

Capítulo

9

Equilibrio químico

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

9.10 Solución: Dado que

$$dQ = dU - dW$$

tenemos,

$$TdS \geq dU - dW = dU - \underbrace{P_{\text{externa}}dV}_{\text{trabajo de expansión}} - dW_{\text{no expansión}}$$

o de forma equivalente

$$-dU + TdS \geq - \underbrace{P_{\text{externa}}dV}_{\text{trabajo de expansión}} - dW_{\text{no expansión}}$$

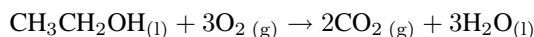
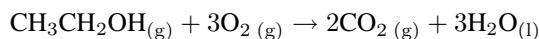
Como el proceso considerado es a T y V constantes, podemos escribir

$$\begin{aligned} d(\underbrace{U - TS}_F) &\leq \underbrace{P_{\text{externa}}dV}_{\text{trabajo de expansión}} + dW_{\text{no expansión}} \\ dF &\leq \underbrace{P_{\text{externa}}dV}_{\text{trabajo de expansión}} + dW_{\text{no expansión}} \end{aligned}$$

Si solamente puede haber trabajo de expansión y V permanece constante, tenemos finalmente que la condición que establece la espontaneidad viene dada por

$$dF \leq 0$$

9.11 Solución: Las reacciones de combustión son



El criterio de espontaneidad viene dado para el etanol en fase gaseosa es

$$\begin{aligned} \Delta F_{\text{combustión}}^{\circ} &= \Delta U_{\text{combustión}}^{\circ} - T\Delta S_{\text{combustión}}^{\circ} \\ &= \Delta H_{\text{combustión}}^{\circ} - \Delta nRT - T(2S_{\text{CO}_2(\text{g})}^{\circ} + 3S_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^{\circ} - S_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g})}^{\circ} - 3S_{\text{O}_2(\text{g})}^{\circ}) \\ &= -1367 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} + 2 \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K} \\ &\quad - 298.15 \text{ K} (2 \cdot 213.8 + 3 \cdot 70 - 281.6 - 3 \cdot 205.2) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= -1.2846 \cdot 10^6 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

y para el etanol en fase líquida por

$$\begin{aligned} \Delta F_{\text{combustión}}^{\circ} &= \Delta U_{\text{combustión}}^{\circ} - T\Delta S_{\text{combustión}}^{\circ} \\ &= \Delta H_{\text{combustión}}^{\circ} - \Delta nRT - T(2S_{\text{CO}_2(\text{g})}^{\circ} + 3S_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^{\circ} - S_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l})}^{\circ} - 3S_{\text{O}_2(\text{g})}^{\circ}) \\ &= -1367 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} + 1 \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K} \\ &\quad - 298.15 \text{ K} (2 \cdot 213.8 + 3 \cdot 70 - 160.7 - 3 \cdot 205.2) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= -1.3230 \cdot 10^6 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

Como $\Delta F_{\text{combustión}}^{\circ}$ es la suma de los trabajos de expansión y de no expansión, deducimos que en forma líquida hay mayor capacidad para producir trabajo

9.12 Solución: Dado que

$$dQ = dU - dW$$

tenemos,

$$TdS \geq dU - dW = dU - \underbrace{P_{\text{externa}}dV}_{\text{trabajo de expansión}} - dW_{\text{no expansión}}$$

o de forma equivalente

$$-dU + TdS \geq - \underbrace{P_{\text{externa}}dV}_{\text{trabajo de expansión}} - dW_{\text{no expansión}}$$

