)$$

Obsérvese que si  $x_1$  es la fracción molar del solvente,  $1 - x_1$  es la fracción molar del soluto; si designamos por  $x_2$  a la fracción molar del soluto, esta última fórmula es:

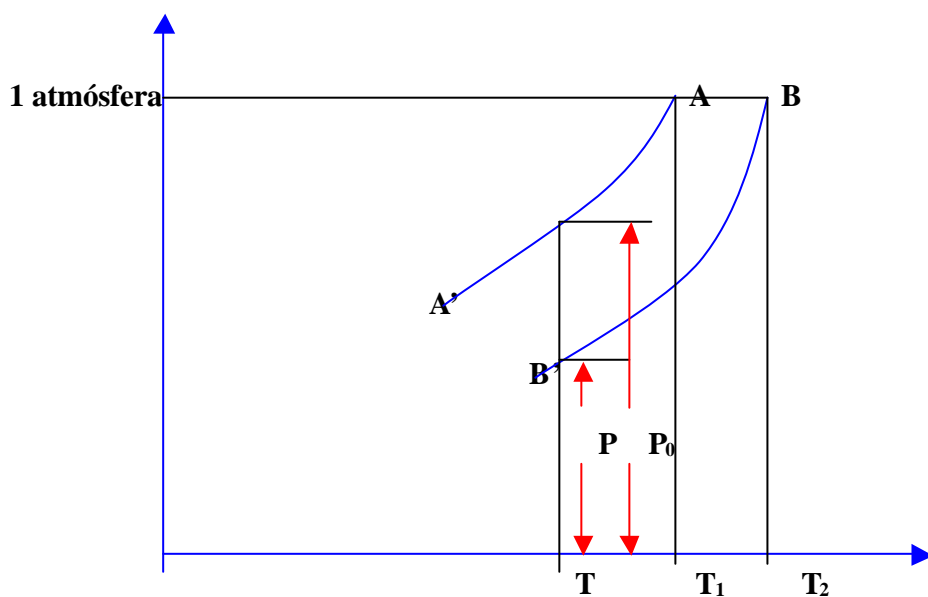
$$P = P_0 \cdot x_2$$

Recuérdese que:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

y que los números de moles son iguales a los pesos divididos por los pesos moleculares.

**PUNTO DE EBULLICIÓN DE LAS SOLUCIONES IDEALES.-** Se ha dicho que la presión de vapor de un solvente varía con la temperatura; si se calculan las presiones de vapor de un solvente, y de una solución ideal del mismo solvente, a distintas temperaturas y se representan los valores obtenidos en unos ejes de coordenadas, exponiendo las presiones en el eje de las ordenadas y las temperaturas en el eje de las abscisas, se obtienen curvas como las de este gráfico:

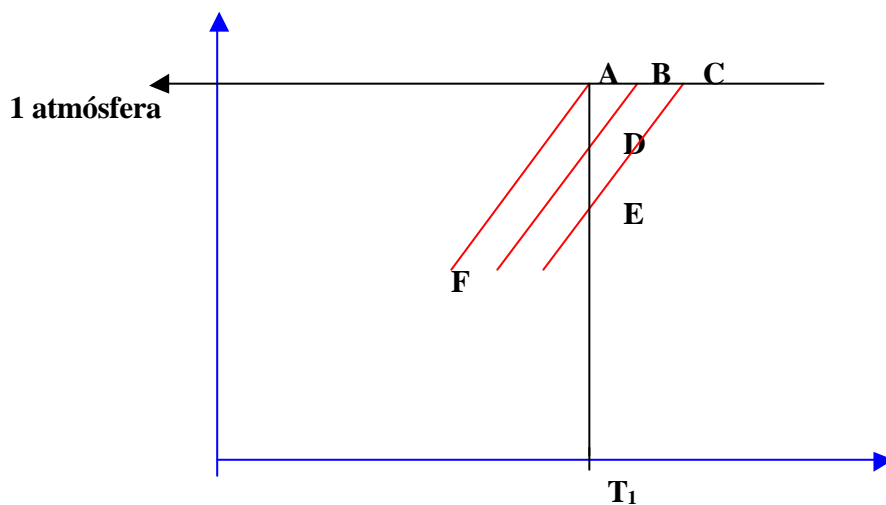


en el que la curva A-A' es la correspondiente al solvente puro, y la curva B-B' es la correspondiente a una solución ideal del solvente, estando esta última curva "por debajo" de la curva A-A' porque, para una temperatura cualquiera, como por ejemplo la T, la presión  $P_0$  del solvente puro es superior a la presión P de la solución.

Bien, pues tanto en el caso del solvente puro como en el caso de la solución, para que el líquido

comience a hervir es necesario que su presión de vapor sea igual a la presión atmosférica, o sea, en nuestro gráfico, el solvente comienza a hervir en el punto A y la solución comienza a hervir en el punto B; por tanto, **la solución hierve a una temperatura  $T_2$  superior a la temperatura  $T_1$  a la que hierve el solvente puro.**

Vamos a concretarnos a la zona de ebullición; aunque las líneas sean curvas, vamos a representarlas rectas para que el esquema resulte más comprensible; representemos un gráfico en el que además de la línea del solvente puro, incluya 2 líneas de 2 soluciones ideales del solvente, aunque una solución ideal esté más concentrada que la otra; en esquema el gráfico es:



La línea AF es la del solvente puro; la línea BD es la de una solución ideal con una concentración muy pequeña del soluto; la línea CE es la de una solución ideal con algo de mayor concentración de soluto que la solución anterior; **al aumentar la concentración del soluto, la línea de su solución se aleja de la línea del solvente puro;** en efecto, **para una temperatura determinada,** la presión de vapor de la solución a la que le corresponde la línea B-D es:

$$P_{B-D} = P_0 \cdot \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (1)$$

y la presión de vapor de la solución a la que le corresponde la línea C-E es:

$$P_{C-E} = P_0 \cdot \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (2)$$

En el supuesto de que el número total de moles,  $n_1 + n_2$ , sea el mismo en las 2 soluciones, si la línea B-D corresponde a una solución de menor concentración que la solución de la línea C-E, el valor de  $n_1$ , en la fórmula (1), será mayor que el valor de  $n_1$  en la fórmula (2), luego  $P_{B-D}$  será mayor que  $P_{C-E}$  y, por tanto, la línea C-E tendrá que estar “por debajo” de la línea B-D.

Por otro lado, **para una temperatura determinada**, la diferencia entre la presión de vapor del solvente puro y la presión de vapor de la solución B-D, tiene la expresión que se dedujo en el capítulo anterior, o sea esta:

$$?P_{B-D} = P_0 \cdot x_2' = ?P' \quad (3)$$

en la que las “primas” servirán para distinguir los conceptos de la línea B-D de los conceptos de la línea C-E.

Fíjense en que la variación de la presión,  $?P'$ , según la igualdad (3), depende sólo de la presión de vapor del solvente puro y de la fracción molar del soluto; quiere decirse que la fórmula (3) puede ser aplicada a cualquier temperatura pero, ojo, **no es constante, por que el valor de  $P_0$  varía con la temperatura.**

Aplicando la fórmula (3) a la línea C-E se obtiene una igualdad análoga a la (3), que es esta:

$$?P_{C-E} = P_0 \cdot x_2'' = ?P'' \quad (4)$$

en la que se han puesto “segundas” para distinguir sus conceptos de los de la línea B-D.

Al aplicar las fórmulas (3) y (4) a la temperatura  $T_1$  que se indica en el esquema anterior, y que es la temperatura de ebullición del solvente puro, se observará que  $?P'$  es igual al segmento AD, porque es la variación de la presión de vapor a la temperatura  $T_1$ ; por el mismo motivo,  $?P''$  es igual al segmento AE; designemos por  $?T'$  al segmento AB, que es el incremento que tiene que experimentar la temperatura, con respecto a la del solvente puro, para que la solución hierva; designemos por  $?T''$  al segmento AC, que es el incremento que tiene que experimentar la temperatura, con respecto a la temperatura del solvente puro, para que hierva la solución representada por la línea C-E.

Bien, pues aunque realmente las líneas rectas del esquema sean líneas curvas, los tamaños de los segmentos B-D y C-E son tan pequeños que pueden considerarse como rectas, admitiéndose que las figuras ABD y ACE puedan ser consideradas como triángulos, y además triángulos semejantes entre los que existe la relación de semejanza:

$$\frac{AB}{AC} = \frac{AD}{AE}$$

o lo que es lo mismo:

$$\frac{\Delta T'}{\Delta T''} = \frac{\Delta P'}{\Delta P''}$$

Ahora, al dividir las fórmulas (3) y (4), se consigue lo siguiente:

$$\frac{\Delta P'}{\Delta P''} = \frac{x_2'}{x_2''}$$

con lo que la relación entre las variaciones de las temperaturas es:

$$\frac{\Delta T'}{\Delta T''} = \frac{x_2'}{x_2''}$$

igualdad que expone que **las variaciones de las temperaturas de los puntos de ebullición, de soluciones ideales de distintas concentraciones, son proporcionales a las fracciones molares de los solutos**; por tanto, si se designa por  $K$  a esta constante de proporcionalidad, se consigue la igualdad:

$$\Delta T = K \cdot x_2 = K \cdot \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (5)$$

Dado que  $n_2$  es muy pequeño al compararlo con  $n_1$ , la suma  $n_1 + n_2$  es prácticamente igual a  $n_1$ ; quiere decirse que la fórmula (5) puede también expresarse así:

$$\Delta T = K \cdot \frac{n_2}{n_1} \quad (6)$$

Analicemos la fórmula (6); supóngase que para 1 litro de una solución el número de moles del soluto es  $n_2$  y el número de moles del solvente es  $n_1$ ; para 2 litros, de la misma solución, el número de moles del soluto será  $2 \cdot n_2$  y el número de moles del solvente será  $2 \cdot n_1$ , luego el cociente de la fórmula (6) sigue siendo el mismo y esto quiere decir que la fórmula (6) es independiente de la cantidad de solución que se adopte, **o sea que la fórmula (6) puede ser aplicada a la cantidad de solución que creamos conveniente, y la vamos a aplicar a una solución en la que existan 1.000 g. de solvente** (téngase en cuenta que  $n_1$  es igual al peso del solvente dividido por su peso molecular); apliquémosla:

$$\Delta T = K \cdot \frac{n_2}{\frac{1.000}{\text{peso molecular}}} = \frac{K \cdot \text{peso molecular}}{1.000} \cdot n_2 \quad (7)$$

Obsérvese que cuando  $n_1$  es el número de moles que corresponden a 1.000 g. del solvente, el número de moles del soluto,  $n$ , son los moles de soluto que hay disueltos en 1.000 g. del solvente, **y esto es precisamente la molalidad** (¿pensaban que la molalidad para nada servía?); al sustituir, en la fórmula (7),  $n_2$  por la molalidad que, como se sabe, se representa por una  $m$  minúscula, la citada fórmula (7) queda de esta forma:

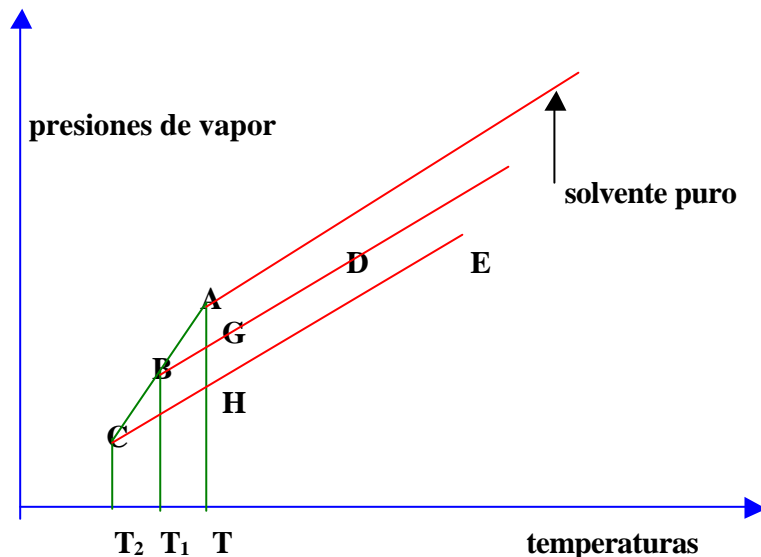
$$\Delta T = \frac{K \cdot \text{peso molecular}}{1.000} \cdot m \quad (8)$$

pero  $K$ , el peso molecular y 1.000 son constantes, o sea que  $m$ , en la expresión (8), está multiplicada por una constante; esta constante se denomina **constante de ebullición molar, ó constante molar de ebullición**, y se designa por  $K_b$ , con lo que la fórmula (8) queda definitivamente así:

$$\Delta T = K_b \cdot m$$

Esta última igualdad dice que **la variación del punto de ebullición de una solución ideal es proporcional a la molalidad**, y que **es igual a la constante de ebullición molar multiplicada por la molalidad**. Para cada solvente, se puede hallar un valor aproximado de su  $K_b$  deduciendo la variación del punto de ebullición de una solución 1 molal porque, si  $m$  es igual a 1, la  $\Delta T$  es igual a  $K_b$ ; aunque este valor de  $K_b$  calculado como se acaba de decir es aproximado, **porque una solución 1 molal no es diluida**.

**PUNTO DE CONGELACIÓN DE LAS SOLUCIONES IDEALES.-** Cuando un solvente se enfría, la curva “presiones de vapor-temperaturas” experimenta, al llegar al punto de congelación, un cambio en su trayectoria, como expone el esquema que sigue, y decimos esquema porque lo vamos a representar con rectas (en lugar de con curvas) porque así resulta más claro y comprensible:



en el que  $A$  es el punto de congelación del solvente puro; este fenómeno del cambio de trayectoria al pasar el solvente del estado líquido al estado sólido es lógico, porque las presiones de vapor de los sólidos son inferiores a las presiones de vapor de los líquidos, ya que las moléculas de los sólidos tienen menor movilidad que las moléculas de los líquidos; puede intuirse que la línea  $ABC$  está formada por los puntos en los que las moléculas del agua (o cualquier solvente) pierden movilidad.

En el esquema se han trazado también las líneas “presiones de vapor-temperaturas” de 2 soluciones ideales; se sabe que la solución de la línea C-E está más concentrada que la solución de la línea B-D; las soluciones, al enfriarlas, se solidifican en el punto en el que la línea de la solución “corta” a la línea de congelación del solvente puro, o sea a la línea ABC; quiere decirse que la solución B-D se congela a la temperatura  $T_1$ , inferior a  $T$ , y que la solución C-E, más concentrada que la anterior, se congela a la temperatura  $T_2$ , inferior a  $T_1$ ; por tanto, **las soluciones ideales se congelan a temperaturas inferiores a la temperatura de congelación del solvente, y mientras más concentrada esté una solución más baja será su temperatura de congelación.**

Se sabe que la fórmula:

$$P = P_0 \cdot x_2 \quad (1)$$

puede ser aplicada a cualquier temperatura; para la solución cuya línea de presiones de vapor es B-D, al aplicar la fórmula (1), se consigue esta expresión:

$$P' = AG = P_0 \cdot x_2'$$

y al aplicarla a la solución cuya línea de presiones es C-E, esta otra expresión:

$$P'' = AH = P_0 \cdot x_2''$$

distinguiéndose con “primas” y con “segundas” los conceptos de una y otra líneas.

Seguidamente, designemos por  $\Delta T'$  al descenso del punto de congelación de la solución cuya línea es B-D, es decir a la distancia “que va” del punto  $T_1$  al punto  $T$ , y por  $\Delta T''$  a la distancia “que va” del punto  $T_2$  al punto  $T$ . El esquema está trazado a gran escala pero, **si se traza a una escala normal, que es la que se obtiene cuando cada mm del eje de ordenadas representa, por ejemplo a 1 mm de columna de mercurio, y en el eje de las abscisas cada mm representa, por ejemplo, a 1 grado centígrado**, resulta que la distancia BG es prácticamente igual a la  $\Delta T'$ , y que la distancia CH es prácticamente igual a la  $\Delta T''$ .

