DEDUCCIÓN DE LA LEY DE LOS GASES IDEALES

INTRODUCCIÓN

Vamos a deducir la ley de los gases ideales ($PV = nRT$) a partir de las leyes experimentales clásicas de los gases: Avogadro, Boyle y Charles y Gay-Lussac.

LEYES EXPERIMENTALES DE LOS GASES

Ley de Avogadro*:* A presión y temperatura constantes, el volumen que ocupa un gas es directamente proporcional al número de partículas[1] (y, por lo tanto, también de moles)[2] que contiene dicho gas. Puesto que dos magnitudes son directamente proporcionales cuando su cociente es constante, la ley se expresa matemáticamente como

$$V/n = C(T,P)$$

donde n representa el número de moles, V el volumen que ocupa y $C(T, P)$ una constante que depende de T y P (pues su valor cambia si se modifican T o P).

Ley de Boyle*:* Para una cantidad fija de un gas a temperatura constante, el volumen que ocupa es inversamente proporcional a la presión que ejerce. Ya que dos magnitudes son inversamente proporcionales cuando su producto es constante, la ley se expresa matemáticamente como,

$$PV = C(T,n)$$

donde P representa la presión, V el volumen que ocupa y $C(T, n)$ una constante que depende de T y n (ya que su valor varía si cambiamos n o T).

Ley de Charles y Gay-Lussac*:* Para una cantidad fija de un gas a presión constante, el volumen que ocupa es directamente proporcional a la temperatura a la que se encuentra, es decir,

$$V/T = C(P,n)$$

donde T representa la temperatura, V el volumen que ocupa y $C(P, n)$ una constante que depende de P y n (puesto que su valor cambia si modificamos n o P).

DEDUCCIÓN DE LA LEY

Al despejar el volumen de las tres ecuaciones anteriores, tenemos que,

$$\left.\begin{aligned} V &= C(T,P)\,n \\ V &= C(T,n)\frac{1}{P} \\ V &= C(P,n)\,T \end{aligned}\right\} \Rightarrow C(T,n)\frac{1}{P} = C(P,n)\,T \;\; (1) \quad y \quad C(T,P)\,n = C(P,n)\,T \;\; (2)$$

La ecuación (1) se puede escribir como,

$$\frac{C(T,n)}{T} = \frac{C(P,n)}{1/P}$$

donde el primer miembro no depende de P y el segundo no depende de T. Por lo tanto, como son iguales, ambos tienen que ser independientes de P y de T; es decir, se trata de

---

[1] Átomos para los gases monoatómicos (He, Ne, …) y moléculas para el resto (CO_2, NH_3, CH_4, …)

[2] En efecto, de acuerdo con la ley, $P/N = cte$, donde N es el número de partículas. Pero $n = N/N_A$ donde N_A es el número de Avogadro (número de partículas por mol) y n el número de moles; entonces,
$n = N/N_A \Rightarrow N = n\,N_A$ por lo que $P/N = P/n\,N_A = cte \Rightarrow P/n = N_A cte = cte'$ pues N_A es constante

una constante si n no cambia. Así que se cumple que,

$$\frac{C(T,n)}{T}=\frac{C(P,n)}{1/P}=C(n)$$

donde *C(n)* es una constante que sólo depende de n. Despejando $C(T,n)$,

$$C(T,n)=C(n)T$$

y llevando este resultado a la ley de Boyle queda que,

$$PV=C(n)T \Rightarrow V=C(n)T/P \quad (3)$$

La ecuación (2) se puede escribir como,

$$\frac{C(T,P)}{T}=\frac{C(P,n)}{n}$$

donde el primer miembro no depende de n y el segundo no depende de T. Por lo tanto, como son iguales, ambos tienen que ser independientes de n y de T; es decir, se trata de una constante si P no cambia. Así que se cumple que,

$$\frac{C(P,n)}{n}=\frac{C(T,P)}{T}=C(P)$$

donde *C(P)* es una constante que sólo depende de P. Despejando $C(P,n)$,

$$C(P,n)=C(P)n$$

y llevando este resultado a la ley de Charles y Gay-Lussac queda que,

$$V/T=C(P)n \Rightarrow V=C(P)nT \quad (4)$$

Combinando las ecuaciones (3) y (4),

$$C(n)T/P=C(P)nT \Rightarrow \frac{C(n)}{n}=\frac{C(P)}{1/P}$$

donde el primer miembro no depende ni de T ni de P y el segundo no depende ni de T ni de n. Por lo tanto, como son iguales, ambos tienen que ser independientes de T de P y de n; es decir, se trata de una constante absoluta, R. Así que se cumple que,

$$\frac{C(n)}{n}=\frac{C(P)}{1/P}=R \Rightarrow C(n)=nR$$

e insertando este resultado en la ecuación (3) se tiene que,

$$V=nRT/P \Rightarrow \boxed{PV=nRT} \quad (5) \text{ donde } R=0{,}082\ atm\cdot L/K\cdot mol$$

que es la ecuación de estado de los gases ideales.
La ecuación (5) se puede escribir también,

$$\frac{PV}{T}=nR=cte \quad (6) \text{ para una cantidad fija de gas } (n = \text{cte})$$

Sea una cantidad fija de gas a temperatura T_1, volumen V_1 y presión P_1. Si modificamos las variables de estado a otros valores diferentes T_2, V_2 y P_2 (sin modificar la cantidad de gas), entonces, de la ecuación (6) se desprende que,

$$\boxed{\frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2}}$$

que es otra forma de expresar la ley para una cantidad de gas constante.