Como el proceso considerado es a T y P constantes, $P_{\text{externa}}dV = d(PV)$ y podemos escribir

$$d(U + PV - TS) = d(\underbrace{H - TS}_G) \leq +dW_{\text{no expansión}}$$

$$dG \leq dW_{\text{no expansión}}$$

Si solamente puede haber trabajo de expansión, tenemos finalmente que la condición que establece la espontaneidad viene dada por

$$dG \leq 0$$

9.13 Solución: La condición de espontaneidad y equilibrio para un proceso isotérmico a presión constante es

$$dG \leq dW_{\text{no expansión}}$$

siendo G la energía libre de Gibbs dada por

$$G = U + PV - TS = H - TS$$

de forma que la variación de energía libre de Gibbs viene dada por

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{etanol(g)}}^{\circ} &= \Delta H_{\text{combustión}}^{\circ}(\text{etanol(g)}) - T \Delta S_{\text{combustión}}^{\circ}(\text{etanol(g)}) \\ &= \Delta H_{\text{combustión}}^{\circ}(\text{etanol(g)}) - T \left(2S_{\text{CO}_2(\text{g})}^{\circ} + 3S_{\text{H}_2\text{O(l)}}^{\circ} - S_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH(g)}}^{\circ} - 3S_{\text{O}_2(\text{g})}^{\circ} \right) \\ &= -1367 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} \\ &\quad - 298.15 \text{ K} (2 \cdot 213.8 + 3 \cdot 70 - 160.7 - 3 \cdot 205.2) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= -1.4083 \cdot 10^6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K} \end{aligned}$$

y, del mismo modo, en el caso de etanol en fase líquida tenemos

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{etanol(l)}}^{\circ} &= \Delta H_{\text{combustión}}^{\circ}(\text{etanol(l)}) - T \Delta S_{\text{combustión}}^{\circ}(\text{etanol(l)}) \\ &= \Delta H_{\text{combustión}}^{\circ}(\text{etanol(l)}) - T \left(2S_{\text{CO}_2(\text{g})}^{\circ} + 3S_{\text{H}_2\text{O(l)}}^{\circ} - S_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH(l)}}^{\circ} - 3S_{\text{O}_2(\text{g})}^{\circ} \right) \\ &= -1367 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} \\ &\quad - 298.15 \text{ K} (2 \cdot 213.8 + 3 \cdot 70 - 281.6 - 3 \cdot 205.2) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= -1.4444 \cdot 10^6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K} \end{aligned}$$

que como podemos comprobar es superior al disponible, ya que el trabajo de expansión consume una parte y, de haberlo, el disponible es inferior.

9.14 Solución: Para una máquina térmica con temperaturas de foco caliente y frío dados, la eficiencia para el

proceso reversible viene dada por

$$\text{Rendimiento} = \frac{T_{\text{caliente}} - T_{\text{frío}}}{T_{\text{caliente}}} = \frac{500 - 298.15}{500} = 0.4937$$

Así que el trabajo máximo disponible en la máquina térmica es

$$W = Q \cdot R = \Delta H_{\text{combustión}}^{\circ} \cdot \text{Rendimiento} = -1367 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot 0.4937 \\ = 6.7488 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$$

que representa $\approx 48\%$ del trabajo máximo disponible correspondiente a la combustión de etanol líquido.

9.15 Solución: Determinamos el trabajo máximo disponible para este proceso, es decir, el trabajo de no expansión mediante

$$\Delta G_{\text{combustión(g)}}^{\circ} = \Delta H_{\text{combustión}}^{\circ} - T \Delta S_{\text{combustión}}^{\circ}$$

y lo aplicamos a todas las reacciones de combustión dadas en la tabla siguiente donde se incluyen los resultados obtenidos para $\Delta G_{\text{combustión(g)}}^{\circ}$ en unidades kJ mol^{-1} y en kJ g^{-1} , a partir de los cuales concluimos que, mientras que para el resto de los combustibles el valor por gramo se mantiene en torno a 50 kJ mol^{-1} , para el hidrógeno es 117.85 kJ g^{-1} , con lo que más que duplica el trabajo máximo disponible y ofrece, por tanto, ventajas cuantitativas con respecto a todos los demás.

