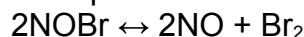




2.- 1,1 g de NOBr se colocan en un matraz de 1 litro, evacuado a  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El matraz se calienta a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a cuya temperatura los productos son gaseosos y ejercen una presión de 0,3 atm. Al seguir calentando hasta  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la presión total del equilibrio asciende a 0,35 atm. En ambas temperaturas existe el equilibrio



Calcular  $K_p$  para la reacción a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $\Delta H^{\circ}$

Datos: masa atómica del Br=80; masa atómica del N=14; masa atómica del O=16

Según IUPAC el símbolo para equilibrio es  $\rightleftharpoons$  y para reacción en ambos sentidos  $\rightleftarrows$ , el símbolo  $\leftrightarrow$  es para resonancia.

Referencias:

Principios de química; Richard E. Dickerson

<https://books.google.es/books?id=vVt6frGy9mgC&pg=PA159> problema 8, para la reacción inversa a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  indica  $K_p=116\text{ atm}^{-1}$  y que es exotérmica.

Resolución de problemas de química general; Christopher J. Willis

<https://books.google.es/books?id=Llsd3VW7srYC&pg=PA336> problema 12 a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , resolución en página 339

Se puede dudar sobre el estado a cada temperatura del NOBr que no se indica explícitamente; según enunciado parece claro que a  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$  no es gas, pero a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  podemos asumir que también es gas. La realidad es que a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  es líquido, y a  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  es gas: según

[https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrosyl\\_bromide](https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrosyl_bromide) la temperatura de ebullición son  $14,5\text{ }^{\circ}\text{C}$

Para resolverlo con los datos reales necesitaríamos la entalpía de vaporización, que no es dato, y habría que plantear equilibrios distintos a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  y a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; **lo hacemos asumiendo que todas las especies son gaseosas y se plantea un equilibrio común a ambas situaciones.**

Expresamos resultados finales con 2 cifras significativas

Masa molar (NOBr)=14+16+80=110 g/mol NOBr

Tenemos  $1,1/110=0,01$  mol NOBr

Equilibrio general con todas las especies gaseosas, lo planteamos con moles



Inic            0,01            0            0

Eq            0,01-2x            2x            x

Número de moles totales gaseosos,  $n_T=0,01-2x+2x+x=0,01+x$

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{Br}_2}}{P_{\text{NOBr}}^2} = \frac{P_T^3 \cdot \chi_{\text{NO}}^2 \chi_{\text{Br}_2}}{P_T^2 \cdot \chi_{\text{NOBr}}^2} = \frac{P_T}{(0,01+x)} \frac{(2x)^2 x}{(0,01-2x)^2}$$

**T=273 K**

$$n_T = \frac{PV}{RT} = \frac{0,3 \cdot 1}{0,082 \cdot 273} = 0,0134 \text{ mol gas} \Rightarrow x = 0,0034 \text{ mol gas}$$

$$K_p = \frac{0,33}{(0,01+0,0034)} \cdot \frac{4 \cdot 0,0034^3}{(0,01-2 \cdot 0,0034)^2} = 0,34 \text{ atm}$$

**T=298 K**

$$n_T = \frac{PV}{RT} = \frac{0,35 \cdot 1}{0,082 \cdot (273+25)} = 0,0143 \text{ mol gas} \Rightarrow x = 0,0043 \text{ mol gas}$$



$$K_p = \frac{0,35}{(0,01+0,0043)} \cdot \frac{4 \cdot 0,0043^3}{(0,01-2 \cdot 0,0043)^2} = 4,0 \text{ atm}$$

Para calcular la variación de entalpía usamos Van't Hoff (usamos  $R=8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ , no es dato)

$$\ln\left(\frac{K_{p1}}{K_{p2}}\right) = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \Rightarrow \Delta H^\circ = \frac{-\ln\left(\frac{0,34}{4,0}\right) \cdot 8,31}{\frac{1}{273} - \frac{1}{298}} = 67 \text{ kJ/mol}$$

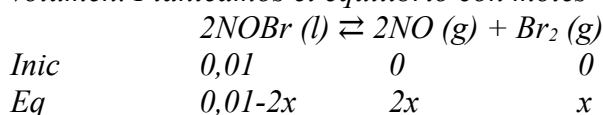
*La reacción es endotérmica: consistente con que al aumentar la temperatura aumente la disociación, y con la referencia que indica que es exotérmica la reacción inversa.*

*En cuanto a valor, mirando en "Chemistry the central science"; Brown, LeMay, Bursten*

$$\Delta H^\circ_r(\text{NOBr}) = 2 \Delta H^\circ(\text{NO}) - \Delta H^\circ(\text{Br}_2) = 2 \cdot 90,37 = 180,74 \text{ kJ/mol}$$

*Los valores obtenidos para  $K_p$  a  $25^\circ\text{C}$  y para la variación de entalpía distan mucho de los reales, pero en principio se atribuye al planteamiento del problema y sus datos.*

*Planteamiento del equilibrio a  $0^\circ\text{C}$  considerando que NOBr es líquido, asumimos despreciable su volumen. Planteamos el equilibrio con moles*



*Número de moles totales gaseosos,  $n_T=3x$*

*Usando la ecuación de los gases ideales (usamos  $R=0,082 \text{ atm}\cdot\text{L/mol}\cdot\text{K}$ , que no es dato)*

$$n_T = \frac{PV}{RT} = \frac{0,3 \cdot 1}{0,082 \cdot 273} = 0,0134 \text{ mol gas} \Rightarrow x = 0,00447 \text{ mol gas}$$

*Asumimos actividad 1 para los líquidos y actividad de los gases igual a su presión parcial*

$$K_p = P_{\text{NO}}^2 P_{\text{Br}_2} = P_T^3 \cdot \chi_{\text{NO}}^2 \chi_{\text{Br}_2} = P_T^3 \frac{(2x)^2 x}{(3x)^3} = P_T^3 \cdot \frac{4}{27} = 0,3^3 \cdot \frac{4}{27} = 0,013 \text{ atm}^3$$