

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

→ Gases ideales



$$\text{Eq.} \begin{cases} T = 190^\circ\text{C} \\ P = 1 \text{ atm} \end{cases}$$

$$d_{\text{mezcla, eq}} = 5,1 \cdot d_{\text{aire, eq}}$$

¿ α en función de P ?

$$d_{\text{aire, CN}} = 1,29 \text{ g/litro } (0^\circ\text{C} / 1 \text{ atm})$$

$$d = \frac{m}{V} \rightarrow \text{Cambia de unas condiciones a otras}$$

$$\frac{PV}{T} = \text{cte} \xrightarrow{P=\text{cte}} \text{Ley de Charles: } \frac{V}{T} = \text{cte}$$

$$\text{De esta forma: } \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \rightarrow \frac{V_{\text{CN}}}{V_{\text{eq}}} = \frac{T_{\text{CN}}}{T_{\text{eq}}} \rightarrow \frac{V_{\text{CN}}}{V_{\text{eq}}} = \frac{273 \text{ K}}{(190 + 273) \text{ K}} \rightarrow$$

$$\rightarrow \frac{V_{\text{CN}}}{V_{\text{eq}}} = 0,59 \rightarrow V_{\text{CN}} = 0,59 \cdot V_{\text{eq}} \quad [1]$$

$$d_{\text{CN}} = \frac{m}{V_{\text{CN}}} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \rightarrow \frac{d_{\text{CN}}}{d_{\text{eq}}} = \frac{m/V_{\text{CN}}}{m/V_{\text{eq}}} \rightarrow \frac{d_{\text{CN}}}{d_{\text{eq}}} = \frac{V_{\text{eq}}}{V_{\text{CN}}} \rightarrow \frac{d_{\text{CN}}}{d_{\text{eq}}} = \frac{V_{\text{eq}}}{0,59 \cdot V_{\text{eq}}} = 1,69 \rightarrow$$

$$d_{\text{eq}} = \frac{m}{V_{\text{eq}}} \quad \rightarrow \quad d_{\text{eq}} = \frac{d_{\text{CN}}}{1,69} = \frac{1,29 \text{ g/l}}{1,69} \rightarrow d_{\text{aire, eq}} = 0,76 \text{ g/l}$$

$$\text{Por tanto: } d_{\text{mezcla, eq}} = 5,1 \cdot d_{\text{aire, eq}} \rightarrow d_{\text{mezcla, eq}} = 5,1 \cdot 0,76 = 3,88 \text{ g/l}$$



$$\underline{n_{\text{C}}}$$

n_0	—	—
-------	---	---

$$\underline{n_{\text{T}}}$$

$-x$	x	x
------	-----	-----

$$\underline{n_{\text{eq}}}$$

$n_0 - x$	x	x
-----------	-----	-----

$n_0 - n_0x$	n_0x	n_0x
--------------	--------	--------

$$\alpha = \frac{x}{n_0} \rightarrow x = n_0 \alpha$$

$$n_{\text{T}} = n_0 - n_0x + n_0x + n_0x \rightarrow n_{\text{T}} = n_0 + n_0x \quad [2]$$

Para el equilibrio: $\rightarrow n_0(1+\alpha)$

$$pV = nRT \xrightarrow{[2]} p \cdot V = (n_0 + n_0\alpha) \cdot R \cdot T$$

Tener en cuenta que $d_{mezcla,eq} = d_{inicio}$ [Conservación de la masa]: $\left(PM_{Pcl_5} = \frac{m}{n_0} \right)$

$$p = \frac{m(1+\alpha) \cdot R \cdot T}{V \cdot PM_{Pcl_5}} \rightarrow p = \frac{d_{mezcla} \cdot (1+\alpha) \cdot R \cdot T}{PM_{Pcl_5}}$$

densidad mezcla equilibrio

$$p = \frac{3'88 \cdot (1+\alpha) \cdot 0'082 \cdot (140+273)}{35'5 \cdot 5 + 31} \rightarrow p = 0'71(1+\alpha) \rightarrow \alpha = \frac{p}{0'71} - 1 \rightarrow$$

$$\rightarrow \alpha = 1'41p - 1$$

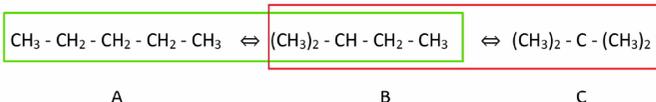


$$PM_{mezcla_{equilibrio}} = \%Pcl_5 \cdot PM_{Pcl_5} + \%Pcl_3 \cdot PM_{Pcl_3} + \%Cl_2 \cdot PM_{Cl_2}$$

$$PM_{inicio} = PM_{Pcl_5}$$

$$d = \frac{m}{V}$$

2. A 600 K el pentano normal se isomeriza, en presencia de un catalizador adecuado, según las reacciones:



Las energías libres de formación a 600 K son 33,79 (A), 32,66 (B) y 35,08 (C) kcal/mol. Calcular la composición del equilibrio molar de la mezcla al establecerse el equilibrio completo. Supóngase comportamiento ideal.