Se van a exponer unos razonamientos análogos a los que se expusieron para el punto de ebullición; de los triángulos semejantes ABG y ACH deducimos:

$$\frac{AG}{AH} = \frac{BG}{CH}$$

o lo que es lo mismo:

$$\frac{\Delta P'}{\Delta P''} = \frac{\Delta T'}{\Delta T''} = \frac{P_0 \cdot x_2'}{P_0 \cdot x_2''} = \frac{x_2'}{x_2''} \quad (2)$$

Designando por la letra K a la constante de proporcionalidad entre descensos de los puntos de congelación y las fracciones molares, de la fórmula (2) se deduce esta otra fórmula:

$$\Delta T = K \cdot x_2 \quad (3)$$

A partir de la fórmula (3), si se realizan los mismos análisis que se realizaron en el capítulo anterior, con el punto de ebullición, se obtiene una igualdad análoga a la que se dedujo entonces, o sea esta igualdad:

$$\Delta T = K_c \cdot m$$

siendo  $K_c$  una constante llamada constante de congelación molal ó constante molal de congelación; por tanto, **el descenso del punto de congelación de una solución ideal es proporcional a su molalidad, y es igual al producto de la constante de congelación molal por la molalidad.**

**Un valor aproximado de la constante de congelación molal**, se puede conseguir experimentalmente, para cada solvente, midiendo el descenso del punto de congelación de una solución 1 molal porque, si  $m$  es igual a 1  $K_c$  es igual a la  $\Delta T$ ; aunque este valor de  $K_c$  calculado como se acaba de decir, sería aproximado porque una solución 1 molal no es diluida.

### MÁS PROBLEMAS

**Ejemplo 86.-** Calcular la presión de vapor de una solución formada por 500 g. de agua y por 0.2 moles de sacarosa,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , a una temperatura a la cual la presión de vapor del agua es de 50 mm. Supóngase que la solución es ideal.

La presión de vapor que pide el enunciado está relacionada con la presión de vapor del agua por la ley de Raoult, y esto quiere decir que tenemos que conocer los números de moles de la mezcla; se conocen los moles de la sacarosa, que son  $n_2 = 0.2$ ; los moles de agua se deducen dividiendo su peso por su peso molecular, que es 18, luego  $n_1 = 27.77$ ; conocidos  $n_1$  y  $n_2$  apliquemos la ley de Raoult:

$$P = 50 \cdot \frac{27.77}{27.77 + 0.2} = 49.64 \text{ mm.}$$

**Ejemplo 87.-** Si la constante molal de congelación del agua es 1.86, calcular el “punto” de congelación de una solución formada por 50 moles de agua y por 2 moles de soluto.

El problema es muy fácil, ya que solo tenemos que calcular la molalidad de la solución; si en la solución hay 50 moles de agua, en la solución hay  $50 \cdot 18 = 900$  g. de agua y, ahora, planteemos:

si 900 g. de agua contienen 2 moles del soluto  
1.000 g. de agua contendrán  $m$  moles de soluto

luego la molalidad es  $m = 2.22$

Bien, pues apliquemos la fórmula del descenso del punto de congelación de las soluciones ideales:

$$\Delta T = K_c \cdot m = 1.86 \cdot 2.22 = 4.13^\circ \text{C}$$

Como la cifra obtenida son los grados centígrados en que desciende el punto de congelación, la solución congelará a  $-4.13^{\circ}\text{C}$ .

**Ejemplo 88.- Problema a resolver por el alumno.** Calcular el punto de ebullición de una mezcla formada por 150 g. de agua y por 10 g. de sacarosa cuyo peso molecular es 342, sabiendo que la constante molal de ebullición del agua es  $0.512$ .

Resultado: punto de ebullición de la solución =  $100.0998^{\circ}\text{C}$ .

**Ejemplo 89.-** El fenol “congela” a  $40.9^{\circ}\text{C}$ . Calcular el “punto de congelación” de una mezcla formada por 95 g. de fenol y por 5 g. de agua, sabiendo que la constante molal de “congelación” del fenol es  $7.3$ .

Lo correcto es decir que el fenol se solidifica a  $40.9^{\circ}\text{C}$ , pero el enunciado ha utilizado la palabra congelación (aunque entrecomillada) porque es la palabra habitual en este tipo de problemas; otro detalle: los solutos suelen ser **no** volátiles y el solvente siempre es volátil, pero en este ejemplo los 2 componentes de la mezcla son volátiles.

Una mezcla de 95 g. de fenol y de 5 g. de agua es una mezcla de 2 componentes volátiles; tanto el fenol como el agua tienen su correspondiente presión de vapor y las 2 presiones de vapor de cada componente, **mezclados**, serán analizadas más adelante, en el capítulo “soluciones de 2 componentes volátiles”; sin embargo, tratándose del “punto” de congelación o del “punto” de ebullición, sólo puede existir **uno** en una mezcla de 2 componentes volátiles; como el agua, en este ejercicio, modifica al “punto de congelación” del fenol, **el agua en este problema hace la misión de soluto**.

El fenol, a la temperatura ambiente es sólido, luego la solución líquida tiene que formarse a una temperatura superior a los  $40.9^{\circ}\text{C}$ ; el fenol es el alcohol del benceno y su fórmula simplificada es  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ . Dado que el fenol es el solvente, hay que calcular la molalidad del agua **y aquí continúe el problema el alumno**.

Resultado:  $\Delta T = 21.35^{\circ}\text{C}$

Dado que el fenol puro se solidifica a  $40.9^{\circ}\text{C}$ , la solución que cita el enunciado se solidificará a esta otra temperatura:

$$\text{temperatura de solidificación} = 40.9 - 21.35 = 19.55^{\circ}\text{C}$$

porque la  $\Delta T$  son los grados en los que desciende el punto de “congelación” del solvente puro.

**Ejemplo 90.- Problema a resolver por el alumno.** El punto de ebullición del tetracloruro de carbono,  $\text{CCl}_4$ , es de  $76.8^{\circ}\text{C}$  y su constante molal de ebullición es  $5.03$ . Calcular a qué temperatura entra en ebullición una solución formada por 1 mol de tetracloruro de carbono y  $0.1$  moles de un soluto cualquiera.

Resultado:  $80.06^{\circ}\text{C}$ .



Obsérvese que para resolver estos problemas se está suponiendo que las soluciones son ideales; es la única forma de resolverlos; el hecho de que en la realidad las soluciones no sean ideales, implica que los resultados obtenidos no coincidan con los que se consiguen mediante experimentos.

**Ejemplo 91.-** A una temperatura determinada, la presión de vapor del agua es 17'54 mm. Si, a la misma temperatura, se disuelven 114 g. de glucosa en 1.000 g. de agua, la presión de vapor de la solución desciende en 0'11 mm. Deducir el peso molecular de la glucosa.

De la ley de Raoult se dedujo, para el descenso de la presión de vapor, esta igualdad:

$$P = P_0 \cdot x_2$$

y al sustituir en ella los datos del enunciado se tiene:

$$0'11 = 17'54 \cdot x_2$$

con lo que se puede calcular el valor de  $x_2$ ; ¿y qué es  $x_2$ ? ; recuérdese que su valor es:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

y como los números de los moles son iguales a los pesos divididos por los pesos moleculares...**puede el alumno continuar el problema.**

Resultado: peso molecular = 325, que **no** es exactamente el peso molecular de la glucosa porque la solución no es ideal.

**Ejemplo 92.- Problema a resolver por el alumno.** El punto de ebullición de una solución formada mezclando 0'4 g. de naftaleno,  $C_{10}H_8$ , con 30 g. de cloroformo, es 0'5° C más alto que el del cloroformo puro. Calcular la constante molal de ebullición del cloroformo.

Resultado:  $K_b = 4'8$

**Ejemplo 93.- Problema a resolver por el alumno.** Sabiendo que la constante molal de congelación del agua es 1'86, calcular la cantidad de etileno-glicol,  $C_2H_6O_2$ , que debe de disolverse en 1.000 g. de agua para que el punto de congelación de la solución sea - 10° C.

Resultado: 333'3 g. de etileno-glicol

**Ejemplo 94.- Problema a resolver por el alumno.** La constante molal de "congelación" del cloruro mercuríco,  $HgCl_2$ , es 34'3. El descenso del punto de "congelación", de una solución formada mezclando 0'849 g. de cloruro mercurioso,  $HgCl$ , con 50 g. de  $HgCl_2$ , es de 1'24° C. Calcular el peso molecular del cloruro mercurioso.

Resultado: peso molecular del  $\text{HgCl}_2 = 471,6$

Analizando este resultado, se deduce que la fórmula del cloruro mercurioso no es la que indica el enunciado del problema; si el peso atómico del mercurio es  $200,6$  y el del cloro es  $35,5$ , la fórmula del cloruro mercurioso tiene que ser la que sigue:



para que su peso molecular se aproxime a  $471,6$ .

**Ejemplo 95.-** Una solución  $0,2$  m de cloruro de cinc,  $\text{Cl}_2\text{Zn}$ , congela a  $-0,992^\circ\text{C}$ . La constante molal de congelación del agua es  $1,86$ . Calcular el grado de ionización del cloruro de cinc.

Aparentemente, el enunciado expone los 3 datos de la fórmula:

$$\Delta T = K_c \cdot m \quad (1)$$

pero no es así, porque una solución acuosa  $0,2$  molal experimenta este descenso del punto de congelación:

$$\Delta T = 1,86 \cdot 0,2 = 0,372^\circ\text{C}$$

es decir, congela a  $-0,372^\circ\text{C}$ ; la solución del problema congela a  $-0,992^\circ\text{C}$  porque el cloruro de cinc está ionizado, y la ionización implica aumento de la cantidad de soluto; en efecto, si una molécula de cloruro de cinc se ioniza según esta reacción:



en lugar de 1 molécula disuelta existen 3 iones disueltos; el ión se comporta, a efectos de variaciones de la presión de vapor, del punto de congelación y del punto de ebullición, igual que la molécula; esta igualdad de comportamiento, del ión y de la molécula, es denominada por algunos científicos como **teoría de Arrhenius**.

El problema pide el grado de ionización; si al grado de ionización lo llamamos  $\alpha$  de los  $0,2$  moles del cloruro estarán ionizados  $0,2 \cdot \alpha$  moles, y estarán sin ionizar los moles que siguen:

$$0,2 - 0,2 \cdot \alpha = 0,2 \cdot (1 - \alpha)$$

Como los  $0,2 \cdot \alpha$  moles ionizados se transforman en  $3 \cdot 0,2 \cdot \alpha$  moles de iones, los moles totales que hay en la solución serán:

$$3 \cdot 0,2 \cdot \alpha + 0,2 \cdot (1 - \alpha) = 0,2 \cdot (3 \cdot \alpha + 1 - \alpha) = 0,2 \cdot (2 \cdot \alpha + 1)$$

Bien, pues calculemos la molalidad de una solución acuosa que congele a  $-0,992^\circ\text{C}$  aplicando la fórmula (1), con lo que se tiene:

$$0,992 = 1,86 \cdot m$$

resultando que  $m$ , que es el número total de moles, es igual a 0'5333, y como el número total de moles también es igual a  $0'2 \cdot (2 \cdot x + 1)$ , se deduce:

$$0'5333 = 0'2 \cdot (2 \cdot x + 1)$$

de donde:

$$x = 0'833$$

y este es, por tanto, el grado de ionización que debe de tener el cloruro de cinc para que en la solución existan 0'5333 moles en total. Se aclara, y se repite, el significado del grado de ionización: por cada mol de  $\text{Cl}_2\text{Zn}$ , de acuerdo con el resultado obtenido, hay ionizados 0'833 moles (**que se convierten en  $3 \cdot 0'833 = 2'499$  moles de iones**) y están sin ionizar  $1 - 0'833 = 0'167$  moles.

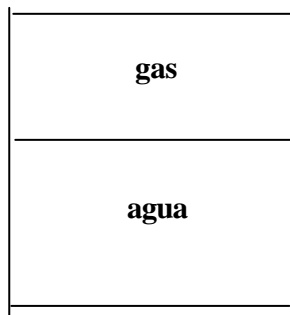
Como los moles que hay en la solución son 0'2, los moles ionizados serán  $0'2 \cdot 0'833 = 0'1666$  (**que se convierten en  $3 \cdot 0'1666 = 0'4998$  moles de iones**) y estarán sin ionizar  $0'2 - 0'1666 = 0'0334$  moles, siendo el número total de moles la suma de 0'4998 y de 0'0334 que es igual, prácticamente, a 0'5333.

No obstante, el grado de ionización siempre es igual al tanto por uno, y los tantos por uno son los conseguidos antes, o sea **por cada mol hay 0'833 moles ionizados y 0'167 moles sin ionizar; esto es lo mismo que decir que el 83'3 % de los moles están ionizados, y que el 16'7 % de los moles están sin ionizar.**

**Ejemplo 96.-** A la temperatura de 15° C, se hace burbujear el gas  $\text{CO}_2$  en agua, lentamente, hasta que el agua se sature del gas  $\text{CO}_2$ . En la situación de saturación la concentración del gas  $\text{CO}_2$  en el agua es 0'0382 molar. Calcular el coeficiente de absorción del gas  $\text{CO}_2$ , por parte del agua, sabiendo que la presión a la que se hace burbujear el gas  $\text{CO}_2$  es de 740 mm de columna de mercurio.

**Esto es nuevo; este problema se ha expuesto para analizar la ley de Henry.**

Henry comprobó que la solubilidad de un gas, en un líquido, es **proporcional a la presión parcial del gas** en el caso de que el gas forme parte de una mezcla de gases; si el gas no forma parte de una mezcla de gases, por ejemplo  $\text{O}_2$  sólo, o  $\text{CO}_2$  sólo, **la solubilidad del gas es proporcional a su presión**; para analizar la **ley de Henry**, supóngase que tenemos un gas en equilibrio con el agua y que los 2 (el gas y el agua) están introducidos en una vasija como la de este esquema:



El gas se disuelve en el agua, hasta que el agua se satura del gas; la ley de Henry dice que la cantidad de gas disuelto en el agua, es decir su solubilidad, **medida en gramos de gas disuelto por cada litro de agua**, es proporcional a la presión del gas; la ley de Henry se expresa mediante la fórmula que sigue:

$$\text{solubilidad, en g} \cdot \text{litro}^{-1} = K \cdot \text{presión del gas}$$

siendo  $K$  una constante que es variable para cada gas; las constantes como la  $K$  se conocen por el nombre de **constantes de la ley de Henry**; estas constantes varían con las temperaturas, y disminuyen cuando aumenta la temperatura, **porque al aumentar las temperaturas disminuyen las solubilidades de los gases**.

La ley de Henry mide la solubilidad por los gramos de un gas que están disueltos en 1 litro de agua; los gramos de un mismo gas son proporcionales a sus volúmenes, **cuando los volúmenes se miden en condiciones normales**, ya que si  $n$  y  $n'$  son los moles de un mismo gas y estos moles ocupan, en condiciones normales, los volúmenes  $V$  y  $V'$ , respectivamente, al aplicarles la ley general del gas ideal se tiene:

$$\begin{aligned} P \cdot V &= n \cdot R \cdot T \\ P \cdot V' &= n' \cdot R \cdot T \end{aligned}$$

y al dividir estas 2 igualdades:

$$\frac{V}{V'} = \frac{n}{n'} = \frac{\text{gramos de } n \text{ moles}}{\text{gramos de } n' \text{ moles}}$$

y debido a la proporcionalidad entre los gramos y los volúmenes, si la solubilidad de un gas en el agua se mide por el volumen de gas disuelto en 1 litro de agua, **estando el gas en condiciones normales**, también esta solubilidad, como la que define la ley de Henry, es proporcional a la presión del gas; de este concepto se deduce una expresión análoga a la ley de Henry, que es la que sigue:

$$v_0 = a \cdot P \quad (1)$$

siendo  $v_0$  el volumen, **en litros**, de gas disuelto en 1 litro de agua, **medido el volumen  $v_0$  en las condiciones normales**; cuando la presión del gas,  $P$ , se mide en atmósferas la constante  $a$  se denomina **coeficiente de absorción**; el coeficiente de absorción se **utiliza mucho como medida de la solubilidad de los gases**, ya que un coeficiente de absorción alto, para la misma presión  $P$ , implica un valor alto de  $v_0$ , y si  $v_0$  tiene un valor alto hay mucha cantidad de gas disuelto en el líquido.

