



ITESO, Universidad
Jesuita de Guadalajara

PROYECTO MODULO II

“Constante de equilibrio de un gas ideal

Tetróxido de dinitrógeno - Dióxido de nitrógeno”

Jose Roberto Vaca Alvarado
Ingeniería civil

Carlos Barboza Ochoa
Ingeniería en nanotecnología

Simulación Matemática

Gabriel Alejandro Morales Ruiz

25 de abril del 2022

OBJETIVOS

- Crear un modelo que prediga calcule las constantes de equilibrio de la reacción señalada a diferentes temperaturas.
 - Obtener la entalpia de formación estándar de la reacción señalada a diferentes temperaturas.

MODELO QUE REPRESENTA EL PROBLEMA

La constante de equilibrio de gas ideal [k_p°] es una función solo de la temperatura por lo que en este proyecto se va a calcular haciendo uso de esta dependencia a partir de la ecuación de Van't Hoff y apoyándose de tablas termodinámicas.

A partir de la ecuación de Gibbs-Helmholtz se tiene

$$\ln \frac{k_p^\circ(T_2)}{k_p^\circ(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ(T)}{RT^2} dT \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde R es la constante de los gases [J/mol K], ΔH° es la entalpia de formación estándar de la reacción [J/mol], T_1 la temperatura estándar para los gases (298K) y T_2 la temperatura a la que se desea conocer la constante de reacción.

Despejando $k_p^\circ(T_2)$ para la Ecuación 1 sabiendo te $T_1=298$ K obtenemos

$$k_p^\circ(T_2) = k_p^\circ(298) e^{\int_{298}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ(T)}{RT^2} dT} \quad \text{Ecuación (2)}$$

Para evaluar la integral es necesario conocer ΔH° en función de T y se puede calcular por integración de ΔC_p° (cambio de capacidad calorífica normal) como se muestra en la Ecuación 2

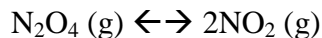
$$\Delta H^\circ(T_2) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^\circ dT + \Delta H^\circ(T_1) \quad \text{Ecuación (3)}$$

Para la obtención de $k_p^\circ(T_1)$ se hará uso de la siguiente ecuación

$$\Delta G^\circ(T_1) = -RT \ln k_p^\circ(T_1) \quad \text{Ecuación (4)}$$

Donde ΔG° es la energía libre de gibbs en condiciones estándar [J/mol].

Durante este proyecto se trabajara con la siguiente reacción

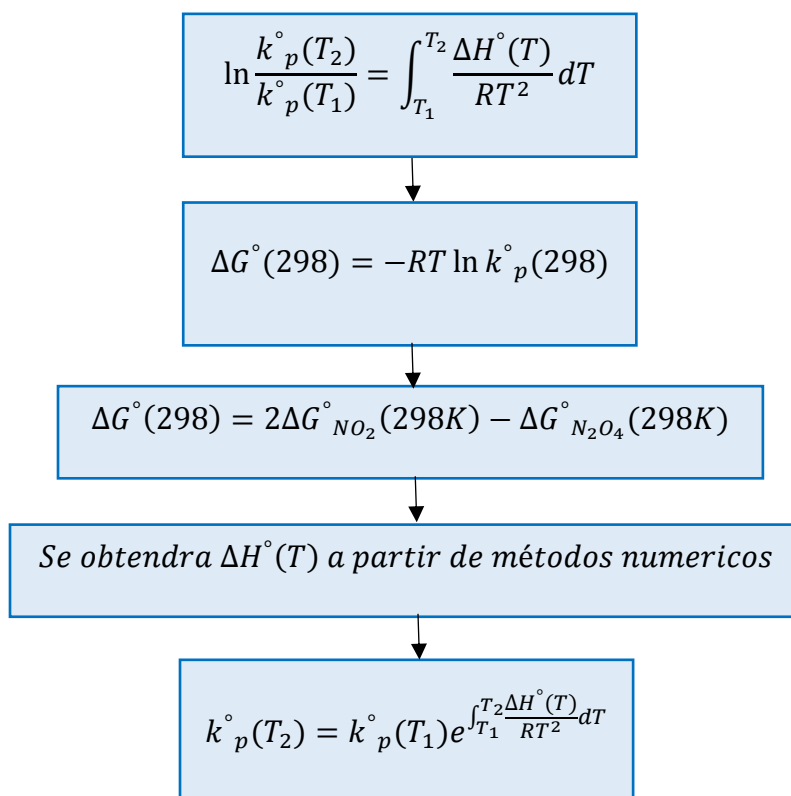


Por lo que será necesario conocer los siguientes datos

- $k_p^\circ(298 \text{ K})$
 - $\Delta G^\circ(298 \text{ K})$
 - $\Delta G^\circ_{\text{NO}_2}(298 \text{ K})$
 - $\Delta G^\circ_{\text{N}_2\text{O}_4}(298 \text{ K})$

Es posible conseguir todos estos valores consultando tablas termodinámicas, en nuestro caso utilizaremos las que se encuentran al final del I.N. Levine. (6ª ed.).

