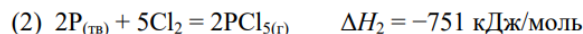
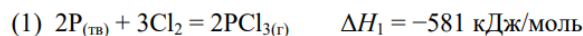


### Задача 10-5

#### Хлориды фосфора

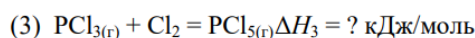
Известно, что фосфор в реакции с хлором способен образовывать два хлорида, которые являются газообразными при температуре реакции. Известны энтальпии этих процессов:



При этом соотношение между количествами образующихся хлоридов определяется не только давлением хлора в системе, но и температурой.

1. Как меняется мольное соотношение  $PCl_3/PCl_5$  при увеличении температуры при постоянном давлении хлора? Ответ объясните.

Если после реакции не конденсировать хлориды фосфора, а поддерживать высокую температуру, между газообразными хлоридами установится равновесие в соответствии с реакцией:



2. Вычислите энтальпию реакции 3.

Известно, что энергии связи P–Cl в двух хлоридах неравноценны: в  $PCl_3$  энергия связи на 23.53 % выше, чем в  $PCl_5$ . Известно также, что энергия связи в молекуле хлора составляет 236 кДж/моль.

3. Изобразите структурные формулы  $PCl_3$  и  $PCl_5$ , обозначив геометрию каждой молекулы и указав тип гибридизации центрального атома.

4. Установите энергии связи P–Cl в  $PCl_3$  и  $PCl_5$ .

Если смесь газообразных хлоридов, выдержанную при 200 °С при парциальном давлении хлора 0.1 бар, быстро охладить до комнатной температуры, то в полученной смеси хлоридов массовая доля хлора окажется равной 81.54 %.

5. Установите содержание хлоридов в полученной смеси (в мольн. %) и вычислите значение константы равновесия<sup>а</sup> реакции (3) при 200 °С.

Важной термодинамической характеристикой любого процесса является изменение энтропии,  $\Delta S$ . В ряде случаев именно эта величина определяет положение химического равновесия в системе.

6. Какие знаки имеют величины изменения энтропии  $\Delta S_1$ ,  $\Delta S_2$  и  $\Delta S_3$  для реакций (1) – (3)? Ответ объясните.

7. Используя полученные ранее данные, вычислите изменение энтропии  $\Delta S_3$  при 200 °С.

#### **Необходимые формулы:**

Изменение энергии Гиббса процесса:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

Взаимосвязь энергии Гиббса с константой равновесия:  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ .

<sup>а</sup> Константа равновесия выражается через парциальные давления реагентов и продуктов в барах (1 бар = 10<sup>5</sup> Па).

*Указание: во всех вопросах, требующих численного ответа, обязательно приведите расчёты. Ответ без расчётов оценивается в 0 баллов.*

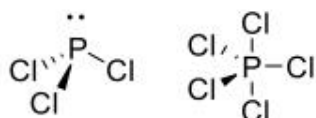
### Решение задачи 10-5 (автор: Болматенков Д. Н.)

1. Реакция образования  $\text{PCl}_5$  является более экзотермичной, что обуславливает более резкое падение её константы равновесия с температурой. По этой причине соотношение  $\text{PCl}_3/\text{PCl}_5$  будет расти с температурой.

Также для ответа можно проанализировать реакцию (3), которая является экзотермической и равновесие в которой смещается в сторону  $\text{PCl}_3$  при повышении температуры.

2. Для получения энтальпии реакции (3) достаточно скомбинировать энтальпии реакций 1 и 2 следующим образом:  $\Delta H_3 = 0.5\Delta H_2 - 0.5\Delta H_1 = -85.0$  кДж/моль.

3. Молекула  $\text{PCl}_3$  имеет форму тригональной пирамиды, атом фосфора находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Форма молекулы  $\text{PCl}_5$  – тригональная бипирамида с  $sp^3d$ -гибридизацией атома фосфора:



4. Выразим энтальпию реакции (3) через соответствующие энергии связи, обозначив энергию связи  $\text{P}-\text{Cl}$  в  $\text{PCl}_5$  за  $x$ , а в  $\text{PCl}_3$  – за  $y$ :

$$\Delta H_3 = E_{\text{Cl-Cl}} + 3y - 5x = -85.0$$

С другой стороны, известно соотношение между энергиями связей в двух хлоридах:  $y = 1.2353x$ . С учётом последнего получаем уравнение:

$$\Delta H_3 = E_{\text{Cl-Cl}} + 3.706x - 5x = -85.0$$

$$-1.295x = -85.5 - 236 = -321.0$$

Откуда  $x = 247.9$  кДж/моль,  $y = 306.2$  кДж/моль.