La fórmula (1), que es más utilizada que la ley de Henry como se acaba de decir, permite resolver el problema que tenemos planteado; el agua está saturada de  $\text{CO}_2$  o, lo que es lo mismo, el agua está en equilibrio con el gas  $\text{CO}_2$ ; en la situación de equilibrio, en 1 litro de agua están disueltos 0'0382 moles del gas  $\text{CO}_2$ ; estos moles, en **condiciones normales**, ocupan un volumen que se deduce planteando:

si 1 mol ocupa un volumen de 22'4 litros  
 0'0382 moles ocuparán un volumen de  $v_0$  litros

y conociendo  $v_0$  y “poniendo” la presión en atmósferas, se tiene:

$$a = 0'8788$$

siendo este el coeficiente de absorción a 15° C ; no hace falta decir que los coeficientes de absorción varían al variar las temperaturas.

**Ejemplo 97.- Problema a resolver por el alumno.** Se disuelven 2 g. de un hidrocarburo no volátil, que contiene el 6'16 % de hidrógeno, en 100 g. de benceno, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. La presión de vapor del benceno puro es de 74 mm y la presión de vapor de la solución es de 73 mm. Hallar la fórmula del hidrocarburo no volátil.

Ayuda: después de aplicar la ley de Raoult se consigue el peso molecular del hidrocarburo no volátil, que es 113'64 ; bien, pues si el 6'16 % de este hidrocarburo es hidrógeno, el 93'84 % será de carbono; la fórmula del hidrocarburo no volátil es C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>....

Resultado: C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>. El valor de x no les va a salir exacto, porque los datos del enunciado no están preparados.

**SOLUCIONES DE 2 COMPONENTES VOLÁTILES.-** Si se mezclan 2 líquidos volátiles, cada uno tiene su presión de vapor; estas presiones de vapor pueden deducirse aplicando la ley de Raoult.

Llamemos A y B a los líquidos volátiles, siendo el número de moles, de cada uno de ellos,  $n_a$  y  $n_b$ ; denominemos por  $P_a$  y  $P_b$  a las presiones de vapor de cada uno de los 2 líquidos puros, y por  $P'_a$  y  $P'_b$  a las presiones de vapor de cada uno de los 2 líquidos cuando están mezclados; al aplicar la ley de Raoult se tiene:

$$P'_a = \frac{n_a}{n_a + n_b} \cdot P_a = x_a \cdot P_a \quad (1)$$

$$P'_b = \frac{n_b}{n_a + n_b} \cdot P_b = x_b \cdot P_b \quad (1)$$

Téngase en cuenta que, normalmente, las soluciones **no son diluidas**, porque los 2 líquidos suelen mezclarse en cantidades análogas y, debido a ello, las expresiones (1) no suelen ser exactas, ya que la ley de Raoult solamente es cumplida por las soluciones diluidas.

La presión de vapor de la solución será igual a la suma de las presiones de vapor que se deducen de las fórmulas (1), es decir:

$$P_{\text{solución}} = P_a' + P_b' = x_a \cdot P_a + x_b \cdot P_b$$

Por la que respecta a las fórmulas del descenso del punto de congelación y del aumento del punto de ebullición, sólo pueden ser aplicadas cuando uno de los 2 líquidos se encuentra en cantidades pequeñas, con respecto al otro líquido; en efecto, si las cantidades de los 2 líquidos fueran análogas, **al aplicar la fórmula del descenso del punto de congelación a uno de los 2 líquidos** obtendríamos un determinado descenso del punto de congelación, **y al aplicar la misma fórmula al otro líquido** se deduciría otro descenso, distinto, del punto de congelación, resultando que una misma mezcla podría congelar a 2 temperaturas distintas, cosa que es absurda.

### MÁS PROBLEMAS

**Ejemplo 98.-** A una temperatura determinada, la presión de vapor del benceno es de 75 mm y la del tolueno es de 22 mm de columna de mercurio. Formemos una solución de benceno y de tolueno con las fracciones molares que siguen:

$$\begin{aligned} x_b \text{ (del benceno)} &= 0'33 \\ x_t \text{ (del tolueno)} &= 0'67 \end{aligned}$$

Deducir las fracciones molares del vapor que se obtiene al vaporizarse la solución.

Sean  $P_b$  y  $P_t$  las presiones de vapor, respectivamente, del benceno y del tolueno puros; las presiones de sus vapores cuando están mezclados, **también llamadas presiones parciales**, serán:

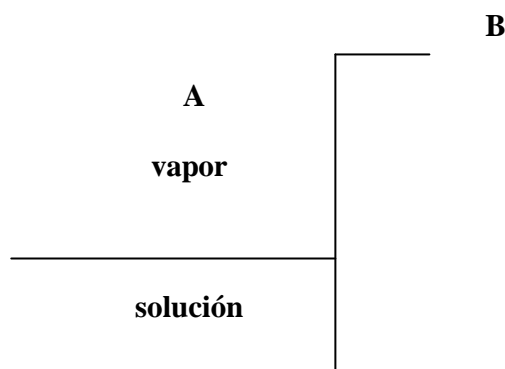
$$\begin{aligned} P_b' &= x_b \cdot P_b = 0'33 \cdot 75 = 24'75 \text{ mm.} & (1) \\ P_t' &= x_t \cdot P_t = 0'67 \cdot 22 = 14'74 \text{ mm.} & (1) \end{aligned}$$

luego la presión de vapor de la solución será:

$$P_{\text{solución}} = P_b' + P_t' = 39'49 \text{ mm.}$$

El enunciado del problema pide las fracciones molares del vapor originado al vaporizarse la solución; quiere decirse que el vapor tiene que ser recogido en un recipiente como el de este esquema:





en el que en la zona A hay, antes de comenzar a vaporizarse la solución, por ejemplo aire; con la válvula B cerrada, comienzan a vaporizarse moléculas de benceno y de tolueno; la vaporización concluye en el momento en el que el número de moléculas, tanto del benceno como del tolueno, que pasan del estado líquido al estado de vapor, **es igual al número de moléculas que pasan del estado de vapor al estado líquido; en ese momento se ha alcanzado un equilibrio.**

**En la situación de equilibrio**, las presiones parciales de las moléculas de benceno y de tolueno que están en el recinto A, tienen que ser iguales a las presiones de vapor parciales del líquido, porque si, por ejemplo, la presión parcial del tolueno fuera mayor en el líquido que en el recinto A, pasarían más moléculas de tolueno del líquido al recinto A que del recinto A al líquido, y **aún no se habría alcanzado el equilibrio**; quiere decirse que, **al alcanzarse el equilibrio**, las presiones parciales de los 2 vapores tienen que ser iguales a las presiones (1).

En el supuesto de que los vapores cumplan la **ley de Dalton**, sus presiones parciales serán proporcionales a sus fracciones molares; si  $n_b$  y  $n_t$  son, respectivamente, los moles de benceno y de tolueno que hay en el recinto A, sus fracciones molares, que son estas:

$$x_b = \frac{n_b}{n_b + n_t} \quad \text{y} \quad x_t = \frac{n_t}{n_b + n_t}$$

serán iguales a las presiones parciales respectivas divididas por la presión total; por consiguiente, las relaciones que se deducen de la **ley de Dalton** son las siguientes:

$$\frac{P_b'}{P \text{ solución}} = \frac{n_b}{n_b + n_t} \quad (2)$$

$$\frac{P_t'}{P \text{ solución}} = \frac{n_t}{n_b + n_t} \quad (2)$$

ya que la "P solución" es igual a la presión total de los vapores del benceno y del tolueno.

Sustituyamos valores en las relaciones (2):

$$\frac{24'75}{39'49} = \frac{n_b}{n_b + n_t} = x_b$$

$$\frac{14'74}{39'49} = \frac{n_t}{n_b + n_t} = x_t$$

de donde:

$$x_b = 0'6267 \quad \text{y} \quad x_t = 0'3733$$

Obsérvese que la fracción molar del benceno, en el vapor, ha aumentado con respecto a la que tenía en el líquido, cosa lógica porque el benceno es más volátil que el tolueno.

**Aclaración:** no se han tenido en cuenta, al calcular las fracciones molares, los moles del aire; se ha hecho así porque sólo se han estudiado las fracciones molares del conjunto “benceno-tolueno”; si el enunciado del problema citara los moles que hay de aire, y pidiera las fracciones molares de la totalidad de los gases-vapores, el resultado del ejercicio hubiera sido distinto, pero no es esto lo que pide el enunciado, porque fácilmente se deduce de su redacción que únicamente hay que considerar al conjunto “benceno-tolueno”.

**Ejemplo 99.- Problema a resolver por el alumno.** Teniendo en cuenta los datos del ejemplo 98, ábrase la válvula B, extraigamos los gases-vapores y los licuemos enfriándolos a  $-20^{\circ}\text{C}$ . El líquido resultante, que es una mezcla de benceno y de tolueno, porque el aire no se licua a esa temperatura, se introduce en otro recipiente como el expuesto en el esquema del problema anterior. Calcular las fracciones molares del nuevo vapor que ocuparía el recinto A.

$$\text{Resultado: } x_b = 0'8513 \quad \text{y} \quad x_t = 0'1487$$

Si se comparan estas fracciones molares con las del ejercicio anterior, se llega a la conclusión de que las operaciones de vaporización y posterior licuación implican aumento de la concentración del benceno; quiere decirse que, repitiendo la operación varias veces, se llega a conseguir benceno prácticamente puro; también puede conseguirse tolueno puro a partir del líquido, porque si el vapor se enriquece en benceno, lógicamente el líquido se enriquecerá en tolueno.

El proceso de separar líquidos volátiles que tienen diferentes presiones de vapor, como es el caso de la separación del benceno y del tolueno, se realiza en la práctica mediante unos aparatos cilíndricos que se llaman **columnas de fraccionamiento**; las columnas de fraccionamiento se utilizan para separar los componentes de los petróleos, para separar los componentes del aire licuado, etc..., obteniéndose las sustancias más volátiles en la zona superior de la columna y, en su zona inferior, las sustancias menos volátiles.

**Ejemplo 100.- Problema a resolver por el alumno.** El benceno “congela” a  $5'5^{\circ}\text{C}$  y su constante molal de congelación es  $5'12$ . Se forma una solución mezclando  $27'4$  g. de benceno con  $1'16$  g. de un soluto cualquiera; si la solución “congela” a  $4'61^{\circ}\text{C}$ , calcular el peso molecular del soluto.

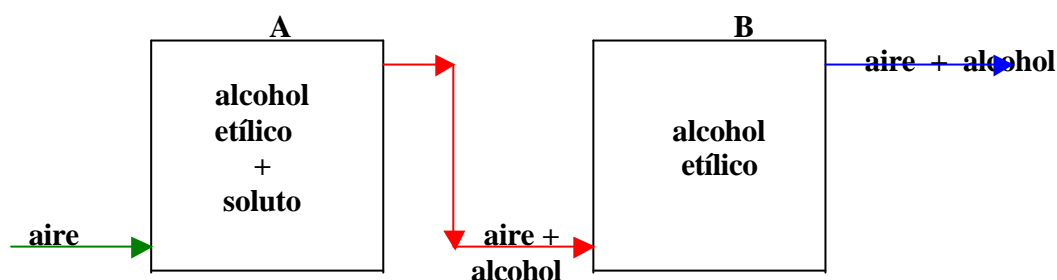
$$\text{Resultado: peso molecular} = 243'59.$$



**Ejemplo 101.- Problema a resolver por el alumno.** El alcohol etílico entra en ebullición a  $78^{\circ}4'$  C, y su constante molal de ebullición es  $1^{\circ}22'$ . Se forma una solución mezclando  $23^{\circ}9'$  g. de alcohol etílico con  $1^{\circ}21'$  g. de un soluto cualquiera; si el punto de ebullición de la solución es  $78^{\circ}74'$ , calcular el peso molecular del soluto.

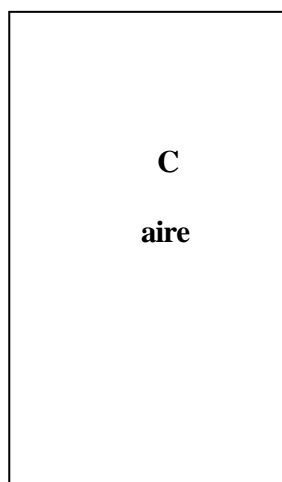
Resultado: peso molecular =  $181^{\circ}66'$ .

**Ejemplo 102.-** Se hace burbujear una determinada cantidad de aire por una instalación como la que indica este esquema:



La cuba A contiene una solución de alcohol etílico con un  $7^{\circ}48\%$  de un soluto cualquiera; la cuba B contiene alcohol etílico puro; el aire se hace pasar **muy lentamente**, por las 2 cubas, para que se sature del alcohol de cada cuba. Después de realizado el experimento se comprueba que la cuba A ha perdido  $1^{\circ}384$  g. de alcohol, y que la cuba B ha perdido  $0^{\circ}0423$  g. de alcohol. Calcular el peso molecular del soluto.

Analicemos el enunciado; dice que el aire se hace pasar muy lentamente, **para que se sature de alcohol**; esto quiere decir que la presión parcial del alcohol en el aire **tiene que ser igual a la presión de vapor del alcohol de la solución**; en efecto, si tenemos, en un recipiente cerrado, una solución igual a la que contiene el recipiente A del esquema del enunciado, como se indica en este otro esquema:

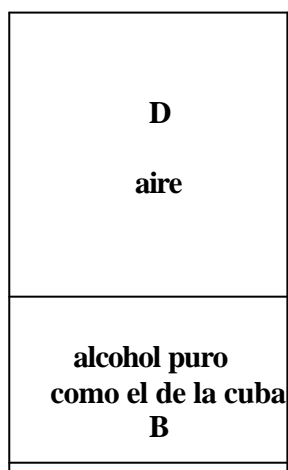


---

**solución igual a la  
de la cuba A**

---

cuando se alcanza el equilibrio, en este último esquema, la presión parcial del vapor del alcohol contenido en el recinto C es igual a la presión de vapor del alcohol de la solución y, en esta situación de equilibrio, el gas del recinto C está saturado de vapores del alcohol pero, ojo, **saturado de vapores del alcohol con una presión igual a la que el alcohol tiene en la solución**; por otro lado si tenemos, en un recipiente cerrado, alcohol puro como el que contiene la cuba B del esquema del enunciado, de acuerdo con este otro esquema:



cuando se alcanza el equilibrio, el gas contenido en el recinto D también está saturado de vapores del alcohol pero, como ese aire ahora está en equilibrio con alcohol puro, ese aire estará saturado de alcohol a la presión de vapor del alcohol puro; por consiguiente, la presión de vapor del alcohol contenido en el recipiente D es superior a la presión de vapor del alcohol contenido en el recipiente C; si  $P_0$  es la presión de vapor del alcohol puro,  $P_0$  será la presión parcial de los vapores de alcohol contenidos en el recinto D, **y la presión parcial de los vapores del alcohol contenido en el recinto C se deducirá de la ley de Raoult:**

$$P = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \cdot P_0 \quad (1)$$

en la que  $n_1$  es el número de moles de alcohol en la solución, y  $n_2$  es el número de moles del soluto.

Estudemos la solución alcohólica; el enunciado dice que contiene el 7'48 % del soluto, luego

100 g. de la solución estarán integrados por 7'48 g. del soluto y por 92'52 g. del alcohol; siendo 46 el peso molecular del alcohol y  $x$  el peso molecular del soluto, apliquemos a 100 g. de la solución la fórmula (1), pero poniéndola así:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{\frac{92'52}{46}}{\frac{92'52}{46} + \frac{7'48}{x}} \quad (2)$$

Fíjense, ahora, en que tanto la presión parcial  $P$  como la presión parcial  $P_0$ , tienen su origen en las moléculas de alcohol incorporadas al aire; por consiguiente, la presión  $P$  está originada por los 1'384 g. de alcohol que “arrastra” el aire al pasar por la cuba  $A$ ; posteriormente, el aire saturado de alcohol, **pero a la presión de vapor del alcohol de la solución**, pasa por la cuba  $B$ , que tiene superior presión de vapor del alcohol por conterer sólo alcohol puro y, **como tiene superior presión de vapor del alcohol que la de la cuba  $A$** , el aire, al pasar muy lentamente adquiere más alcohol, elevándose la presión parcial de su vapor de alcohol al valor  $P_0$ , por lo que la presión parcial  $P_0$  se origina con los gramos de vapores de alcohol que tenía el aire antes de pasar por la cuba  $B$  **más los gramos de vapores de alcohol que adquiere en esta cuba  $B$** , es decir que  $P_0$  se origina por estos gramos de alcohol:

$$1'384 + 0'0423 = 1'4263 \text{ gramos}$$

Analicemos el cociente  $\frac{P}{P_0}$  de la expresión (2); por ser las presiones parciales proporcionales a los números de moles, tiene este valor:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{\text{número de moles en el gas que sale de } A}{\text{número de moles en el gas que sale de } B} = \frac{1'384}{1'4263}$$

y sustituyendo este valor del cociente de “las pes” en la fórmula (2) calcule el alumno el valor de  $x$ .

