



6. El pentacloruro de fósforo al calentarse se descompone en una mezcla de tricloruro de fósforo y cloro. Si calentamos pentacloruro de fósforo a 190 °C y a una presión de 1 atm. observamos que al establecerse el equilibrio, la densidad de la mezcla de los tres gases presentes es 5,1 veces la del aire en esas mismas condiciones. Con estos datos obtener una expresión que nos permita calcular para este equilibrio el coeficiente de disociación del pentacloruro de fósforo en función de la presión de la mezcla, manteniendo constante la temperatura a 190 °C.

Considerar que todas las desviaciones respecto del comportamiento esperado de un gas perfecto son despreciables.

Masas atómicas: Cl: 35,5, P:31, R=0'082 atmL/Kmol

Densidad del aire en condiciones normales 1'29 g/L

Enunciado original usa ' como separador decimal cuando se debe usar sobre la línea de escritura.

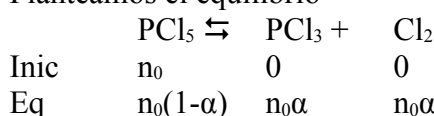
Comentado por MGT, nereida, Basileia, Jal en

<http://www.docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4125#p18201>

<http://www.docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4125#p18205>

<http://www.docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4125#p19690>

Planteamos el equilibrio



El número total de moles en el equilibrio es $n_T = n_0(1-\alpha) + n_0\alpha + n_0\alpha = n_0(1+\alpha)$

Utilizando la ecuación de los gases ideales

$$PV = nRT \Rightarrow \frac{n_T}{V} = \frac{P}{RT} \Rightarrow \frac{n_0}{V} (1+\alpha) = \frac{P}{RT}$$

Si planteamos la densidad de la mezcla

$$\rho = \frac{n_{\text{PCl}_5} M_{\text{PCl}_5} + n_{\text{PCl}_3} M_{\text{PCl}_3} + n_{\text{Cl}_2} M_{\text{Cl}_2}}{V}$$
$$\rho = \frac{n_0(1-\alpha) M_{\text{PCl}_5} + n_0\alpha M_{\text{PCl}_3} + n_0\alpha M_{\text{Cl}_2}}{V} = \frac{n_0}{V} (M_{\text{PCl}_5} - \alpha M_{\text{PCl}_5} + \alpha M_{\text{PCl}_3} + n\alpha M_{\text{Cl}_2})$$

Como se trata de una disociación $M_{\text{PCl}_5} = M_{\text{PCl}_3} + M_{\text{Cl}_2}$

$$\frac{n_0}{V} = \frac{\rho}{M_{\text{PCl}_5}}$$

Combinando expresiones $\frac{\rho}{M_{\text{PCl}_5}} (1+\alpha) = \frac{P}{RT} \Rightarrow \alpha = \frac{P M_{\text{PCl}_5}}{\rho RT} - 1$

Sustituyendo valores numéricos

Masa molar (PCl_5) = 31 + 5 · 35,5 = 208,5 g/mol PCl_5

Densidad del aire a 1 atm y 190 °C, si en condiciones normales es 1,29 g/L

(condiciones normales 10^5 Pa , no es 1 atm desde 1982 <http://goldbook.iupac.org/S05921.html>)

Utilizando la ley de los gases ideales obtenemos relación entre volúmenes para la misma cantidad de gas, que podemos relacionar con densidades para misma masa



$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \Rightarrow \frac{10^5 \cdot V_1}{273} = \frac{1 \cdot V_2}{273+190} \Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{273 \cdot 101325}{10^5 \cdot (273+190)} = 0,597445464$$
$$\frac{m/V_1}{m/V_2} = \frac{\rho_{CN}}{\rho_{190^\circ C}} = 1,67379294$$

La densidad del aire a 190 °C = 1,29/1,67379294=0,770704649 g/L (menor al aumentar la temperatura)

La de la mezcla es 5,1 veces mayor a la del aire a esa temperatura, 3,93059371 g/L

$$\alpha = \frac{P \cdot 208,5}{3,93059371 \cdot 0,082 \cdot (273+190)} - 1 = 1,397182255 P - 1$$

Expresando el resultado final con 3 cifras significativas (datos enunciado con 2 ó 3 cifras significativas)

$$\alpha = 1,40 \cdot P - 1 \quad [P \text{ en atm}]$$

Validaciones:

En la expresión se ve que para P=1,40 atm se tiene $\alpha=1$, y si P=1/1,4=0,71 atm se tiene $\alpha=0$, por lo que fuera de ese rango de presiones no tiene sentido.

Para el valor del enunciado P=1 atm, $\alpha=0,40 = 40\%$ y podemos plantear

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{n_0}{V} \frac{1}{1+\alpha} \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{P}{RT} \frac{1}{1+\alpha} \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$
$$K_c = \frac{1}{0,082 \cdot (273+190)} \frac{1}{1,4} \frac{0,4^2}{(1-0,4^2)} = 0,0035836 \text{ mol/L}$$

$$K_p = K_c (RT)^1 = 0,0035836 \cdot 0,082 \cdot (273+190) = 0,136054 \text{ atm}$$

Al ser las constantes pequeñas es un equilibrio muy desplazado hacia la izquierda

Se puede pensar que según Le Châtelier aumentar la presión se desplaza hacia la izquierda que es donde menor número de moles gaseosos hay, lo que disminuye el grado de disociación y eso parece contradictorio con la expresión, pero aplicar así Châtelier no es correcto: no se trata de alterar un equilibrio, la P en la expresión solicitada es la presión total del equilibrio, y necesariamente deben tener una relación directa, ya que la presión total depende de forma directa del número total de moles y el número total de moles depende de forma directa del grado de disociación.

Los límites en valores de P para la expresión indican en qué rango es válido asumir la densidad dada, densidad que está fijada dentro de la expresión. Si la presión total varía la densidad varía, y el grado de disociación puede compensar hasta cierto punto esa variación de densidad.