



	$\text{PCl}_5(\text{g})$	$\text{PCl}_3(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
$\Delta H_f^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-374,9	-287,0	
$S^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	364,6	311,8	223,1

- a) Waarom is de entropie van  $\text{PCl}_3 < \text{PCl}_5$  ?
- b) Deze drie gassen worden gemengd bij  $25^\circ\text{C}$ . De partiële drukken bedragen initiëel voor  $\text{PCl}_5 = 0,25$  bar, voor  $\text{PCl}_3 = 2 \cdot 10^{-3}$  bar en voor  $\text{Cl}_2 = 0,50$  bar. In welke richting verloopt de reactie om tot evenwicht te komen?
- c) Indien de reactie naar rechts zou verlopen, wat weet je dan over het teken van  $\Delta_r H$ ?

### Oplossing

**a)**

De entropie van  $\text{PCl}_5$  is groter dan die van  $\text{PCl}_3$  omdat de molecule complexer is (meer bindingen, meer vibratiemogelijkheden).

**b)**

Om deze vraag te beantwoorden moeten we  $K_p$  berekenen.

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \left( \Delta_f H^\circ_{\text{PCl}_3(\text{g})} + \Delta_f H^\circ_{\text{Cl}_2(\text{g})} \right) - \left( \Delta_f H^\circ_{\text{PCl}_5(\text{g})} \right) \\ &= \left( -287,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - \left( -374,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \\ &= +87,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= \left( S^\circ_{\text{PCl}_3(\text{g})} + S^\circ_{\text{Cl}_2(\text{g})} \right) - \left( S^\circ_{\text{PCl}_5(\text{g})} \right) \\ &= \left( 311,8 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} + 223,1 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) - \left( 364,6 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) \\ &= +170,3 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ \\ &= 87,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 298\text{K} \times 170,3 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \\ &= 87900 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - 50749 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \\ &= 37151 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \\ &= 37,151 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\log K_p &= -\frac{\Delta_r G^\circ}{2,303RT} \\ &= -\frac{37151 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{2,303 \times 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}} \times 298\text{K}} \\ &= -6,51\end{aligned}$$

$$K_p = 3,1 \cdot 10^{-7}$$

Om na te gaan in welke richting de reactie verloopt om tot evenwicht te komen, vergelijken we  $Q$  met

$$\begin{aligned}K_p & \\ Q &= \frac{P_{\text{PCl}_3(\text{g})} \times P_{\text{Cl}_2(\text{g})}}{P_{\text{PCl}_5(\text{g})}} \\ &= \frac{2 \cdot 10^{-3} \times 0,50}{0,25} \\ &= 4 \cdot 10^{-3}\end{aligned}$$

We stellen vast dat  $Q$  groter is dan  $K_p$ . De reactie verloopt **naar links**, zodat  $Q$  daalt om uiteindelijk, bij evenwicht, gelijk te worden aan  $K_p$ .

**c)**

Als de reactie naar rechts verloopt, betekent dit dat  $K$  groter is dan 1 en dus dat  $\log K > 0$ . Dit is het geval als  $\Delta_r G < 0$ , dus als  $\Delta_r H - T \cdot \Delta_r S < 0$  of als  $\Delta_r H < T \cdot \Delta_r S$ . Vermits  $\Delta_r S > 0$  is dit het geval als  $\Delta_r H < 0$ .