Resultado: peso molecular del soluto = 121'6.

**Ejemplo 103.-** Se hacen burbujear, muy lentamente, 10 litros de aire seco a través de agua a 20° C y se observó que la pérdida de masa del líquido fue de 0'172 g. Suponiendo que durante el experimento se formaron 10 litros de aire saturado de vapor de agua, calcular la presión de vapor del agua a 20° C.

Como se dijo en el problema anterior, el hecho de burbujear **muy lentamente** implica el que el vapor producido está en equilibrio con el líquido o, lo que es lo mismo, **la presión parcial del vapor de agua contenido en el aire es igual a la presión de vapor del agua, o sea que lo que hay que calcular es la presión parcial del vapor de agua contenido en el aire**; este vapor pesa 0'172 g. luego cuenta con 0'00955 moles.

¿Cuántos moles hay en 10 litros de aire saturado de vapor de agua a 20° C?. **Continúe el**

**problema el alumno.**

Resultado: presión de vapor del agua a  $20^{\circ}\text{C} = 0.02276$  atmósferas.

**Ejemplo 104.-** Se tiene una solución formada mezclando 60 g. de etanol con 60 g. de metanol. A la temperatura de la mezcla, la presión de vapor del etanol puro es de 44.5 mm y la presión de vapor del metanol puro es de 88.7 mm. Calcular la fracción molar del etanol en el vapor que se origina a partir de la citada solución.

Interesa calcular las fracciones molares de la solución para, conocidas estas fracciones molares, deducir las presiones de vapor de cada uno de los componentes de la mezcla; el metanol, cuya fórmula es  $\text{CH}_3\text{-OH}$ , tiene un peso molecular igual a 32 ; el etanol, cuya fórmula es  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$ , tiene un peso molecular igual a 46 ; dividiendo los pesos por los pesos moleculares se concluye a que la solución está integrada por estos moles:

$$\begin{aligned}\text{moles de etanol} &= 1.304 \\ \text{moles de metanol} &= 1.875\end{aligned}$$

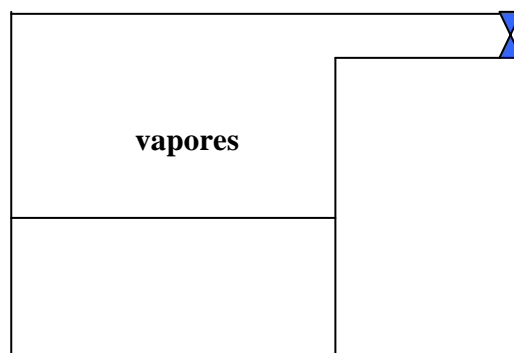
Denominando  $x_e$  a la fracción molar del etanol, y  $x_m$  a la fracción molar del metanol, sus valores serán los siguientes:

$$\begin{aligned}x_e &= \frac{1.304}{1.304 + 1.875} = 0.41 \\ x_m &= 1 - x_e = 0.59\end{aligned}$$

Ya podemos calcular las presiones de vapor de la solución; designemos por  $P_{0e}$  a la presión de vapor del etanol puro, y por  $P_{0m}$  a la presión de vapor del metanol puro; se tiene:

$$\begin{aligned}P_e &= x_e \cdot P_{0e} = 18.245 \text{ mm.} \\ P_m &= x_m \cdot P_{0m} = 52.333 \text{ mm.}\end{aligned}$$

Deducidas las presiones de vapor (del metanol y del etanol) de la solución, los vapores que se forman al evaporarse el líquido, **y que están en equilibrio con el líquido**, tendrán unas presiones parciales iguales a las presiones de los vapores de la solución; téngase en cuenta que para que esto suceda los vapores no tienen que escapar a la atmósfera, porque si los vapores escapan a la atmósfera sus presiones parciales acabarían siendo iguales a cero; quiere decirse que los vapores tienen que ser recogidos en un recipiente como el de este esquema (esquema ya expuesto y explicado):



### líquido

---

**Continúe el alumno el problema.**

Resultado: fracción molar del etanol = 0'2585.

**Ejemplo 105.-** Formemos una mezcla equimolar de etanol, benceno y tolueno. A la temperatura de la mezcla, las presiones de vapor de los 3 componentes de la mezcla son:

$$\begin{aligned} P_{0e} \text{ (etanol)} &= 45 \text{ mm} \\ P_{0b} \text{ (benceno)} &= 75 \text{ mm} \\ P_{0t} \text{ (tolueno)} &= 22 \text{ mm} \end{aligned}$$

Calcular la composición del vapor producido por el líquido.

Lo que se pide son las fracciones molares. En este problema no se citan cantidades de cada uno de los 3 componentes, pero se dice que la mezcla es **equimolar** y esto significa que la mezcla contiene el mismo número de moles de cada uno de sus 3 componentes, o sea significa lo que sigue:

$$x_e = x_b = x_t = \frac{1}{3}$$

Conocidas las fracciones molares, calculemos las presiones de vapor de los 3 componentes de la solución:

$$P_e = x_e \cdot P_{0e} = \frac{1}{3} \cdot 45 = 15 \text{ mm}$$

$$P_b = x_b \cdot P_{0b} = \frac{1}{3} \cdot 75 = 25 \text{ mm}$$

$$P_t = x_t \cdot P_{0t} = \frac{1}{3} \cdot 22 = 7'333 \text{ mm}$$

y con estas presiones se produce un vapor que tendrá unas presiones parciales, de cada uno de sus 3 componentes, que son iguales a las presiones de vapor del líquido (**siempre que el vapor se recoja y no se deje “escapar” libremente a la atmósfera, concepto que se explicó en el problema anterior**); por consiguiente, las presiones parciales de los 3 componentes volátiles de la solución son las que se acaban de calcular, y la presión total esta:

$$P \text{ total} = 15 + 25 + 7'333 = 47'333 \text{ mm}$$

Y ahora “lo de siempre”: como las presiones parciales son proporcionales a los números de moles, las fracciones molares son:

$$\text{etanol: } \frac{n_e}{n_e + n_b + n_t} = \frac{P_e}{P_{\text{total}}} = 0'317$$

$$\text{benceno: fracción molar} = 0'528$$

$$\text{tolueno: fracción molar} = 0'155$$

siendo estas las fracciones molares de los vapores que se forman a partir del líquido sin tener en cuenta, como otras veces se ha comentado, los gases del aire.

**Ejemplo 106.- Problema a resolver por el alumno.** Condensemose el vapor producido en el ejemplo anterior. Deducir la composición (las fracciones molares) del vapor generado por el nuevo líquido.

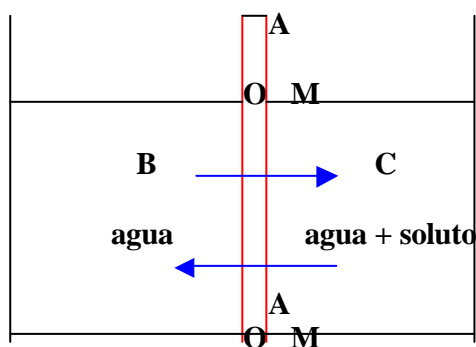
$$\text{Resultado: fracción molar del etanol} = 0'249$$

$$\text{fracción molar del benceno} = 0'691$$

$$\text{fracción molar del tolueno} = 0'060$$

Fíjense en que, después de esta segunda evaporación, la fracción molar del tolueno es muy pequeña, porque es el componente menos volátil de los tres.

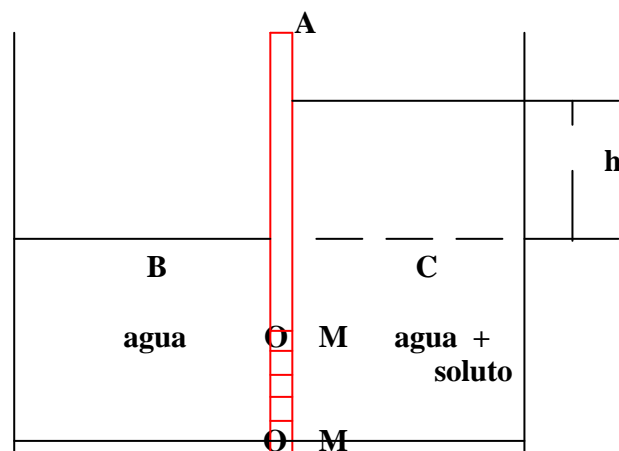
**PRESIÓN OSMÓTICA.-** Supóngase que tenemos en un recipiente, como el que indica este esquema:



una solución acuosa y agua, separados por una **membrana semipermeable A-A** ; a través de la membrana A-A pueden pasar las moléculas del agua, pero no pueden pasar las moléculas del soluto; pueden pasar las moléculas del agua porque tienen un tamaño muy pequeño, y los orificios de la membrana A-A son ligeramente superiores al tamaño de las moléculas del agua; las moléculas del soluto no pueden pasar a través de la membrana A-A porque tienen un tamaño superior al de los orificios de la membrana; estos tipos de membranas se llaman, como se ha dicho, **semipermeables**.

De acuerdo con lo expuesto, las moléculas del agua pueden pasar, y están pasando constantemente, del recinto B al recinto C, y del recinto C al recinto B; junto a la cara M-M de la membrana, la que está mojada por la solución, hay moléculas de agua y moléculas del soluto; sin embargo, junto a la cara O-O de la membrana, la que está mojada por el agua, sólo hay moléculas del agua.

Como junto a la cara O-O hay más moléculas de agua que junto a la cara M-M, pasarán más moléculas de agua en la dirección B ? C, que en la dirección C ? B, y como pasan más moléculas de agua en la dirección B ? C que en la contraria, el volumen de la solución contenida en el recinto C aumentará, y su nivel comenzará a subir; el nivel sube hasta que se llega a un límite; supóngase que el límite se alcanza cuando la solución adquiere la altura que indica este otro esquema:



siendo, entonces, el número de moléculas de agua que pasan del recinto B al recinto C, igual al número de moléculas de agua que pasan del recinto C al recinto B.

Dado que algún alumno pudiera pensar que esta igualdad, de los números de moléculas que pasan a través de la membrana, es debida a que ha aumentado la superficie de la membrana en contacto con la solución, vamos a suponer que la membrana A-A es semipermeable sólo en su parte inferior, o sea en la zona rayada; si solamente la zona rayada de la membrana es semipermeable, las 2 superficies M-M y O-O son iguales, y a través de la superficie M-M pasan, del recinto C al recinto B el mismo número de moléculas de agua que pasan del recinto B al recinto C a través de la superficie O-O, a pesar de que junto a la superficie O-O hay más moléculas de agua que junto a la superficie M-M.

Este último concepto es fácil de explicar: las moléculas de agua que están junto a la superficie M-M **están sometidas a mayor presión** que las moléculas de agua que están junto a la superficie O-O ; la diferencia de presión es originada por la columna de líquido de altura  $h$  ; **la presión producida por la columna de líquido de altura  $h$  es lo que se llama presión osmótica, y se designa por la letra griega  $p$**  ; al fenómeno que genera la presión osmótica se le denomina **ósmosis**; la palabra **ósmosis** procede del término griego “**osmos**”, que quiere decir **impulso**.

Fue el científico Van't Hoff quien realizó los primeros experimentos sobre la presión osmótica. Van't Hoff comprobó 2 conceptos fundamentales:

**1º. La presión osmótica de una solución** es proporcional a la concentración de la solución; a mayor concentración mayor presión osmótica; **al decir presión osmótica de una solución hay que entender la presión osmótica que se originaría al separar la solución, del agua pura, mediante una membrana semipermeable.**

**2º. La presión osmótica de una solución** es proporcional a la **temperatura absoluta** de la solución; a mayor temperatura absoluta mayor presión osmótica.

Partiendo de estos 2 conceptos, comprobados experimentalmente, Van't Hoff estableció la relación que sigue:

$$\text{presión osmótica} = \text{constante} \cdot \text{concentración} \cdot \text{temperatura absoluta} \quad (1)$$

Si a la presión osmótica la denominamos  $p$ , a la constante la denominamos  $K$  y a la temperatura absoluta  $T$ , la relación (1) queda de esta forma:

$$p = K \cdot \text{concentración} \cdot T \quad (2)$$

pero como la concentración es igual al número de moles, que vamos a llamar  $n$ , dividido por el volumen en litros, que vamos a llamar  $V$ , la igualdad (2) queda así:

$$p = K \cdot \frac{n}{V} \cdot T$$

o lo que es lo mismo:



$$p \cdot V = K \cdot n \cdot T \quad (3)$$

Bien, pues dada una solución determinada y cualquiera, de la que se conoce su volumen, su número de moles y su temperatura, si calculamos experimentalmente el valor de su presión osmótica al aplicar la fórmula (3) deducimos el valor de la constante  $K$ ; bien, pues al hacerlo resulta que  $K$  es igual a la constante de los gases  $R$ , cuyo valor sabemos que es  $0'08206$  cuando la presión se expresa en atmósferas y el volumen en litros; quiere decirse que la fórmula (3) tiene esta expresión definitiva:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

que es la llamada fórmula de Van't Hoff, y que es la misma que la ley general del gas ideal y que, para soluciones muy diluidas, se cumple con bastante exactitud.

### MÁS PROBLEMAS

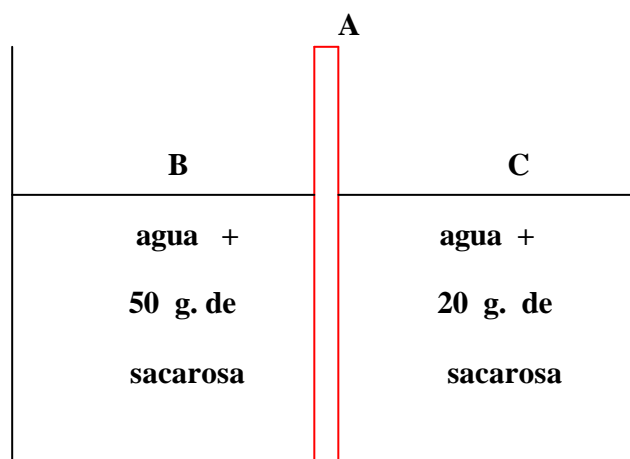
**Ejemplo 107.-** En una solución de volumen 1 litro, hay disueltos 50 g. de sacarosa,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , a  $30^\circ C$ . Calcular su presión osmótica.

La presión osmótica que pide el enunciado del problema se originará **cuando la solución está separada, mediante una membrana semipermeable, del agua pura**; quiere decirse que la presión osmótica que se va a calcular es una presión osmótica en potencia, que se convertirá en realidad cuando la solución se separe del agua mediante una membrana semipermeable; hecha esta aclaración, **concluya el alumno el problema aplicando la fórmula de Van't Hoff**.

Resultado:  $p = 3'635$  atmósferas.

**Ejemplo 108.-** Mediante una membrana semipermeable, separamos la solución del ejemplo anterior de otra solución, también de volumen 1 litro, pero que contenga 20 g. de sacarosa; la temperatura sigue siendo de  $30^\circ C$ . Calcular la diferencia de niveles de las 2 soluciones al alcanzarse el equilibrio.

El enunciado dice que se forma lo que indica este esquema:



---

 A

El nivel de la solución contenida en el recinto B subirá, pero no subirá tanto como subiría si el recinto C contuviera sólo agua pura; la diferencia de nivel entre las 2 soluciones estará determinada por la diferencia entre **la presión osmótica de la solución más concentrada y la presión osmótica de la solución más diluida**; las presiones osmóticas de las soluciones, deducidas de acuerdo con la fórmula de Van't Hoff, **son presiones osmóticas respecto al agua pura que permiten calcular la diferencia de nivel que la solución adquiere cuando es separada, mediante una membrana semipermeable, del agua pura**; pero también existe el concepto de la presión osmótica de una solución más concentrada respecto a otra solución más diluida, que se calcula hallando las presiones osmóticas de las 2 soluciones, respecto al agua pura, **y restándolas**.