	$\Delta G_{\text{combustión}}^{\circ}$	
	kJ mol^{-1}	kJ g^{-1}
$\text{C (grafito, s)} + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g})$	-396.5	-32.97
$\text{CH}_4 (\text{g}) + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O (l)}$	-818	-50.99
$\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g}) + 7/2 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2 (\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O (l)}$	-147	-48.84
$\text{C}_3\text{H}_8 (\text{g}) + 5 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 3\text{CO}_2 (\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O (l)}$	-2380	-54.02
$\text{C}_4\text{H}_{10} (\text{g}) + 13/2 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 4\text{CO}_2 (\text{g}) + 5\text{H}_2\text{O (l)}$	-2750	-47.26
$\text{C}_6\text{H}_6 (\text{g}) + 15/2 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 6\text{CO}_2 (\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O (l)}$	-3610	-46.28
$\text{C}_7\text{H}_8 (\text{g}) + 9 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 7\text{CO}_2 (\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O (l)}$	-3790	-41.17
$\text{H}_2 (\text{g}) + 1/2 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O (l)}$	-237	-117.85

9.16 Solución: La entalpía estándar de la reacción viene dada por

$$\Delta H_r^{\circ} = H_f^{\circ}(\text{O}_3(\text{g})) - H_f^{\circ}(\text{O}(\text{g})) = (142.7 - 249.2) \text{ kJ mol}^{-1} = -106.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La energía libre de Gibbs viene dada por

$$\Delta G_r^{\circ} = \Delta H_r^{\circ} - T \Delta S_r^{\circ} = \Delta H_r^{\circ} - T (S_{\text{O}_3(\text{g})}^{\circ} - S_{\text{O}(\text{g})}^{\circ} - S_{\text{O}_2(\text{g})}^{\circ}) \\ = -106.5 \text{ kJ mol}^{-1} - 298.15 \text{ K} (238.9 - 161.1 - 205.2) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ = -68.515 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Finalmente la constante de equilibrio viene dada por

$$\Delta G_r^{\circ} = -RT \ln K \quad \Rightarrow \quad \ln K = -\frac{\Delta G_r^{\circ}}{RT} = \frac{68.515 \text{ kJ mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}} = 27.6385$$

por tanto, $K = 1.007 \cdot 10^{12}$. A partir de los resultados obtenidos concluimos que se trata de una reacción espontánea, puesto que $\Delta G_r^{\circ} < 0$, exotérmica, ya que $\Delta H_r^{\circ} < 0$ y la entropía de

reacción es positiva, como corresponde a un proceso que pasa de dos moléculas de reactantes a una sola y está muy favorecida la formación de ozono, dada la elevada constante de equilibrio.

9.17 Solución: El valor de Q para el que se detiene la reacción viene dado por

$$\begin{aligned}\Delta G_r &= 0 = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q \\ \ln Q &= \frac{\Delta G_r^\circ}{RT} = \frac{68.515 \text{ kJ mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}} = 27.63 \\ Q &= 1.007 \cdot 10^{12}\end{aligned}$$

Por tanto, un cociente de reacción que corresponda a una proporción de $1.007 \cdot 10^{12}$ mantiene la espontaneidad del proceso. Si aumenta la concentración de O atómico, disminuye Q , por lo que $\Delta G^\circ > 0$ y deja de ser espontánea la reacción.

9.18 Solución: La entalpía de la reacción viene dada por

$$\begin{aligned}\Delta H_r^\circ &= \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) - \Delta H_f^\circ(\text{CO, g}) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH, l}) \\ &= (-484.3 + 110.5 + 239.2) \text{ kJ mol}^{-1} = -134.6 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

La variación de la energía libre de Gibbs es

$$\begin{aligned}\Delta G_r^\circ &= \Delta H_r^\circ - T(S_f^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) - S_f^\circ(\text{CO, g}) - S_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH, l})) \\ &= -134.6 \text{ kJ mol}^{-1} - 298.15 \text{ K}(159.8 - 126.8 - 197.7) \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= -85.49 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