↪ Fracción molar

$$\Delta G_R = \sum G_{\text{formación, productos}} - \sum G_{\text{formación, reactivos}}$$

$$\Delta G_{\text{eq}} = -RT \ln K_p$$



$$K_{p1} \quad \Delta G_1 = \sum G_{f, \text{prod}} - \sum G_{f, \text{react}} = 32,66 - 33,79 = -1,13 \text{ kcal/mol} = -4,72 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_1 = -RT \ln K_{p1} \rightarrow -4,72 \cdot 10^3 = -8,314 \cdot 600 \cdot \ln K_{p1} \rightarrow K_{p1} = 2,58$$

$$K_{p2} \quad \Delta G_2 = \overset{\text{kcal}}{\uparrow} 35,08 - \overset{\text{kcal}}{\uparrow} 32,66 = 2,42 \text{ kcal/mol} = 10,12 \text{ kJ/mol}$$

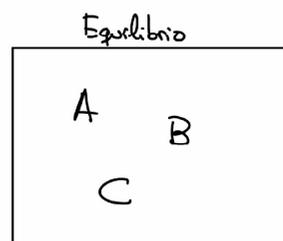
$$10,12 \cdot 10^3 = -8,314 \cdot 600 \cdot \ln K_{p2} \rightarrow K_{p2} = 0,13$$

$$K_{p1} = \frac{P_B}{P_A} = \frac{\frac{n_B RT}{V}}{\frac{n_A RT}{V}} \rightarrow K_{p1} = \frac{n_B}{n_A}$$

$$2,58 = \frac{n_B}{n_A} \quad [1]$$

$$K_{p2} = \frac{n_C}{n_B}$$

$$0,13 = \frac{n_C}{n_B} \quad [2]$$



$$X_A = \frac{n_A}{n_T} = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C} \stackrel{[1]}{=} \frac{n_A}{n_A + 2,58 n_A} \stackrel{[2]}{=} \frac{n_A}{n_A + 2,58 n_A + 0,13 n_B} \stackrel{[1]}{=} \frac{n_A}{n_A + 2,58 n_A + 0,13 \cdot (2,58 n_A)} =$$

$$= \frac{n_A}{n_A (1 + 2,58 + 0,13 \cdot 2,58)} = 0,26$$

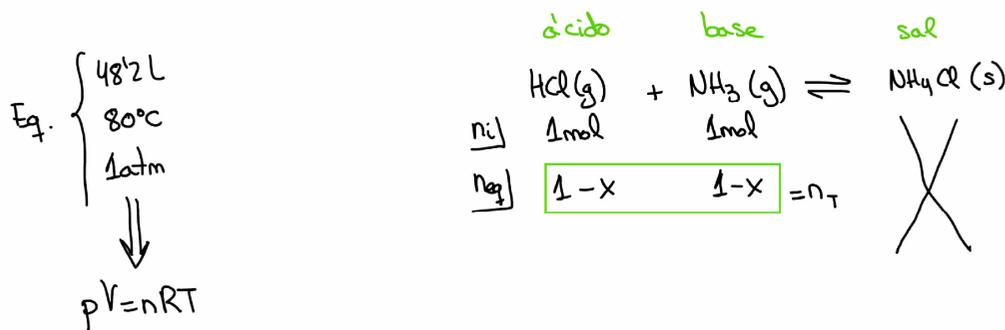
$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_C} \stackrel{[1]}{=} \frac{n_B}{n_A + n_B + n_C} \stackrel{[2]}{=} 0,66$$

$$X_C = 1 - X_A - X_B = 0,08$$

3. En un recipiente de 48,2 L a 80 °C de temperatura y 1 atm de presión, el amoníaco gaseoso reacciona parcialmente con el ácido clorhídrico, también en forma gaseosa. Si partimos de 1 mol de cada uno de los reactivos, calcula:

a) El valor de K_p y K_c a esa temperatura.

b) ¿Cuál será el grado de disociación? ¿Cómo se modifica éste si añadimos un gas inerte manteniendo el volumen constante?