Sabemos que la presión osmótica de la primera solución, que vamos a llamar  $p_B$ , es:

$$p_B = 3'635 \text{ atmósferas}$$

Calcule el alumno la presión osmótica de la otra solución, que llamaremos  $p_C$ , y que será:

$$p_C = 1'455 \text{ atmósferas}$$

Bien, pues la presión osmótica de la solución más concentrada respecto a la más diluida es:

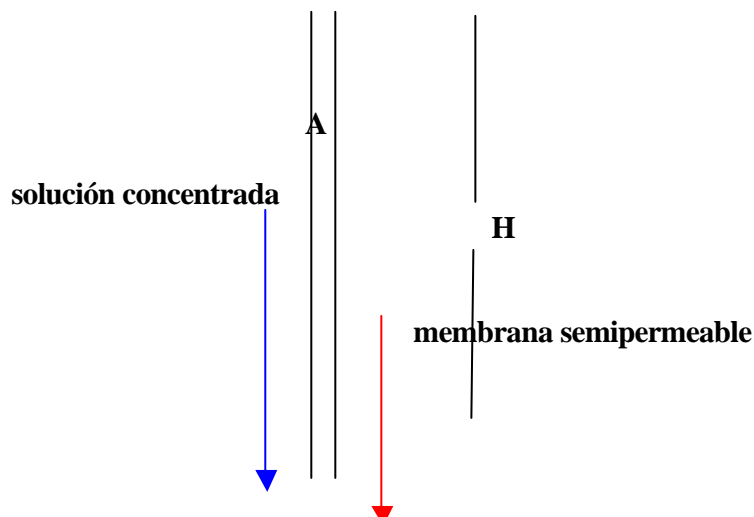
$$p = p_B - p_C = 2'18 \text{ atmósferas}$$

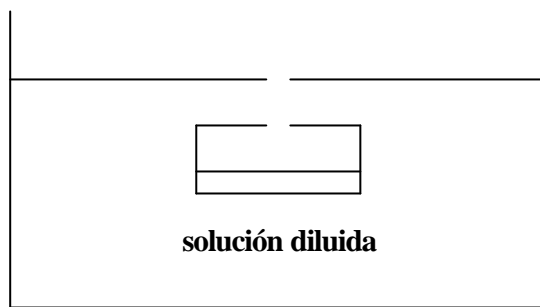
El alumno sabe convertir las atmósferas en metros de columna de agua, pero recordémoslo:

$$\begin{aligned} \text{si } 1 \text{ atmósfera equivale a } 10'3 \text{ metros de c. de a.} \\ 2'18 \text{ atmósferas equivaldrán a } x \text{ metros de c. de a.} \end{aligned}$$

resultando un valor muy elevado:  $x = 22'45$  metros.

En la práctica, para conseguir una diferencia de nivel del orden de los “veintitantos” metros, las soluciones han de estar separadas mediante un dispositivo que, en esquema, es así:





siendo el tubo A de un diámetro muy pequeño; la diferencia de nivel, H, que en nuestro problema es de 22'45 m., en la práctica es inferior a 22'45 m., **porque la fórmula de Van't Hoff sólo es exacta con soluciones muy diluidas.**

**Ejemplo 109.- Problema a resolver por el alumno.** Se diluyen 2 g. de urea,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , en 100 g. de agua, resultando una solución de densidad igual a  $1'003 \text{ g.} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Calcular la presión de vapor de la solución y su presión osmótica, sabiendo que la temperatura es de  $25^\circ \text{C}$  y que la presión de vapor del agua pura, a  $25^\circ \text{C}$ , es de 23'7 mm de columna de mercurio.

Ayuda: calcular primero la presión osmótica, teniendo en cuenta que la densidad nos sirve para calcular el volumen.

Resultados: presión osmótica = 8 atmósferas  
presión de vapor de la solución = 23'559 mm de columna de mercurio.

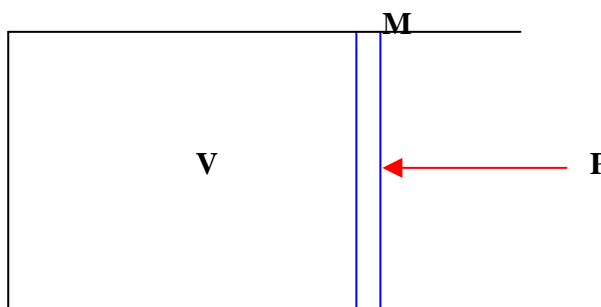
**Ejemplo 110.- Problema a resolver por el alumno.** La presión osmótica de una solución formada por 22 g. de albúmina disueltos en 1 litro de **solución**, es de 8'2 mm de columna de mercurio cuando la temperatura es de  $28^\circ \text{C}$ . Hallar el peso molecular de la albúmina.

Ayuda: a partir de la fórmula de Van't Hoff deducir el número de moles.

Resultado: peso molecular de la albúmina, **según los datos del ejemplo**, igual a 50.364.

## APÉNDICES

**REPRESENTACIONES GRÁFICAS DE LAS LEYES DE LOS GASES.-** Supóngase que un gas está contenido en el cilindro representado por el esquema siguiente:

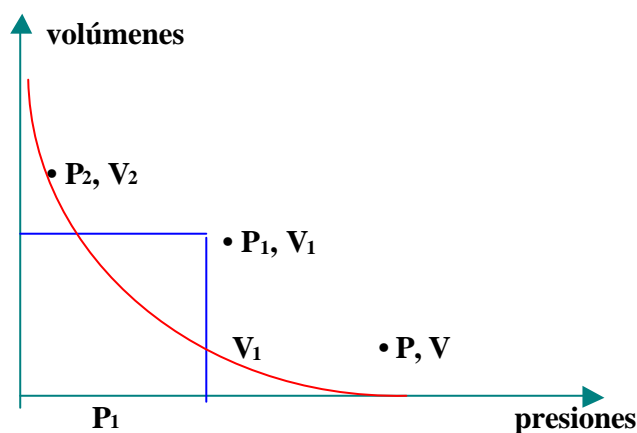


---

**M**

Cuando la presión ejercida sobre el émbolo M-M tiene el valor de  $P$  atmósferas, el volumen que ocupa el gas, dentro del cilindro, es de  $V$  litros; permaneciendo la **temperatura constante**, variemos las presiones ejercidas sobre el émbolo M-M; al variar las presiones, los volúmenes del gas contenido en el cilindro variarán; quiere decirse que a la presión  $P$  le corresponderá un volumen  $V_1$ , a la presión  $P_2$  otro volumen  $V_2$ ,...

Representando, sobre unos ejes de coordenadas, los pares de valores conseguidos para  $P$  y para  $V$ , indicando, por ejemplo, las presiones en el eje de las abscisas y los volúmenes en el eje de las ordenadas, se consigue el gráfico:



Si el gas fuera ideal, todos los puntos representados en el gráfico, por cumplirse la igualdad:

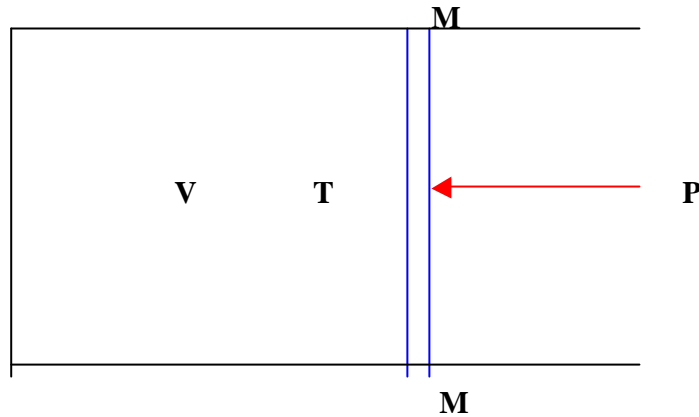
$$P \cdot V = P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 = \dots = \text{constante} \quad (1)$$

formarían parte de una de las 2 “ramas” de una hipérbola equilátera (igual que la “rama” trazada en el gráfico) cuyas asíntotas serían los ejes de coordenadas.

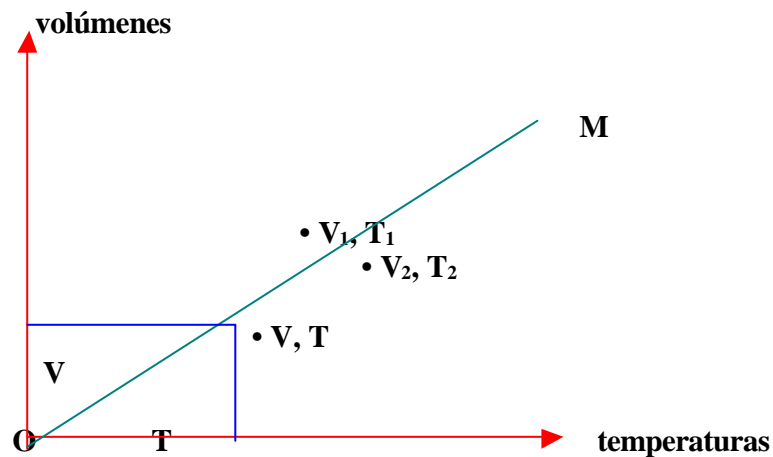
Si el gas es real, como no se cumplen las igualdades (1), los puntos obtenidos, que son los puntos indicados en el gráfico, no están situados en una hipérbola equilátera, ni en otra línea continua cualquiera; cuanto más se acerque el gas real al gas ideal, más próximos estarán los puntos que se obtengan de una línea que sea hipérbola equilátera.

Bien, pues esta es **una** representación gráfica de las leyes de los gases; si el gas es ideal, **las líneas conseguidas a temperatura constante se llaman isotermas; para cada temperatura se obtiene una línea isoterma distinta.**

Vamos a suponer, a continuación, **que la presión es constante**; es decir, en el cilindro de este esquema:



la presión ejercida, sobre el émbolo M-M, **siempre es de P atmósferas**; supóngase que, en un momento determinado, el gas ocupa el volumen V y está a la temperatura T; si la temperatura varía, el volumen variará; si enfriamos el volumen disminuye; si calentamos el volumen aumenta; al representar los pares de valores conseguidos para el volumen y para la temperatura sobre unos ejes de coordenadas, se obtiene el gráfico que sigue:



en el que los puntos representan a los resultados obtenidos con un gas real; la línea recta O-M representa a las condiciones del gas ideal, y en ella están los puntos conseguidos con el gas ideal porque, para el gas ideal, se cumple esta igualdad:

$$\frac{V}{T} = \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \dots = \text{constante}$$

Si el gas es ideal, **las líneas obtenidas a presión constante se llaman isobaras; para cada presión se obtiene una línea isobara distinta.**

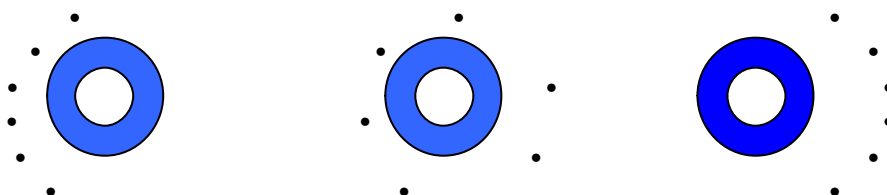
También pueden deducirse líneas permaneciendo el volumen constante; si el gas es ideal, **las líneas obtenidas a volumen constante se llaman isocoras; para cada volumen se obtiene una línea isocora distinta.**

**Manómetros y barómetros.-** Manómetros son los aparatos utilizados para medir la presión de los gases.

Barómetros son los aparatos utilizados para medir la presión de los gases de la atmósfera.

Los textos de Física explican el fundamento del funcionamiento de estos aparatos; el experimento de Torricelli, analizado en el capítulo “presión de un gas”, es un barómetro.

**FUERZAS INTERMOLECULARES.-** Sabemos que las moléculas están formadas por átomos, y que los átomos contienen un núcleo que tiene cargas eléctricas positivas, y unos electrones que se mueven alrededor del núcleo y que tienen cargas eléctricas negativas; los electrones se distribuyen, alrededor del núcleo, de una forma irregular, situándose hacia un lado del núcleo, o hacia el otro lado del núcleo, o rodeándolo totalmente, como esquemáticamente indican las figuras siguientes:



en las que los anillos representan a los núcleos y los puntos a los electrones.

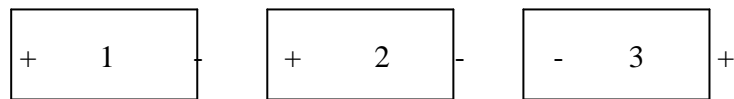
Estas distribuciones irregulares de los electrones originan, en las moléculas, una **distribución irregular de sus cargas eléctricas**, y esta distribución irregular de las cargas eléctricas de las moléculas da lugar a que en unas zonas, de una molécula, existan más electrones que en otras zonas, convirtiendo a la molécula en un pequeñísimo imán, como indica este esquema de una molécula:



siendo A la zona donde hay más electrones y B la zona con menos electrones.

Debido a los conceptos que se acaban de exponer, las moléculas pueden atraerse o pueden repelerse; quiere decirse que si, en un momento determinado, 3 moléculas se encuentran en la

situación que indica este otro esquema:



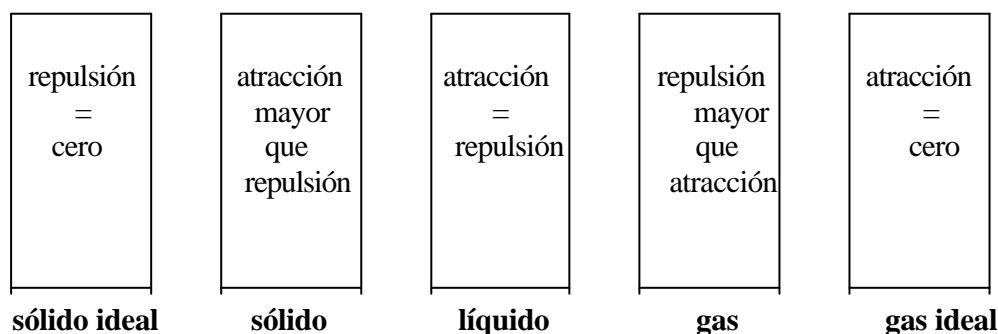
las moléculas 1 y 2 se atraen, y las moléculas 2 y 3 se repelen.

¿Qué puede ocurrir cuando, en una sustancia cualquiera, la repulsión entre sus moléculas sea superior a su atracción?, parece lógico pensar que si las fuerzas con las que se repelen las moléculas son superiores a las fuerzas con las que se atraen, **las moléculas tiendan a separarse unas de otras**; si las moléculas tienden a separarse unas de otras la sustancia se expande en el medio ambiente y **la sustancia, por tanto, es un gas**.

**En un líquido**, las fuerzas de atracción entre las moléculas son análogas a sus fuerzas de repulsión y, por este motivo, las moléculas no tienden a separarse; **en un líquido** las moléculas están en constante movimiento pero, como no tienden a separarse, el líquido no se expande en el medio ambiente. **En el caso de que el líquido sea volátil, aun cuando sea cierto lo que se ha dicho, si el líquido está contenido en un recipiente abierto sus moléculas pueden pasar al estado de vapor y comportarse como un gas**.

**En un sólido**, las fuerzas de atracción entre sus moléculas son superiores a las fuerzas de repulsión y, debido a ello, las moléculas pierden movilidad; **en un sólido**, como las fuerzas de atracción son grandes, las moléculas tienden a estar unidas.

Las fuerzas intermoleculares permiten establecer esta teórica escala de los estados físicos de las sustancias:



Una sustancia cualquiera, como por ejemplo el agua, según el comportamiento de sus fuerzas intermoleculares, puede encontrarse en estado sólido, en estado líquido o en estado gaseoso (estado de vapor).