DIAGRAMAS DE FLUJO



SOLUCIÓN DEL PROBLEMA

Obtención de $k_p^\circ(298)$

A partir de tablas termodinámicas encontramos que el valor para las energías de Gibbs de los compuestos en la reacción son las siguientes

$$\Delta G^\circ_{NO_2}(298K) = 51.31 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{N_2O_4}(298K) = 97.89 \text{ kJ/mol}$$

Obteniendo la energía de Gibbs de formación

$$\Delta G^\circ(298) = 2\Delta G^\circ_{NO_2}(298K) - \Delta G^\circ_{N_2O_4}(298K)$$

$$\Delta G^\circ(298) = 2(51.31 \text{ kJ/mol}) - 97.89 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^{\circ}(298) = 4.73 \text{ kJ/mol}$$

Ya con el valor de $\Delta G^{\circ}(298)$ podemos obtener la constante de equilibrio de la reacción a 298K. Despejando $k_p^{\circ}(298)$ de la Ecuación 4

$$\Delta G^{\circ}(298) = -RT \ln k_p^{\circ}(298)$$

$$k_p^{\circ}(298) = e^{-\frac{\Delta G^{\circ}(298)}{RT}}$$

$$k_p^{\circ}(298) = e^{-\frac{4.73 \text{ kJ/mol}}{(8.314 \text{ J/mol K})(298 \text{ K})}}$$

$$\boxed{k_p^{\circ}(298) = 0.148}$$

Sustituyendo el valor anterior en la Ecuación 2 obtenemos

$$k_p^{\circ}(T_2) = 0.148 e^{\int_{298}^{T_2} \frac{\Delta H^{\circ}(T)}{RT^2} dT}$$

Obtención de $\Delta H^{\circ}(298)$

A partir de tablas termodinámicas encontramos que el valor para las energías de entalpías de formación de los compuestos en la reacción son las siguientes

$$\Delta H^{\circ}_{NO_2}(298 \text{ K}) = 33.18 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_{N_2O_4}(298 \text{ K}) = 9.16 \text{ kJ/mol}$$

Obteniendo la entalpia de formación a 298K

$$\Delta H^{\circ}(298) = 2\Delta H^{\circ}_{NO_2}(298 \text{ K}) - \Delta H^{\circ}_{N_2O_4}(298 \text{ K})$$

$$\Delta H^{\circ}(298) = 2(33.18 \text{ kJ/mol}) - 9.16 \text{ kJ/mol}$$

$$\boxed{\Delta H^{\circ}(298) = 57.20 \text{ kJ/mol}}$$

Sustituyendo el valor anterior en la Ecuación 3 obtenemos

$$\Delta H^{\circ}(T_2) = \int_{298}^{T_2} \Delta C_p^{\circ} dT + 57,200$$

Obtención de ΔC_p°

La capacidad calorífica molar en estado normal de una sustancia C_p° [J/mol K] depende solo de la temperatura y por lo común se expresa mediante una serie de potencias, en este proyecto lo expresaremos de acuerdo al propuesto por *E. Poling et al* en su libro *THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS* donde lo expresan como

$$f(x)_1 = \frac{C_p^\circ}{R} = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad \text{Ecuación (5)}$$

En donde los coeficientes A-E se encuentran en la *Tabla 1*

Tabla 1. Capacidades caloríficas en fase gaseosa de acuerdo a THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS.

	NO_2	N_2O_4
<i>Rango [K]</i>	50-1000	
<i>A</i>	3.374	
<i>B</i>	27.257×10^{-3}	
<i>C</i>	-1.917×10^{-5}	
<i>D</i>	-0.616×10^{-8}	
<i>E</i>	0.859×10^{-11}	

De acuerdo a la reacción a trabajar sabemos que el ΔC_p° está dado por

$$\Delta C_p^\circ = 2C_{P.m,NO_2}^\circ - C_{P.m,N_2O_4}^\circ \quad \text{Ecuación (6)}$$

La obtención de cada uno de los C_p° mostrados anteriormente haremos uso de los datos mostrados en la *Tabla 1* y de la *Ecuación 5*.

Haciendo uso de la *Ecuación 5* se obtienen los siguientes C_p° para un rango de 50-1000K.

$$C_{P.m,NO_2}^\circ = R(3.374 + 27.257 \times 10^{-3}T - 1.917 \times 10^{-5}T^2 - 0.616 \times 10^{-8}T^3 + 0.859 \times 10^{-11}T^4)$$

$$C_{P.m,N_2O_4}^\circ = C_{P.m,NO_2}^\circ$$

Sustituyendo en la *Ecuación 6* sabiendo que, en este caso, $C_{P.m,NO_2}^\circ = C_{P.m,N_2O_4}^\circ$

$$\Delta C_p^\circ = 2C_{P.m,NO_2}^\circ - C_{P.m,N_2O_4}^\circ$$

$$\Delta C_p^\circ = C_{P,m,N_2O_4}^\circ = C_{P,m,NO_2}^\circ$$

$$\Delta C_p^\circ = 8.3145(3.374 + 27.257 \times 10^{-3}T - 1.917 \times 10^{-5}T^2 - 0.616 \times 10^{-8}T^3 + 0.859 \times 10^{-11}T^4) \quad \text{Ecuación (7)}$$

La resolución de dichos métodos se hará utilizando *Anaconda Jupyter notebook*.