La constante de equilibrio la obtenemos a partir de la relación con la variación de la energía libre de Gibbs, dada por

$$\begin{aligned}\Delta G_r^\circ &= -RT \ln K \quad \Rightarrow \ln K = -\frac{\Delta G_r^\circ}{RT} = \frac{85.49 \text{ kJ mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}} \\ &= 34.486 \Rightarrow K = 9.487 \cdot 10^{14}\end{aligned}$$

9.19 Solución: A partir de la variación de la energía libre de Gibbs determinamos la constante de equilibrio dada por

$$\ln K = \frac{-\Delta G_r^\circ}{RT} = \frac{44.954 \text{ kJ mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 473.15 \text{ K}} = 11.42$$

por tanto, la constante de equilibrio es $K = 9.17 \cdot 10^4$. Suponiendo un comportamiento ideal la constante de equilibrio termodinámico se iguala a la constante en términos de las presiones

$$K_P = \frac{P_{\text{Cl}_2\text{CO}}/P^\circ}{P_{\text{CO}}/P^\circ P_{\text{Cl}_2}/P^\circ}$$

Como la presión total es de 1 bar

$$P_{\text{Cl}_2\text{CO}} + P_{\text{CO}} + P_{\text{Cl}_2} = P_{\text{Cl}_2\text{CO}} + 2P_{\text{Cl}_2} = 1$$

por tanto,

$$K_P = \frac{(1 - 2P_{\text{Cl}_2})/P^\circ}{(P_{\text{Cl}_2}/P^\circ)^2} = 9.17 \cdot 10^4$$

y resolviendo la ecuación de segundo grado tenemos

$$P_{\text{Cl}_2} = 3.2914 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$$

donde hemos considerado $P^\circ = 1$ bar, y, finalmente,

$$P_{\text{Cl}_2\text{CO}} = 1 - 2P_{\text{Cl}_2} = (1 - 2 \cdot 3.2914 \cdot 10^{-3}) \text{ bar} = 0.9934 \text{ bar} \quad \text{y} \quad P_{\text{CO}} = 3.2914 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$$

9.20 Solución: A partir del valor de la variación de la energía libre de Gibbs a 298.15 K obtenemos la constante de equilibrio

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{101.026 \text{ kJ mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}$$

de donde obtenemos $K = 2.0000 \cdot 10^{-18}$. Suponiendo un comportamiento ideal tenemos

$$\begin{aligned} K_P &= \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_4}/P^\circ \cdot P_{\text{H}_2}/P^\circ}{P_{\text{C}_2\text{H}_6}/P^\circ} = \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P/P^\circ \cdot x_{\text{H}_2} \cdot P/P^\circ}{x_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot P/P^\circ} \\ &= \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot x_{\text{H}_2}}{x_{\text{C}_2\text{H}_6}} P/P^\circ = K_x \cdot P/P^\circ \end{aligned}$$

por tanto, como

$$x_{\text{C}_2\text{H}_4} + x_{\text{H}_2} + x_{\text{C}_2\text{H}_6} = 1 \quad \text{y} \quad x_{\text{C}_2\text{H}_4} = x_{\text{H}_2}$$

y $P^\circ = 1$ bar tenemos

$$K_x = 2.0000 \cdot 10^{-18} = \frac{x_{\text{H}_2}^2}{1 - 2x_{\text{H}_2}}$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado se obtienen dos raíces, una negativa, sin significado físico, y una positiva, para la que se obtienen los siguientes resultados al alcanzar el equilibrio

$$\begin{aligned} x_{\text{H}_2} &= x_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1.4142 \cdot 10^{-9} \approx 0.0001 \% \\ x_{\text{C}_2\text{H}_6} &= 0.9999 \approx 99.99 \% \end{aligned}$$

Para la temperatura de 500 K precisamos determinar en primer lugar el valor de la constante a esa temperatura, conociendo que a otra temperatura, 298.15 K, el valor de la misma es $K = 2.0000 \cdot 10^{-18}$. Así, si suponemos que el calor de reacción es constante en el intervalo de temperaturas considerado, obtenemos a partir de la ecuación de van't Hoff