**ANÁLISIS CONJUNTO DEL GAS REAL Y DEL GAS IDEAL.-** El gas ideal, por definición, es el que cumple con exactitud la ley general siguiente:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (1)$$

Los gases reales, por supuesto, no cumplen con la ley (1) ; sin embargo, algunos gases reales la cumplen con bastante aproximación porque, por sus características físicas, pueden considerarse como gases “casi ideales”; no obstante, estos gases que se llaman “casi ideales”, **no cumplen con la ley (1) en todas las condiciones.**

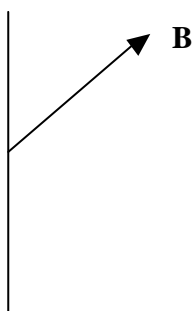
Se aclara la última frase de **“en todas las condiciones”**; de acuerdo con la escala teórica de los estados físicos expuesta en el capítulo anterior, cuanto menor sea la atracción entre las moléculas de un gas, más cerca estará el gas de ser calificado como “casi ideal”, y esto es lo mismo que decir que cuanto mayores sean las fuerzas de repulsión y menores sean las fuerzas de atracción, más cerca estará el gas de ser calificado como “casi ideal” ; aunque sea incorrecta, admitamos esta expresiva frase: **“mientras una sustancia en el estado gaseoso sea “más gas”, más se aproximará al gas ideal”**, frase que quiere decir que, mientras una sustancia en el estado gaseoso esté “más alejada” del estado líquido estará, a su vez, “más próxima” al estado del gas ideal.

Seguidamente nos hagamos esta pregunta: ¿qué hay que hacerle a un gas para licuarlo?; para licuar un gas, por ejemplo el aire, lo que hay que hacer es comprimirlo y enfriarlo; las industrias en las que se obtienen los gases del aire (**las industrias en las que se obtienen el oxígeno, el nitrógeno, el argón,...**), comprimen y enfrían el aire para producir aire líquido; por consiguiente, si se aumenta la presión,  $P$ , de un gas, y se disminuye la temperatura,  $T$ , del mismo gas, acercamos al gas al estado líquido y lo alejamos del estado del gas ideal; de acuerdo con estos conceptos se puede afirmar lo que sigue: **un gas se acerca, al estado del gas ideal, si disminuimos su presión,  $P$ , y también si aumentamos su temperatura,  $T$ .**

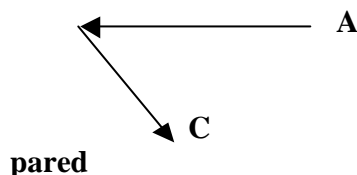
Este razonamiento explica el hecho comprobado de que los gases “casi ideales” no cumplen con la ley (1) **en todas las condiciones**; un gas “casi ideal”, como es el hidrógeno, a bajas temperaturas y a altas presiones no cumple la ley (1); sin embargo, un gas “menos ideal” que el hidrógeno, como es el metano, a altas temperaturas y a bajas presiones cumple con bastante aproximación la ley (1).

**GASES REALES.-** En el gas ideal, **el volumen de sus moléculas es igual a cero, y la atracción entre sus moléculas también es igual a cero**; el volumen molecular igual a cero implica que las moléculas sean como puntos moviéndose en el espacio.

En el gas real las moléculas tienen volumen, y las moléculas se atraen entre sí, aunque las fuerzas de repulsión sean mayores que las fuerzas de atracción; si un gas real ocupa un volumen  $V$ , **el espacio vacío que hay entre las moléculas es inferior a  $V$ , porque las moléculas ocupan parte de ese espacio  $V$**  ; si un gas real ejerce, sobre las paredes del recipiente que lo contiene, una presión  $P$ , **la presión verdadera del gas es mayor que  $P$**  por el siguiente motivo: se sabe que la presión del gas está originada por los impactos de sus moléculas contra las paredes del recipiente que contiene al gas, y si una molécula  $A$  choca contra una pared, como indica este esquema:

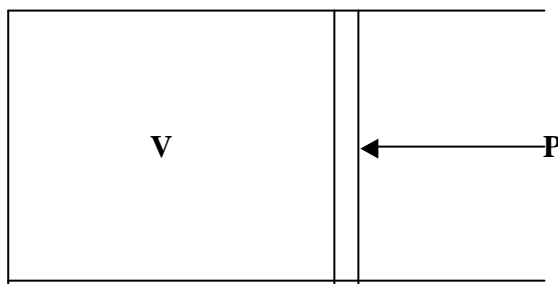






en el momento del choque, la molécula A puede estar atraída en diversas direcciones, como pueden ser las direcciones B y C, por moléculas próximas a la A, con lo que el impacto es inferior al que se produciría si no existieran atracciones entre las moléculas; quiere decirse que **la presión real**, que podrían originar las moléculas de un gas real, **es superior a la presión que originan sus impactos**.

Supóngase un gas real que esté en un recipiente de volumen V y sometido a una presión P ; el recipiente va a ser un cilindro como el del esquema que sigue:



Si se aumenta la presión y, debido a ello, disminuye el volumen V, el volumen que realmente disminuye es **el del espacio vacío entre las moléculas**, porque el volumen propio de las moléculas no puede disminuir, o sea que el volumen que se está disminuyendo es un volumen de valor inferior a V ; como además **la presión verdadera del gas** es superior a P, según se acaba de razonar, para relacionar las 2 variables P y V de un gas real, Van der Waals ideó, a finales del siglo XIX, una ecuación que sigue vigente; esta:

$$\left( P + \frac{n^2 \cdot a}{V^2} \right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T \quad (1)$$

donde a y b son 2 constantes características de cada gas; **las constantes a y b están calculadas para gran número de gases reales**.

#### **Analícemos algunos conceptos de la ecuación de Van der Waals.**

La constante a está relacionada con la atracción molecular; cuanto menor sea la atracción molecular, menor será a ; cuando a se aproxime a cero, el primer factor de la ecuación (1) puede igualarse a P, quedando convertido en el mismo factor que tiene la ley general del gas ideal.

Como el término  $\frac{n^2 \cdot a}{V^2}$ , por estar sumado a  $P$  tiene que tener por unidad la atmósfera, las unidades de la constante  $a$  se deducen de esta expresión:

$$\text{atmósfera} = \frac{\text{moles}^2 \cdot a}{\text{litros}^2}$$

de donde:

$$\text{unidades de } a = \frac{\text{atmósfera} \cdot \text{litros}^2}{\text{moles}^2}$$

La constante  $b$  está relacionada con el volumen molecular; cuanto menor sea el volumen molecular, menor será  $b$ ; cuando  $b$  se aproxime a cero, el segundo factor de la ecuación (1) puede igualarse a  $V$ , quedando convertido en el mismo factor que tiene la ley general del gas ideal.

Como el término  $n \cdot b$ , por estar restando a  $V$  tiene que tener por unidad el litro, las unidades de la constante  $b$  se deducen de esta expresión:

$$\text{litros} = \text{moles} \cdot b$$

de donde:

$$\text{unidades de } b = \frac{\text{litros}}{\text{moles}}$$

La constante  $b$ , en las moléculas de peso molecular pequeño y, por tanto, de volumen pequeño, tiene un valor cercano a cero; por ello, gases como el hidrógeno o el helio, de peso molecular pequeño, se asemejan al gas ideal a no ser que estén sometidos a altas presiones, a bajas temperaturas o a las 2 condiciones a la vez.

Al disminuir la presión de un gas real el volumen aumenta; al aumentar el volumen, el término  $\frac{n^2 \cdot a}{V^2}$  disminuye; si la presión es muy baja y, por este motivo, el volumen es muy grande, el término  $\frac{n^2 \cdot a}{V^2}$  puede despreciarse quedando la ecuación de Van der Waals de la forma que sigue:

$$P \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

análoga a la ley general del gas ideal; obsérvese que se acaba de demostrar, a partir de la ecuación de Van der Waals, que disminuyendo la presión “acercamos” el gas real al gas ideal.

Vamos ahora a demostrar, mediante gráficos experimentales, y también partiendo de la ecuación de Van der Waals, que **augmentando la temperatura “acercamos” el gas real al gas ideal**; de la ecuación de Van der Waals, **expuesta para 1 mol**, que es:

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

despejemos  $P$  según esta operación:

$$P + \frac{a}{V^2} = \frac{R \cdot T}{V - b}$$

y esta otra:

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (2)$$

Multipliquemos, a continuación, la fórmula (2) por el término  $\frac{V}{R \cdot T}$ :

$$P \cdot \frac{V}{R \cdot T} = \frac{R \cdot T}{V - b} \cdot \frac{V}{R \cdot T} - \frac{a}{V^2} \cdot \frac{V}{R \cdot T}$$

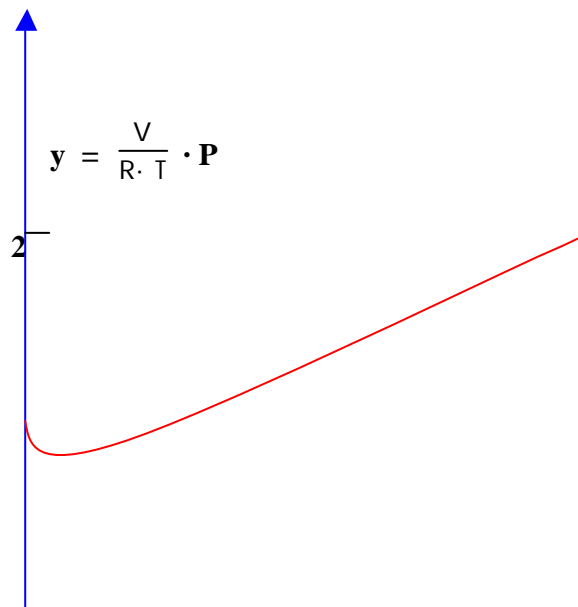
o lo que es lo mismo:

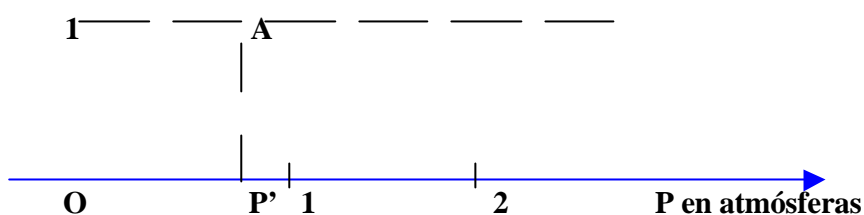
$$\frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{V}{V - b} - \frac{a}{V \cdot R \cdot T} \quad (3)$$

El término  $\frac{P \cdot V}{R \cdot T}$  es igual a la unidad en el caso de que el gas sea ideal, porque  $P \cdot V = R \cdot T$ ; para un **gas real cualquiera**, analicemos las variaciones de la siguiente función:

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

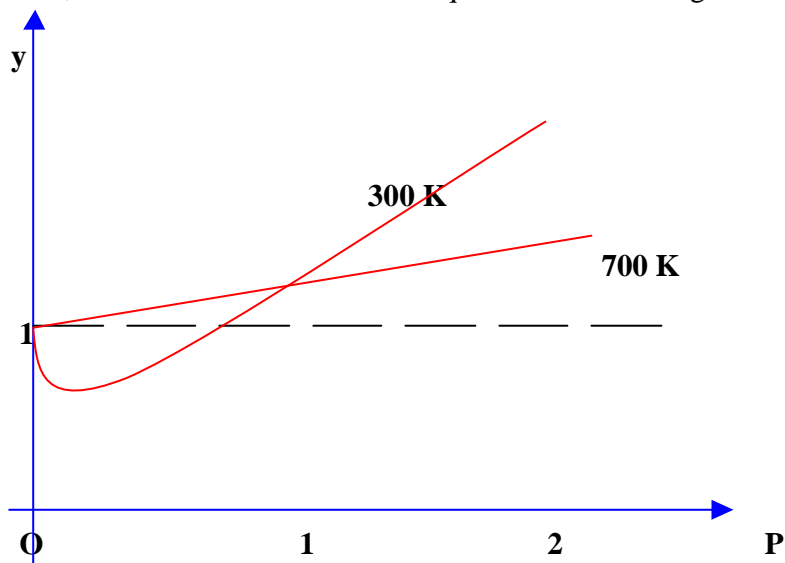
cuando  $V$  y  $T$  se mantienen constantes y sólo varía  $P$ ; al representar los valores de  $P$  y los valores obtenidos para  $y$ , sobre unos ejes de coordenadas, indicando los valores de  $P$  en el eje de las abscisas, se consigue una curva como la de esta figura:





Quiere decirse que cuando la presión es cero el valor de  $y$  es la unidad  $y$ , en ese caso, se verifica que  $P \cdot V$  es igual a  $R \cdot T$  comportándose el gas real como un gas ideal; al aumentar la presión, partiendo del valor cero, el valor de  $y$  se hace menor que la unidad, y  $P \cdot V$  será menor que  $R \cdot T$ ; existe un punto, como el punto  $A$  de la figura, en el que el gas real vuelve a comportarse como un gas ideal, ya que se vuelve a verificar que  $P \cdot V$  sea igual a  $R \cdot T$ ; por último, cuando la presión supera al valor  $P'$ , correspondiente al punto  $A$ , el valor de  $y$  crece de una forma continuada verificándose, siempre, que  $P \cdot V$  sea mayor que  $R \cdot T$ .

En la curva que se acaba de estudiar se ha supuesto que la temperatura es constante; conservando el mismo volumen, si se trazan las curvas, **de un mismo gas real**, correspondientes a 2 temperaturas distintas, se obtienen 2 líneas como las que indica esta otra figura:



observándose que, para temperaturas altas, la línea pierde curvatura  $y$ , además, crece menos el valor de  $y$  que para las temperaturas bajas (ó menos altas); si las temperaturas son suficientemente altas, el valor de  $y$  nunca es menor que la unidad, y siempre  $P \cdot V$  es mayor que  $R \cdot T$ ; para temperaturas suficientemente altas, aunque el valor de  $P \cdot V$  sea superior al

valor de  $R \cdot T$ , el cociente  $\frac{P \cdot V}{R \cdot T}$  puede mantenerse próximo a la unidad, si las presiones no

son altas, o sea que **la elevación de la temperatura implica un “acercamiento” del gas real al gas ideal**; este último concepto también puede deducirse de la ecuación de Van der Waals ya que, si en la expresión (3), suponiendo que el volumen se mantiene constante, elevamos la

temperatura a un valor suficientemente alto como para poder despreciar al término  $\frac{a}{V \cdot R \cdot T}$ , la citada expresión (3) se transforma en esta otra expresión:

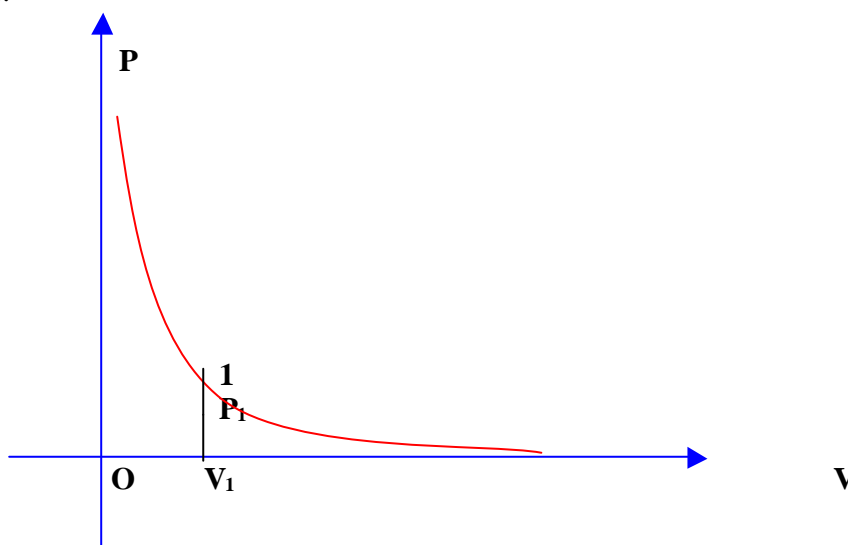
$$\frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{V}{V - b}$$

o lo que es lo mismo:

$$P \cdot (V - b) = R \cdot T$$

que es una ecuación parecida a la del gas ideal, con lo que se demuestra que las altas temperaturas hacen que la ecuación de los gases reales se asemeje a la ecuación del gas ideal; **las temperaturas altas “acercan” los gases reales al gas ideal.**

**ESTADO CRÍTICO DE UN GAS.-** En el primer capítulo de los Apéndices fueron descritas las curvas isotermas; se explicó entonces que cuando la temperatura es constante, si se hacen variar la presión y el volumen del gas ideal, la curva que se obtiene es de la forma que indica la figura que sigue:



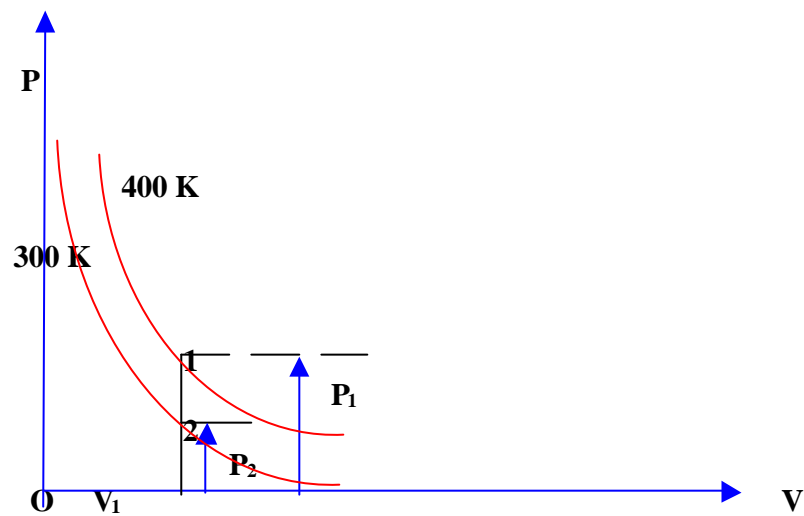
y para cualquier punto de la curva, como por ejemplo el 1, se verifica la igualdad:

$$P_1 \cdot V_1 = \text{constante}$$

siendo el valor de esta constante  $R \cdot T$  cuando la cantidad del gas ideal es igual a 1 mol ; la curva del gráfico es **una** de las 2 líneas que completarían una hipérbola equilátera (aunque a veces se diga que la curva es una hipérbola equilátera la realidad es que la curva es una de las 2 ramas de una hipérbola equilátera; o sea **la “mitad” de una hipérbola equilátera**).

