

## 1. Problemas relacionados con el temario de ingreso

2. El pentacloruro de fósforo se disocia según la ecuación  $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ . A 250 °C y 1 atm de presión la densidad de  $\text{PCl}_5$  parcialmente disociado es igual a 2,695 g/L. Determine el grado de disociación del pentacloruro de fósforo y la constante de equilibrio  $K_p$  a dicha temperatura. Suponga comportamiento ideal para los gases. Datos  $R=0,082$  atm L/mol K; masas molares  $M(\text{Cl})=35,5$  g/mol  $M(\text{P})=31$  g/mol.

Comentado por leprofe, opositora, Basilea en <http://www.docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4239#p18683>

Comentado por Borja, Sleepylavoisier, Jeda, Jal en <http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4239&p=26990#p26977> donde se cita problema 23 de [http://gurewiki.net/@api/deki/files/1265/=Cap2\\_3.pdf](http://gurewiki.net/@api/deki/files/1265/=Cap2_3.pdf) muy similar pero en el que se indica “La densidad del  $\text{PCl}_5$  sin disociar es igual a 2,695 g/L”

Buscando referencias para intentar decidir qué enunciado es correcto.

Densidades

[https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/phosphorus\\_pentachloride#section=Density](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/phosphorus_pentachloride#section=Density)

<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.23204.html>

Datos termodinámicos

<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C10026138&Units=SI&Mask=1#Thermo-Gas>

Comentado por sleepylavoisier “Tomando los datos termodinámicos del pentacloruro y del tricloruro es fácil calcular  $K_p$  a 298.15 K y con la ecuación de van't Hoff estimar que  $K_p$  a 250°C ronda las 1,3 atm.”, por lo que tras resolver parece que el enunciado original debería indicar “densidad sin disociar”

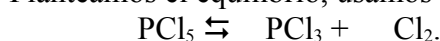
Comentado por Jal: Desde mi punto de vista el enunciado no deja lugar a dudas. Al decir “densidad de  $\text{PCl}_5$  parcialmente disociado” solo puede referirse a la densidad de la mezcla de gases en el equilibrio. Es muy sencillo determinar la densidad de una mezcla de gases, pero no se puede determinar de forma empírica, la densidad de un gas cuando está mezclado con otros gases. Enunciado literal igual está resuelto en problema 22, página 31 de

<https://www.guao.org/sites/default/files/biblioteca/237928222-Equilibrio-Qu%C3%ADmico.pdf> asumiendo densidad de la mezcla.

Comentado por sleepylavoisier: crearía menos confusión expresiones del tipo: “densidad del  $\text{PCl}_5$  inicialmente”, “densidad de la mezcla gaseosa”, “densidad del  $\text{PCl}_5$  sin disociar”, “densidad medida del  $\text{PCl}_5$  parcialmente disociado” (porque nadie nos dice en el enunciado si ese dato ha sido medido empíricamente o bien calculado indirectamente, no nos queda más remedio que suponerlo; y algo así puede generar dudas).

**Hacemos la resolución con un planteamiento inicial general y luego se concreta según el caso:**

Planteamos el equilibrio, usamos moles



Inic  $n_0$  0 0

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

El número de moles totales en equilibrio es  $n_T = n_0(1-\alpha) + 2n_0\alpha = n_0(1+\alpha)$

Utilizando la ley de los gases ideales (tomamos un V genérico, aunque podríamos elegir volumen total 1 L por simplicidad ya que la densidad es una propiedad intensiva, con lo que numéricamente coinciden moles con concentraciones)

$$PV = nRT \Rightarrow \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = \frac{1 \cdot 1}{0,082 \cdot (273 + 250)} = 0,02332 \text{ mol gas/L}$$

$$0,02332 = \frac{n_0}{V} (1 + \alpha) \Rightarrow \frac{n_0}{V} = \frac{0,02332}{1 + \alpha}$$

Usando las masas molares

Masa molar ( $\text{PCl}_5$ ) =  $31 + 5 \cdot 35,5 = 208,5$  g/mol  $\text{PCl}_5$

Masa molar ( $\text{PCl}_3$ ) =  $31 + 3 \cdot 35,5 = 137,5$  g/mol  $\text{PCl}_3$

Masa molar ( $\text{Cl}_2$ ) =  $2 \cdot 35,5 = 71$  g/mol  $\text{Cl}_2$

**Resolución considerando 2,695 g/L es la densidad de la mezcla disociada (no acorde a interpretación "literal" enunciado original Murcia 2006, pero parece la interpretación más razonable)**

$$2,695 = \frac{n_0(1 - \alpha) \cdot 208,5 + n_0 \alpha \cdot 137,5 + n_0 \alpha \cdot 71}{V}$$

$$2,695 = \frac{0,02332}{(1 + \alpha)} (208,5 - 208,5 \alpha + 137,5 \alpha + 71 \alpha)$$

$$115,566 + 115,566 \alpha = 208,5$$

$$\alpha = \frac{208,5 - 115,566}{115,566} = 0,8042$$

$$K_p = K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{P_T \chi_{\text{PCl}_3} P_T \chi_{\text{Cl}_2}}{P_T \chi_{\text{PCl}_5}} = P_T \frac{\frac{\alpha^2}{(1 + \alpha)^2}}{\frac{(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)}} = P_T \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = 1 \cdot \frac{0,8042^2}{1 - 0,8042^2} = 1,831 \text{ atm}$$

Expresando resultados con 3 cifras significativas  $\alpha = 80,4\%$  y  $K_p = 1,83$  atm

**Resolución considerando 2,695 g/L es la densidad solamente de  $\text{PCl}_5$  parcialmente disociado que queda en el equilibrio (acorde a interpretación "literal" enunciado original Murcia 2006,)**

$$2,695 = \frac{n_0(1 - \alpha) \cdot 208,5}{V} \Rightarrow \frac{n_0}{V} = \frac{0,01293}{(1 - \alpha)}$$

$$\frac{0,01293}{(1 - \alpha)} = \frac{0,02332}{1 + \alpha} \Rightarrow 0,01293 - 0,02332 = -\alpha(0,01293 + 0,02332) \Rightarrow \alpha = \frac{0,01039}{0,03625} = 0,287$$

$$K_p = 1 \cdot \frac{0,287^2}{1 - 0,287^2} = 0,0898 \text{ atm}$$

Expresando resultados con 3 cifras significativas  $\alpha = 28,7\%$  y  $K_p = 0,0898$  atm