VISUALIZACIÓN DE LA SOLUCIÓN DEL PROBLEMA

Primeramente se obtendrán las entalpías de reacción en un rango de 300-1,000°C con un paso de 1°C.

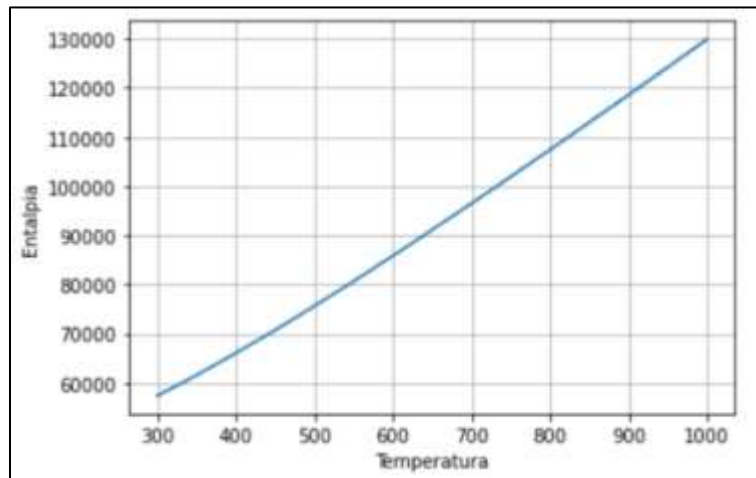


Figura 1. Valores de las entalpías en un rango de 300-1,000°C.

Ya con el valor de las entalpías solo resta evaluar la *Ecuación 2* para obtener los valores de $K^{\circ}p$.

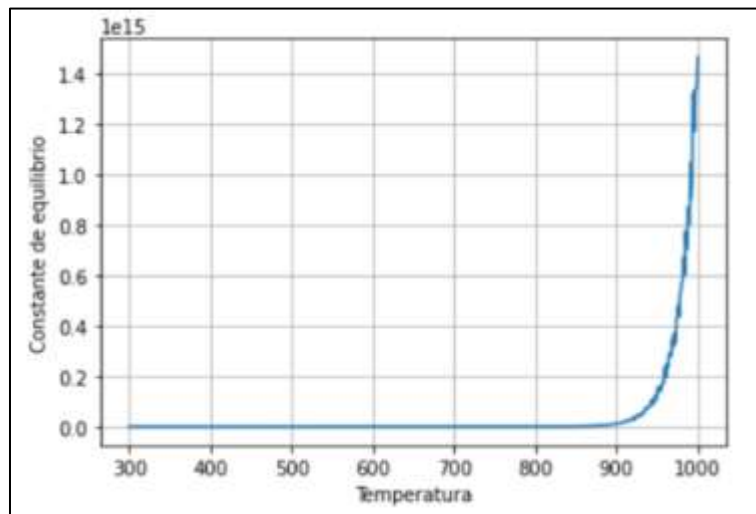


Figura 2. Valores de las $K^{\circ}p$ en un rango de 300-1,000°C.

Para comprobar que el valor anterior sea correcto se hará uso del software *WolframAlpha* para verificar el resultado de dicha operación a una temperatura de 600°C, este se muestra a continuación.

```
In [12]: tabla["Constantes de equilibrio"][600]
Out[12]: 5743138.514093164
```

Figura 3. Valor de la *Ecuación 1* de acuerdo al modelo.



Figura 4. Valor de la *Ecuación 1* de acuerdo al software *WolframAlpha*.

Como podemos observar el valor obtenido mediante *WolframAlpha* y haciendo uso del programa son prácticamente iguales por lo que podemos concluir que el código para obtener la constante de equilibrio a una temperatura diferente a 298 y dentro del rango 300-1000 funciona correctamente.

CONCLUSIONES

Realizar este proyecto me ha ayudado a entender formas de aplicar algunos de los métodos vistos durante este parcial para solucionar diferentes tipos de problemas, en este caso fue una integral, aunque pueda parecer un tanto sencillo no es tan raro encontrar integrales que son imposibles de integrar analíticamente por lo que conocer este tipo de métodos será de gran ayuda para algunas materias.

En un principio el proyecto podría parecer un tanto “complicado” pero una vez organizados los pasos a seguir el código no fue complicado de realizar, hubo algunos detalles a la mitad pero se lograron resolver sin mucho problema.

REFERENCIAS

Chase, M.W., Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, 1998, 1-1951.

E. Poling, M. Prausnitz & P. O'Connell (2001). *THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS*. (5^a ed.) México, D.F: McGraw-Hill. Pag. 764.

I.N. Levine. (2013). *Principios de fisicoquímica*. (6^a ed.) México, D.F: McGraw-Hill. Pag. 157 y 188.

Raymond C. (2013). *Química*. (11^a ed.) México, D.F: Mc Graw Hill.

Shiver & Skins. (2008). *Química Inorgánica*. (1^a ed.) México, D.F: McGraw-Hill.