$$1 \text{ atm} \cdot 48,2 \text{ L} = n_T \cdot 0,082 \cdot (80 + 273) \rightarrow n_T = 1,67 \text{ moles de gases totales en el equilibrio}$$

$$n_T = 1-x + 1-x \rightarrow n_T = 2-2x = 1,67 \rightarrow x = 0,17 \text{ moles}$$

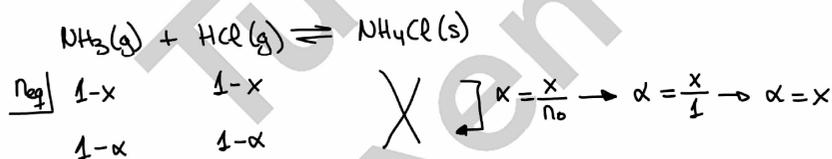
$$K_c = \frac{1}{[\text{HCl}][\text{NH}_3]} = \frac{1}{\frac{1-x}{48,2} \cdot \frac{1-x}{48,2}} = \frac{1}{\frac{1-0,17}{48,2} \cdot \frac{1-0,17}{48,2}} = 3372,39$$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = 3372,39 \cdot (0,082 \cdot (80 + 273))^{0-2} = 4,03$$

$$[\]_{\text{TOTAL}} = \frac{n_{\text{HCl}} + n_{\text{NH}_3}}{V_{\text{TOTAL}}}$$

b) ¿Cuál será el grado de disociación? ¿Cómo se modifica éste si añadimos un gas inerte manteniendo el volumen constante?

$$\alpha = \frac{x}{n_0} = \frac{0,17}{1} = 0,17 = 17\%$$



$$[\]_{\text{eq}} = \frac{1-x}{V}$$

$$K_c = \frac{1}{[\text{NH}_3][\text{HCl}]} \rightarrow K_c = \frac{1}{\frac{1-x}{V} \cdot \frac{1-x}{V}}$$

$\left. \begin{array}{l} - V \text{ no varía} \\ - K_c \text{ no varía} \end{array} \right\} \Rightarrow \alpha \text{ no cambia}$



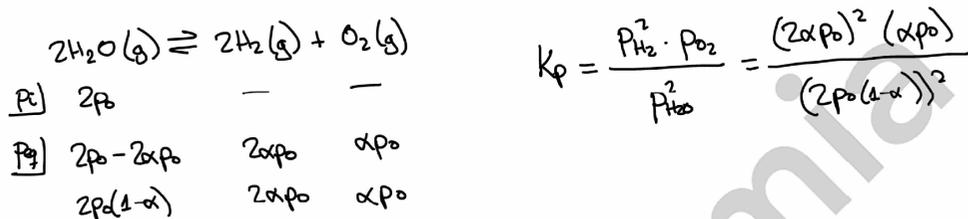
4. El porcentaje de disociación del agua a 1500 K es $1,97 \cdot 10^{-2} \%$ y a 1000 K es $3 \cdot 10^{-5} \%$. Calcular la variación de entalpía correspondiente a la reacción:



en el intervalo de temperaturas indicado, suponiendo que la presión de equilibrio es de 1 atmósfera.

$$\text{Van't Hoff: } \ln \frac{K_p(T_1)}{K_p(T_2)} = \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$$\text{Por tanto: } \ln \frac{K_{p1500\text{K}}}{K_{p1000\text{K}}} = \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{1000} - \frac{1}{1500} \right]$$



$$K_{p1500\text{K}} = \frac{(2 \cdot 1,97 \cdot 10^{-4} \cdot p)^2 \cdot (1,97 \cdot 10^{-4} \cdot p)}{(2p(1 - 1,97 \cdot 10^{-4}))^2} = 7,72 \cdot 10^{-12} p$$

$$K_{p1000\text{K}} = \frac{(2 \cdot 3 \cdot 10^{-7} p)^2 \cdot (3 \cdot 10^{-7} p)}{(2p(1 - 3 \cdot 10^{-7}))^2} = 2,70 \cdot 10^{-20} p$$

Sustituyo en Van't Hoff

$$\ln \frac{7,72 \cdot 10^{-12} p}{2,70 \cdot 10^{-20} p} = \frac{\Delta H}{8,314} \left[\frac{1}{1000} - \frac{1}{1500} \right] \rightarrow \Delta H = 485.651,75 \text{ J} \quad \text{Disociación del H}_2\text{O}$$

La ΔH de la formación del H_2O : $\Delta H = -485.651,75 \text{ J}$