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

que integrada queda en la forma siguiente

$$\ln \frac{K_P(T_2)}{K_P(T_1)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

y en nuestro caso proporciona el siguiente resultado

$$\ln K_P(500 \text{ K}) = \ln K_P(298.15 \text{ K}) + \frac{137 \text{ kJ mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{500 \text{ K}} - \frac{1}{298.15 \text{ K}} \right)$$

de donde obtenemos $K(500 \text{ K}) = 2.0451 \cdot 10^{-10}$. Aplicando el tratamiento efectuado anteriormente para 500 K, tenemos

$$K_x = 2.0451 \cdot 10^{-10} = \frac{x_{\text{H}_2}^2}{1 - 2x_{\text{H}_2}}$$

y resolviendo la ecuación de segundo grado llegamos a

$$\begin{aligned} x_{\text{H}_2} &= x_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1.4300 \cdot 10^{-5} \approx 0.0001 \% \\ x_{\text{C}_2\text{H}_6} &= 0.99998 \approx 99.99 \% \end{aligned}$$

resultado semejante al obtenido para 298.15 K. Por último repetimos el cálculo para 1000 K y

tenemos

$$\ln K_P(1000 \text{ K}) = \ln K_P(298.15 \text{ K}) + \frac{137 \text{ kJ mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{1000 \text{ K}} - \frac{1}{298.15 \text{ K}} \right)$$

de donde obtenemos $K = 0.1432$ bar. Y aplicando el tratamiento efectuado anteriormente para 1000 K, tenemos

$$K_x = 0.1432 = \frac{x_{\text{H}_2}^2}{1 - 2x_{\text{H}_2}}$$

y resolviendo la ecuación de segundo grado obtenemos

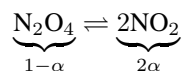
$$x_{\text{H}_2} = x_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.2613 \Rightarrow 26.13 \%$$

$$x_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0.4773 \Rightarrow 47.73 \%$$

En la tabla adjunta se incluyen los datos correspondientes a la constante de equilibrio y composición en función de la temperatura.

T (K)	K (bar)	$x_{\text{H}_2} = x_{\text{C}_2\text{H}_4}$ (%)	$x_{\text{C}_2\text{H}_6}$ (%)
298.15	$2.0000 \cdot 10^{-18}$	0.0001	99.99
500	$2.0451 \cdot 10^{-10}$	0.0001	99.99
1000	0.1432	26.13	47.73

9.21 Solución: Si designamos α al grado de disociación, tenemos



La presión parcial de cada componente viene dada por el producto de la fracción molar por la presión total, que suponemos 1 bar. Por tanto, la constante de equilibrio viene dada por

$$K = \frac{(P_{\text{NO}_2}/P^\circ)^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}/P^\circ} = \frac{(2\alpha/(1+\alpha))^2 \cdot (P/P^\circ)^2}{(1-\alpha)/(1+\alpha) \cdot P/P^\circ} = \frac{(2\alpha)^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)}$$

donde hemos considerado $P^\circ = 1$ bar. Como a 25°C se disocia un 23 %, tenemos

$$K = \frac{(2 \cdot 0.23)^2}{(1 - 0.23)(1 + 0.23)} = 0.2234$$

Del mismo modo, para 100°C, tenemos

$$K = \frac{(2 \cdot 0.79)^2}{(1 - 0.79)(1 + 0.79)} = 6.6411$$

Y conociendo las constantes de equilibrio a dos temperaturas podemos obtener el valor del calor de disociación a partir de la forma integrada de la ecuación de van't Hoff, con la suposición de que ΔH es independiente de la temperatura,

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

de donde tenemos

$$\begin{aligned} \Delta H &= \frac{R \cdot T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} = \frac{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K} \cdot 373 \text{ K}}{373 \text{ K} - 298.15 \text{ K}} \ln \frac{6.6411}{0.2234} \\ &= 41.7364 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

por tanto se absorberían 41.7364 kJ por mol de N_2O_4 disociado.