Si trazamos 2 curvas de 1 mol del gas ideal, una a la temperatura de 300 K y otra a la

temperatura de 400 K, se consiguen 2 “medias” líneas de 2 hipérbolas equiláteras, cuyas gráficas en esquema son:



O sea que la curva trazada a mayor temperatura está, en el plano, más devada que la otra curva porque, para un punto cualquiera de la curva a 400 K, como por ejemplo el punto 1 cuya presión es  $P_1$  y el volumen  $V_1$ , existe esta relación entre presión y volumen:

$$P_1 \cdot V_1 = R \cdot 400 \quad (4)$$

y para el punto 2 de la curva a 300 K, cuyo volumen  $V_1$  sea el mismo que el del punto 1, la presión  $P_2$  cumple esta otra relación:

$$P_2 \cdot V_1 = R \cdot 300 \quad (5)$$

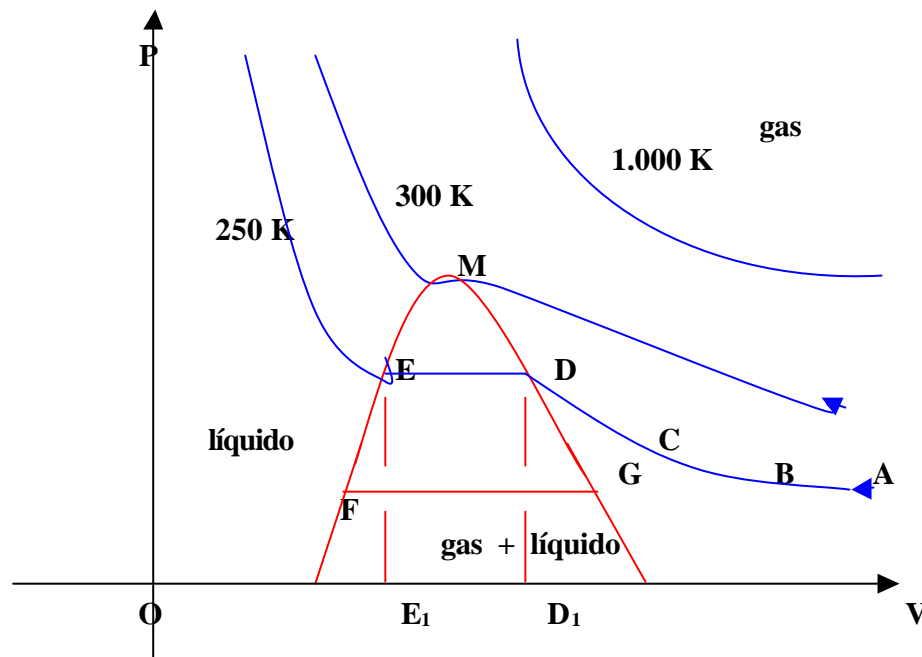
y al dividir las igualdades (4) y (5) se tiene:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{400}{300}$$

con lo que se demuestra que  $P_2$  es inferior a  $P_1$ , y que la curva a 300 K tiene que estar, en el plano, por debajo de la curva a 400 K.

Tracemos, a continuación, estas mismas curvas pero para un gas real; si la temperatura es

suficientemente alta la curva será una “rama” de una hipérbola equilátera; si la temperatura no es alta, o es normal, o es baja, la curva deja de ser una “rama” de una hipérbola equilátera; experimentalmente se ha comprobado que las curvas, esquemáticamente, son de la forma que sigue:



Fíjense en que a 1.000 K la curva es una hipérbola equilátera; a 500 K (no representada en el esquema) la curva se asemeja a una hipérbola equilátera, aunque tiene en su zona central una pequeña inflexión; a 300 K la inflexión de la zona central es muy acusada; a 250 K la curva presenta una irregularidad que vamos a analizar.

Supóngase que los experimentos se hacen aumentando la presión, es decir, primero conseguimos los valores del punto A de la línea trazada a 250 K, después los valores del punto B, después los valores del punto C,..., o sea, como se acaba de decir, aumentando la presión el volumen estará disminuyendo.

Al alcanzarse el punto D el volumen disminuye **sin aumentar la presión, disminuyendo el volumen del valor  $OD_1$  al valor  $OE_1$** ; si al llegar al punto E se sigue aumentando la presión, **el volumen prácticamente apenas disminuye, y la curva que resulta es prácticamente paralela al eje de las ordenadas**, aunque en el esquema no lo parezca porque, como es un esquema, las líneas se han separado para hacer al esquema más comprensible; estos conceptos se explican porque al alcanzarse el punto D el gas comienza a transformarse en líquido; el paso del punto D al punto E implica el paso del estado gaseoso al estado líquido, y **este paso se efectúa a presión constante**. En el punto E todo el gas ha pasado al estado líquido y, como los líquidos son prácticamente incompresibles, si a partir del punto E se sigue

aumentando la presión el volumen apenas varía, y la curva es casi paralela al eje de las ordenadas, aunque en el esquema no lo parezca.

De los conceptos que se acaban de explicar se deduce una consecuencia muy importante: **a temperaturas superiores a los 300 K el gas representado en el esquema anterior (sólo el gas representado en el esquema anterior, porque cada gas tiene su esquema particular y propio), nunca puede alcanzar el estado líquido**, aunque esté sometido a las más altas presiones; bien, pues la temperatura, que en nuestro esquema hemos supuesto de 300 K, es la llamada **temperatura crítica, y cada gas tiene su temperatura crítica**; al punto M, donde la curva trazada a 300 K corta a la curva FEMDG, se le llama **punto crítico y cada gas tiene un punto crítico distinto del punto crítico de los demás gases**.

La curva FEMDG sirve para conocer, **para cada temperatura**, las presiones y los volúmenes a los cuales se produce el paso del estado gaseoso al estado líquido; por ejemplo la presión y los volúmenes de la línea FG (cuyas curvas no se han trazado para no complicar el esquema) pudieran corresponder al paso del estado gaseoso al estado líquido, **cuando el proceso se realiza a 200 K ya que, mientras más baja sea la temperatura, menor será la presión necesaria para licuar al gas**.

**CAPACIDADES CALORÍFICAS.-** Recordemos que en la ecuación de estado de los gases

$$\frac{m \cdot v^2}{2}$$

es la **energía cinética media molecular**; la energía cinética de todas las

moléculas del gas, en la misma ecuación de estado de los gases, será igual a  $N \cdot \frac{m \cdot v^2}{2}$ ; si se designa por una E a la **energía cinética de todas las moléculas del gas**, la ecuación de estado de los gases queda así:

$$P \cdot V = \frac{2}{3} \cdot E$$

de donde:

$$E = \frac{3}{2} \cdot P \cdot V \quad (1)$$

**Para 1 mol**, la fórmula (1) queda de esta forma:

$$E = \frac{3}{2} \cdot R \cdot T \quad (2)$$

De la igualdad (2) se deduce que la energía cinética de las moléculas de un gas depende, **solamente**, de la temperatura; si la temperatura se incrementa en una cantidad infinitesimal, dT, la energía cinética también se incrementará en una cantidad infinitesimal, dE, por lo que:

$$E + dE = \frac{3}{2} \cdot R \cdot (T + dT)$$

y si se incrementa la temperatura en una cantidad finita,  $\Delta T$ , también la energía cinética se incrementará en una cantidad finita,  $\Delta E$ , de acuerdo con esta otra expresión:



$$E + \Delta E = \frac{3}{2} \cdot R \cdot (T + \Delta T) = \frac{3}{2} \cdot R \cdot T + \frac{3}{2} \cdot R \cdot \Delta T$$

Restándole, a esta última igualdad, la igualdad (2) se tiene:

$$\Delta E = \frac{3}{2} \cdot R \cdot \Delta T \quad (3)$$

Fíjense en que la fórmula (3) es molar, porque ha sido deducida de la igualdad (2).

Definamos, a continuación, **la capacidad calorífica de un gas; capacidad calorífica de un gas** es la cantidad de calor que se necesita para elevar, en 1 grado centígrado, la temperatura de **1 mol** del gas; si el volumen del gas permanece constante cuando se eleva su temperatura, a la capacidad calorífica del gas se la llama **capacidad calorífica a volumen constante y se designa por  $C_v$** ; bien, pues elevemos la temperatura, de 1 mol de un gas encerrado en un volumen fijo, en 1 grado centígrado; al aumentar la temperatura, el gas recibe una energía en forma de calor, que se transforma en energía cinética **ó en trabajo, pero los estudios de la Termodinámica Química nos explican que, cuando el volumen del gas es fijo, la energía calorífica que el gas recibe se transforma íntegra en energía cinética.**

Quiere decirse que el incremento de calor que recibe el gas se transforma en incremento de su energía cinética, o sea precisamente en  $\Delta E$ ; por consiguiente, **si  $\Delta T$  es igual a la unidad**, el calor necesario para elevar en 1 grado centígrado la temperatura de 1 mol, que es igual a  $C_v$  y también igual a  $\Delta E$ , vale, de acuerdo con la fórmula (3):

$$C_v = \Delta E = \frac{3}{2} \cdot R$$

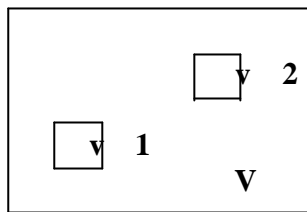
Experimentalmente se ha comprobado que esta última igualdad, **para los gases monoatómicos**, se cumple con bastante exactitud.

Además de la capacidad calorífica a volumen constante, también cuentan los gases con otra **capacidad calorífica cuando la presión es constante**, distinta de la anterior y que se designa por  $C_p$ ; los estudios de la Termodinámica Química analizan estos conceptos y también demuestran que:

$$C_p = C_v + R = \frac{3}{2} \cdot R + R = \frac{5}{2} \cdot R$$

**FORMA DE DEDUCIR EL RADIO MOLECULAR.-** La constante **b**, de la ecuación de Van der Waals, es igual, aunque aproximadamente, al volumen de las moléculas multiplicado por una constante que es 0'5. Analicémoslo.

Supóngase el caso hipotético de un gas que lo componen solamente 2 moléculas; si el volumen del recinto que contiene al gas es  $V$ , y el volumen de cada molécula es  $v$ , como indica este esquema en planta:



el volumen que le queda a la molécula 1, para circular libremente por todo el recinto, es  $V - v$ , porque en el volumen  $v$  ocupado por la molécula 2 no puede “entrar” la molécula 1; quiere decirse que, en este caso simple, el valor de la constante  $b$  de la ecuación de Van der Waals no podría considerarse aproximadamente igual a  $2 \cdot v$ , que es el volumen ocupado por las 2 moléculas, sino igual a  $v$ , o sea que la  $b$  podría ser igualada a la mitad de  $2 \cdot v$ .

De este hecho simple **se ha intuido** que el valor de la constante  $b$ , de la ecuación de Van der Waals, **podría igualarse a la mitad del volumen que ocupan las moléculas que integran al gas**; expongamos la ecuación completa de Van der Waals:

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

Si el número de moléculas es  $N$ , y el radio de cada molécula es  $r$ , como el volumen de 1 molécula es  $\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$  (ojo, que se está suponiendo que las moléculas son esféricas y esto sucede muy raramente), el volumen ocupado por las  $N$  moléculas será:

$$N \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \quad (1)$$

Bien, pues la mitad de la expresión (1), de acuerdo con la intuición que se ha expuesto, es lo que podría igualarse a  $n \cdot b$ ; hagámoslo:

$$\frac{1}{2} \cdot N \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 = n \cdot b$$

Esta última igualdad, **para 1 mol**, se convierte en esta otra igualdad:

$$\frac{1}{2} \cdot 6'023 \cdot 10^{23} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 = b$$

de la que, conociendo  $b$ , se consigue un valor aproximado del radio molecular; es bastante exacto este valor en el caso de las moléculas monoatómicas, que son las que tienen unas figuras

más parecidas a las esferas.

**TEMPERATURA IDEAL.-** Para cada gas real, existe una temperatura a la cual el gas se comporta como gas ideal, **que es la llamada temperatura ideal y la vamos a deducir**; la ecuación de Van der Waals, para 1 mol, en el capítulo titulado “gases reales” se expuso así:

$$\frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{V}{V - b} - \frac{a}{V \cdot R \cdot T} \quad (1)$$

Dado que **b** es muy pequeño comparado con **V**, el término  $\frac{V}{V - b}$  puede ser simplificado de esta forma:

$$\frac{V}{V - b} \approx 1 + \frac{b}{V}$$

Sustituamos este valor simplificado en la fórmula (1):

$$\frac{P \cdot V}{R \cdot T} = 1 + \frac{b}{V} - \frac{a}{V \cdot R \cdot T} = 1 + \frac{1}{V} \cdot \left( b - \frac{a}{R \cdot T} \right) \quad (2)$$

y si se hace igual a cero el término que está entre paréntesis, es decir:

$$b - \frac{a}{R \cdot T} = 0$$

la expresión (2) se transforma en esta otra:

$$\frac{P \cdot V}{R \cdot T} = 1$$

o lo que es lo mismo:

$$P \cdot V = R \cdot T$$

Quiere decirse que cuando se verifica la igualdad:

$$b = \frac{a}{R \cdot T} \quad (3)$$

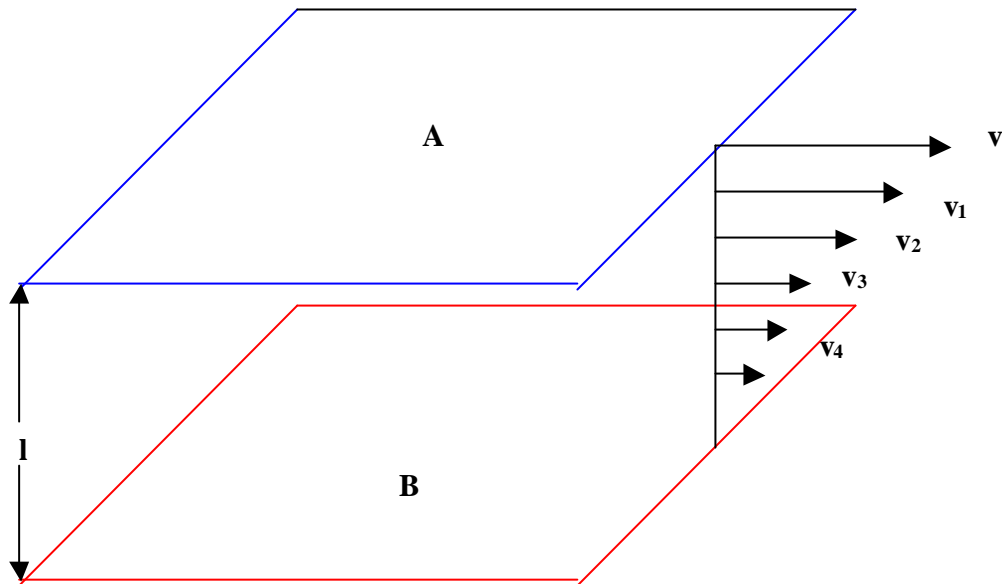
el gas se comporta como un gas ideal; la temperatura ideal, por tanto, se consigue al despejar **T** en la fórmula (3); es:

$$T = \frac{a}{b \cdot R}$$

**COEFICIENTE DE VISCOSIDAD.-** El concepto de la viscosidad está relacionado con la fricción molecular interna; se dice que un fluido, A, es más viscoso que otro fluido, B, cuando la

fricción interna entre las moléculas del fluido A opone **más resistencia**, a la traslación de sus moléculas, que la resistencia que opone (también a la traslación de sus moléculas) la fricción interna de las moléculas del fluido B.