5. Обозначим за  $z$  мольную долю  $\text{PCl}_3$  в смеси. Тогда  $\text{PCl}_5$  будет  $(1 - z)$ . Если рассмотреть один моль смеси, то масса хлора, обусловленная присутствием  $\text{PCl}_3$ , будет равна  $35.5 \cdot 3z$ , а масса хлора, обусловленная присутствием  $\text{PCl}_5$  –  $35.5 \cdot 5 \cdot (1 - z)$ . Масса смеси будет равна:

$$m = (31 + 35.5 \cdot 3) \cdot z + (31 + 35.5 \cdot 5) \cdot (1 - z) = 137.5z + 208.5 - 208.5z = 208.5 - 71z.$$

Выразим массовую долю хлора в смеси:

$$\omega(\text{Cl}) = [35.5 \cdot 3z + 35.5 \cdot 5 \cdot (1 - z)] / (208.5 - 71z) = (177.5 - 71z) / (208.5 - 71z) = 0.8154$$

Решение данного уравнения даёт  $z = 0.571$ .

Тогда смесь содержит 57.1 мольн. %  $\text{PCl}_3$  и 42.9 мольн. %  $\text{PCl}_5$ .

Константу равновесия реакции 3 можно выразить через парциальные давления реагентов и продуктов:

$$K_p = \frac{p(\text{PCl}_5)}{p(\text{PCl}_3) \cdot p(\text{Cl}_2)}.$$

При этом парциальное давление хлора известно, а отношение парциальных давлений хлоридов фосфора можно заменить отношением их мольных долей:

$$K_p = 42.9 / (57.1 \cdot 0.1) = 7.5$$

6. Поскольку стандартные энтропии соединений в конденсированной фазы обычно заметно меньше стандартных энтропий газов, знак изменения энтропии для реакции с участием газообразных реагентов и/или продуктов может быть определён путём сопоставления коэффициентов перед газообразными реагентами и продуктами. В реакции 1 в левой части перед газообразным хлором стоит коэффициент 3; перед газообразным продуктом в правой части стоит коэффициент 2. Общее число молей газов в результате реакции уменьшается, что соответствует уменьшению энтропии. Таким образом,  $\Delta S_1 < 0$ . То же справедливо и для реакций 2 и 3, которые характеризуются уменьшением энтропии.

7. Комбинируя имеющиеся в приложении формулы, а также ранее полученные величины  $K_p$  и  $\Delta H_3$ , выразим величину  $\Delta S_3$ .

$$\Delta S_3 = \frac{\Delta H_3 + RT \ln K_p}{T}$$



Для расчёта необходимо выразить  $T$  в кельвинах, а  $\Delta H_3$  – в Дж/моль:

$$\Delta S_3 = \frac{-85000 + 8.314 \cdot 473 \cdot \ln 7.5}{473} = -163 \text{ Дж/моль/К.}$$

**Система оценивания:**

|   |   |                  |
|---|---|------------------|
| 1 | Ответ с объяснением<br><i>Ответ без объяснения - 0 баллов</i>   | <b>2 балла</b>   |
| 2 | Энтальпия реакции 3   | <b>1.5 балла</b> |
| 3 | Структуры веществ по 1 баллу<br>Типы гибридизации по 0.5 балла  | <b>3 балла</b>   |
| 4 | Энергии связи по 2 балла  | <b>4 балла</b>   |
| 5 | Содержание компонентов – 2 балла<br>Константа равновесия – 3 балла<br><i>Из них 1 балл за выражение, 2 балла за значение.</i> | <b>5 баллов</b>  |
| 6 | Знаки $\Delta S$ реакций 1–3<br>С объяснением по 0.5 балла<br><i>Без объяснения - 0 баллов</i>                                | <b>1.5 балла</b> |
| 7 | Величина $\Delta S_3$ с указанием размерности 3 балла<br>без указания размерности 1 балл                                      | <b>3 балла</b>   |
|   | <b>Итого 20 баллов</b>  |                  |