



## QUÍMICA

1. En una vasija que puede cerrarse herméticamente, se introduce pentacloruro de fósforo y se calienta hasta una temperatura de 250 °C. En estas condiciones el pentacloruro está parcialmente disociado en tricloruro de fósforo y cloro, y todas las sustancias se encuentran en estado gaseoso.

Si la presión de la mezcla es de 1 atm, calcular:

- La constante  $K_p$  del equilibrio que se establece en la vasija.
- El grado de disociación en estas condiciones.
- ¿a qué temperatura el grado de disociación sería del 50%, si se mantiene constante la presión?

Datos: (se suponen independientes de la temperatura)

	$\Delta H^\circ$ (kcal/mol)	$S$ (J/K)
$\text{PCl}_5$	-95,35	352,7
$\text{PCl}_3$	-73,22	311,7
$\text{Cl}_2$		222,9

>Enunciado indica unidades J/K pero serían J/K·mol. Asumimos  $S^\circ$

>Expresamos resultados con 4 cifras significativas

Resuelto y comentado por Nereida y Basileia en <http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4018&p=19311#p19267>

a) Calculamos la constante a partir de la variación de energía de Gibbs para la reacción



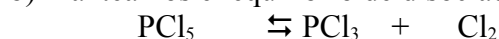
$$\Delta H_r^\circ = \Delta H^\circ(\text{PCl}_3) + \Delta H^\circ(\text{Cl}_2) - \Delta H^\circ(\text{PCl}_5) = -73,22 + 0 - (-95,35) = 22,13 \text{ kcal/mol} = 92503,4 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S_r^\circ = S^\circ(\text{PCl}_3) + S^\circ(\text{Cl}_2) - S^\circ(\text{PCl}_5) = 311,7 + 222,9 - 352,7 = 181,9 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ = 92503,4 - (273 + 250) \cdot 181,9 = -2630,3 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_p) \Rightarrow K_p = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} = e^{\frac{2630,3}{8,31 \cdot (273+250)}} = 1,832$$

b) Planteamos el equilibrio de disociación utilizando moles.



	$n_0$	0	0
Inic			
Eq	$n_0(1-\alpha)$	$n_0\alpha$	$n_0\alpha$

En el equilibrio  $n_T = n_0(1-\alpha) + n_0\alpha + n_0\alpha = n_0(1+\alpha)$

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{P_T \chi_{\text{PCl}_3} \cdot P_T \chi_{\text{Cl}_2}}{P_T \chi_{\text{PCl}_5}} = P_T \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} \Rightarrow 1,832 = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

$$1,832 = \alpha^2(1+1,832) \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{1,832}{1+1,832}} = 0,8043 = 80,43\%$$

c) Si  $\alpha=0,5$  y  $P_T=1 \text{ atm}$   $K_p = 1 \frac{0,5^2}{1-0,5^2} = \frac{1}{3}$

Si varía la temperatura la nueva constante de equilibrio la podemos relacionar con la temperatura como en el apartado a, usando indicación enunciado de que datos no dependen de temperatura.

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ = 92503,4 - T \cdot 181,9$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_p) = -8,31 \cdot T \cdot \ln\left(\frac{1}{3}\right)$$

$$\text{Combinando ambas } 8,31 \cdot T \cdot \ln(3) = 92503,4 - T \cdot 181,9 \Rightarrow T = \frac{92503,4}{8,31 \cdot \ln(3) + 181,9} = 484,2 \text{ K}$$