Supongamos que, entre 2 placas rectangulares, tenemos un fluido como indica este esquema:



y que el fluido está totalmente inmóvil; en estas condiciones, desplazemos la placa A con una velocidad igual a  $v$  cm. · seg.<sup>-1</sup>, dejando a la placa B quieta; el fluido que está junto a la placa A se desplaza con ella y a su misma velocidad  $v$ ; a su vez, el fluido de la parte superior, el que está junto a la placa A, arrastra tras él al fluido que está inmediatamente debajo de él, **y este fluido al que está más abajo**, y así sucesivamente; sin embargo, las velocidades que adquieren las moléculas, **de cada capa de fluido**, van disminuyendo conforme la capa se aleja de la placa A; quiere decirse que en el esquema anterior se verifica esta relación entre las velocidades de cada capa de fluido:

$$v > v_1 > v_2 > v_3 > v_4 > \dots$$

Si designamos por  $l$  (es la letra “le”) a la distancia que hay entre las placas A y B, **la diferencia entre las velocidades** de 2 capas de fluidos que estén, entre sí, a una distancia infinitesimal,  $dl$ , **también será infinitesimal**,  $dv$ ; por otro lado, la fuerza con la que una capa del fluido arrastra a otra capa del fluido, que esté inmediatamente debajo de ella y a una distancia infinitesimal,  $dl$ , dividida por la superficie de las placas, origina la expresión:

$$\frac{\text{fuerza}}{\text{superficie}} = P \text{ dinas} \cdot \text{cm}^{-2}$$

Bien, pues experimentalmente se ha comprobado que  $P$  es proporcional al cociente  $\frac{dv}{dl}$ , es decir:

$$P \text{ dinas} \cdot \text{cm}^{-2} = - \eta \cdot \frac{dv}{dl} \quad (1)$$

designando por  $\eta$  a la constante de proporcionalidad.

En la fórmula (1) se ha incluido el signo menos para que  $P$  sea positivo, ya que  $dv$  es negativo porque las velocidades disminuyen cuando las distancias a la placa  $A$  aumentan; la constante de proporcionalidad  $\eta$  se llama **coeficiente de viscosidad**, y sus unidades son:

$$\eta = - \frac{P \text{ dinas} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot dl \text{ cm.}}{dv \text{ cm.} \cdot \text{seg.}^{-1}} = - \frac{P \cdot dl}{dv} \text{ dinas} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{segundo}$$

**ENERGÍA POTENCIAL DEL GAS IDEAL.-** Así como las moléculas de los gases reales tienen energía cinética y energía potencial, las moléculas del gas ideal sólo tienen energía cinética; **la energía potencial de las moléculas del gas ideal es igual a cero.**

El gas ideal se distingue de los gases reales en que su volumen molecular es cero, y en que su atracción molecular también es cero; el hecho de que sea igual a cero la energía potencial del gas ideal, puede intuirse como una consecuencia de su nula atracción molecular y de su nulo volumen molecular; en efecto, un punto en movimiento, sin que sobre el punto se ejerza acción alguna, y sin que el punto ejerza acción alguna sobre los demás puntos, la única energía que posee tiene que ser cinética; algún alumno pudiera pensar que si el volumen molecular es cero la masa de la molécula también es cero y, por tanto, su energía cinética tendría que ser nula, pero el hecho de que el volumen sea cero no implica necesariamente que la masa tenga que ser igual a cero.

**SUSPENSIONES.-** Un concepto fundamental de las soluciones es la **homogeneidad**; si disolvemos azúcar en el agua la solución es homogénea porque el azúcar se encuentra en forma molecular, y se dice que el azúcar es soluble en el agua. Hay otras sustancias, como por ejemplo la arena, **que no son solubles en el agua**, y si mezclamos agua con arena finamente pulverizada y la agitamos, se obtiene una mezcla que es **heterogénea** porque la arena, aunque esté finamente pulverizada no se encuentra en forma molecular ya que la arena no es soluble en el agua y, cuando pasa cierto tiempo, se precipita toda la arena al fondo de la vasija que contiene a la mezcla; cuanto más pulverizada esté la arena, más tiempo tardará en precipitarse al fondo de la vasija.

Estas mezclas heterogéneas se llaman **suspensiones**; a la **sustancia base de la suspensión se la llama suspensor**, en lugar de solvente que es como se denomina en las soluciones, y al cuerpo pulverizado puede llamársele **suspendido**; las suspensiones más habituales son aquellas en las que el **suspensor** es un líquido, pudiendo ser un gas, un líquido o un sólido el cuerpo suspendido; no obstante, también existen mezclas heterogéneas en las que el suspensor es un gas, y mezclas heterogéneas en las que el suspensor es un sólido.

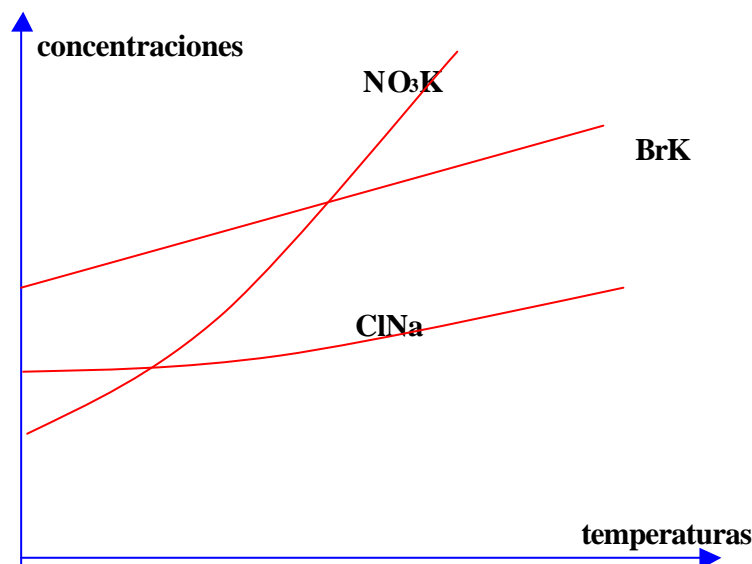
**SUSPENSIONES COLOIDALES.-** Las suspensiones coloidales son suspensiones líquidas

en las que la materia suspendida está tan finamente pulverizada que sus partículas son invisibles incluso al microscopio.

Si tanto el suspensor como el suspendido son líquidos, y forman una suspensión coloidal, entonces la suspensión se llama **emulsión**.

**CURVAS DE SOLUBILIDAD.-** Las solubilidades de los solutos varían con la temperatura; concretándonos a las soluciones acuosas, normalmente las soluciones de los solutos aumentan con la temperatura; quiere decirse que si, por ejemplo, 1.000 g. de agua admiten en solución, a 20° C, 600 g. de BrK, los mismos 1.000 g. de agua, si están a la temperatura de 90° C, admiten en solución a 950 g. de BrK.

Las curvas de solubilidad se obtienen representando, en unos ejes cartesianos, los distintos valores de la solubilidad al variar la temperatura; en el eje de las ordenadas se indican las concentraciones a las cuales la solución se encuentra saturada, y en el eje de las abscisas las correspondientes temperaturas de cada solución saturada; cuando el solvente es el agua las curvas de solubilidad son de este tipo:

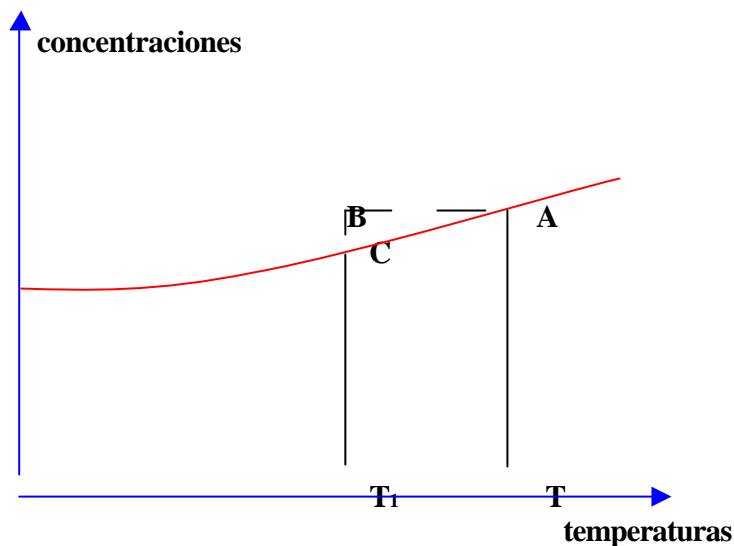


Fíjense en los diferentes crecimientos de las solubilidades de las distintas soluciones al aumentar la temperatura, según el tipo de soluto; algunos solutos, como sucede con el sulfato sódico, SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>, cuentan con unas solubilidades que disminuyen al aumentar las temperaturas.

**APLICACIÓN DE LA SOLUBILIDAD PARA PURIFICAR SUSTANCIAS.-** Se expone un ejemplo. Tenemos ClNa impurificado con ClK, y se desea obtener cloruro sódico puro; si disolvemos la mezcla en agua calentada a 90° C hasta que se sature de ClNa y, posteriormente, enfriamos la solución a 20° C precipitamos el cloruro sódico puro; no precipita el cloruro potásico porque la solución no está saturada de él.

El proceso descrito estimamos que es conocido por el alumno, y la forma de operar es realizando soluciones saturadas calientes y, después, enfriándolas.

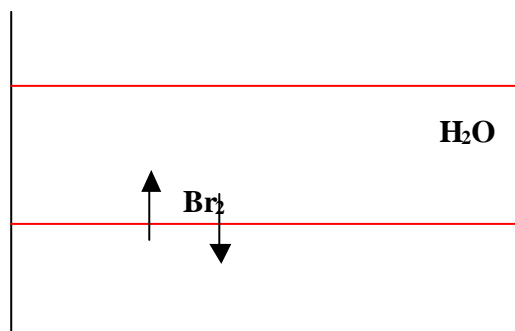
**SOLUCIÓN SOBRESATURADA.-** Supóngase la curva de solubilidad del cloruro potásico, expuesta en este gráfico:



y que hemos formado una solución saturada, representada por el punto A, cuya temperatura es T ; si se enfría muy lentamente esta solución y, además, mantenemos al recipiente que la contiene totalmente inmóvil, es posible que consigamos que la solución siga la línea A-B, en lugar de la línea de la curva de solubilidad, y que alcance al punto B cuando la temperatura llegue al valor  $T_1$  ; a la temperatura  $T_1$  la solución debería de tener la concentración que corresponde al punto C, sin embargo tiene una concentración mayor, que es la correspondiente al punto B.

**La solución que representa el punto B se dice que está sobresaturada;** imprimiendo un ligero movimiento al recipiente que contiene a la solución sobresaturada, precipita instantáneamente el ClK sólido, bajando la concentración de su solución al valor que corresponde al punto C.

**DISTRIBUCIÓN DE UN SOLUTO ENTRE 2 SOLVENTES.-** Sean 2 solventes inmiscibles (**inmiscibles quiere decir no mezclables, y miscibles quiere decir mezclables**) como, por ejemplo, el agua y el sulfuro de carbono y sea, también, un soluto que puede disolverse en los 2 solventes como, por ejemplo, el bromo; mezclemos las 3 sustancias, las agitemos y, después, dejemos que reposen en una vasija como la representada por este esquema:



## S<sub>2</sub>C

---

bien, pues el soluto se distribuye entre los 2 solventes y de tal forma que, **sea cual sea la cantidad de soluto**, se verifica esta relación:

$$\frac{\text{concentración de soluto en agua}}{\text{concentración de soluto en CS}_2} = \text{constante} \quad (1)$$

A la expresión (1) algunos científicos la llaman **ley de distribución ó ley de reparto**.

Lo que realmente ocurre es que el bromo disuelto en el agua **está en equilibrio** con el bromo disuelto en el sulfuro de carbono; en los estudios de los equilibrios, **esta relación de equilibrio** se expresa de la siguiente forma:



y, al alcanzarse el equilibrio, de la expresión (2) se deduce la expresión (1) porque, como se demuestra en los estudios de los equilibrios, la relación (2) implica la igualdad que sigue:

$$\frac{[\text{Br}_2 \text{ en agua}]}{[\text{Br}_2 \text{ en CS}_2]} = K$$

y esta última igualdad es idéntica a la igualdad (1).

**DELICUESCENCIA.-** De acuerdo con la ley de Raoult, la presión de vapor de una solución acuosa es:

$$P = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \cdot P_0 \quad (1)$$

Suponiendo que el número total de moles,  $n_1 + n_2$ , es constante, cuanto más concentrada esté la solución acuosa menor es el valor de  $n_1$  y menor será, por tanto, el valor de  $P$ ; por otro lado en el caso de que **la presión del vapor de agua que hay en la atmósfera sea superior a la presión  $P$  de la solución**, en lugar de pasar vapor de agua de la solución a la atmósfera, ocurre al revés: **pasa vapor de agua de la atmósfera a la solución**.

Hay sustancias, como es por ejemplo el cloruro cálcico,  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ , que tienen cierta afinidad para que, a sus moléculas, se les unan moléculas del vapor de agua atmosférico; entonces, estas moléculas de vapor de agua pasan al estado líquido, y con las moléculas del  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  generan una solución acuosa de cloruro cálcico, pero una solución acuosa muy concentrada que forma una película líquida alrededor del sólido; si a esta solución acuosa se le aplica la expresión (1), como está muy concentrada, resulta que el valor de  $P$  es muy pequeño; **caso de que la presión del vapor de agua atmosférico sea superior a  $P$** , pasará vapor de agua de la atmósfera a la solución acuosa del cloruro cálcico, con lo que la solución acuosa concentrada se diluirá y, al



diluirse, puede disolver más cloruro cálcico sólido, volviéndose a concentrar la solución; al concentrarse la solución ocurre el mismo proceso que se acaba de indicar: vuelve a pasar vapor de agua de la atmósfera a la solución. **El proceso puede continuar hasta que todo el cloruro cálcico quede diluido en el agua.**

A este fenómeno se le denomina **deliquesencia**, que es un vocablo derivado del latín que quiere decir **volverse líquido**.

**CRIOSCOPIA Y EBULLOSCOPIA.-** Algunos científicos denominan crioscopia al estudio del punto de congelación de una sustancia, y ebulloscopia al estudio de su punto de ebullición.

**MEZCLAS AZEOTRÓPICAS.-** Se llaman así a las mezclas de 2 líquidos en una proporción tal que el vapor que se produce, al volatilizarse la solución de los 2 líquidos, tiene la misma composición que el líquido; en estas mezclas, el líquido tiene una composición constante cuando se está evaporando, porque el vapor que desprende al volatilizarse el líquido tiene la misma composición que el líquido; por tanto, estas mezclas hierven a una temperatura constante, ya que lo que “va quedando” en estado líquido, al hervir, siempre tiene la misma composición; la palabra **azeotrópica** procede del griego, y quiere decir “hervir sin cambio”.

Como ejemplo diremos que una mezcla de un 4 % de agua y de un 96 % de alcohol etílico es azeotrópica ; hierve a  $78^{\circ}17^{\circ}\text{C}$  cuando la presión atmosférica es de 1 atmósfera.