9.22

Solución: La variación de entalpía viene dada por

$$\begin{aligned}\Delta H_r &= 2 \Delta H_f^\circ(\text{CO}) + \Delta H_f^\circ(\text{O}_2) - 2 \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) \\ &= [2(-110.5) + 0 - (2 * (-393.5))] \text{ kJ mol}^{-1} = 566 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

La variación de la energía libre de Gibbs es

$$\Delta G_T = \Delta H_r - T \Delta S$$

Como

$$\begin{aligned}\Delta S &= 2 S^\circ(\text{CO}) + S^\circ(\text{O}_2) - 2 S^\circ(\text{CO}_2) = (2 \cdot 197.7 + 205.2 - 2 \cdot 213.8) \text{ J mol}^{-1} \\ &= 173 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\end{aligned}$$

por tanto, para $T = 1000 \text{ K}$ tenemos

$$\Delta G_{1000 \text{ K}} = 566 \text{ kJ mol}^{-1} - 1000 \text{ K} \cdot 173 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 393 \text{ kJ mol}^{-1}$$

en el caso de $T = 500 \text{ K}$ obtenemos

$$\Delta G_{500 \text{ K}} = 566 \text{ kJ mol}^{-1} - 500 \text{ K} \cdot 173 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 479.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

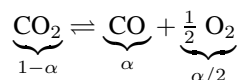
A partir de la variación de la energía libre de Gibbs podemos determinar las constantes termodinámicas para la reacción a cada temperatura según

$$\ln K = -\frac{\Delta G}{RT}$$

obteniendo

$$\begin{aligned}K_{1000} &= \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{393000}{8.3145 \cdot 1000}\right) = 2.9667 \cdot 10^{-21} \\ K_{500} &= \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{479500}{8.3145 \cdot 500}\right) = 8.0943 \cdot 10^{-51}\end{aligned}$$

La disociación parcial implica que



Dado que las constantes de equilibrio para la descomposición tienen un valor muy pequeño, suponemos que la presión parcial del CO_2 permanece aproximadamente la unidad, con lo que la constante de equilibrio en función del grado de descomposición viene dado por

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot \alpha/2}{1}$$

y de aquí obtenemos el grado de descomposición para las dos temperaturas

$$\begin{aligned}\alpha_T &= (2 K_T)^{1/3} \\ \alpha_{1000} &= (2 \cdot 9.9667 \cdot 10^{-21})^{1/3} = 2.7114 \cdot 10^{-7} \\ \alpha_{500} &= (2 \cdot 8.0943 \cdot 10^{-51})^{1/3} = 10^{-17}\end{aligned}$$

lo que supone unas cantidades descompuestas muy pequeñas, de $2.7110^{-5} \%$ para 1000 K y de $10^{-15} \%$ para 500 K .

9.23 Solución: Dado que

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

y en nuestro caso $\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = 2$, cuando $T_2 = T_1 + 10 * i$, con $i = [1, 7]$, por lo tanto

$$\Delta H^\circ = -\frac{\ln 2 \cdot R \cdot T_1 T_2}{T_1 - T_2} = -\frac{\ln 2 \cdot R \cdot T_1 (T_1 + 10 * i)}{T_1 - (T_1 + 10 * i)} \quad \text{para } i = [1, 7]$$

En la tabla se recogen los resultados para las temperaturas indicadas, iniciando en 298.15 K.

T (K)	308.15	318.15	328.15	338.15	348.15	358.15	368.15
ΔH° (J mol ⁻¹)	12.71	6.56	4.51	3.49	2.87	2.46	2.17

En la Figura 9.10 se representan gráficamente los resultados, donde podemos concluir que cuando ΔH° es del orden de 12 kcal mol⁻¹ y positiva, la constante de equilibrio se duplica si la temperatura asciende unos 10 grados y conforme va aumentando la diferencia de temperatura va disminuyendo ΔH° , tendiendo a un límite próximo a 2 para duplicar el valor de la constante de equilibrio, a temperaturas elevadas.

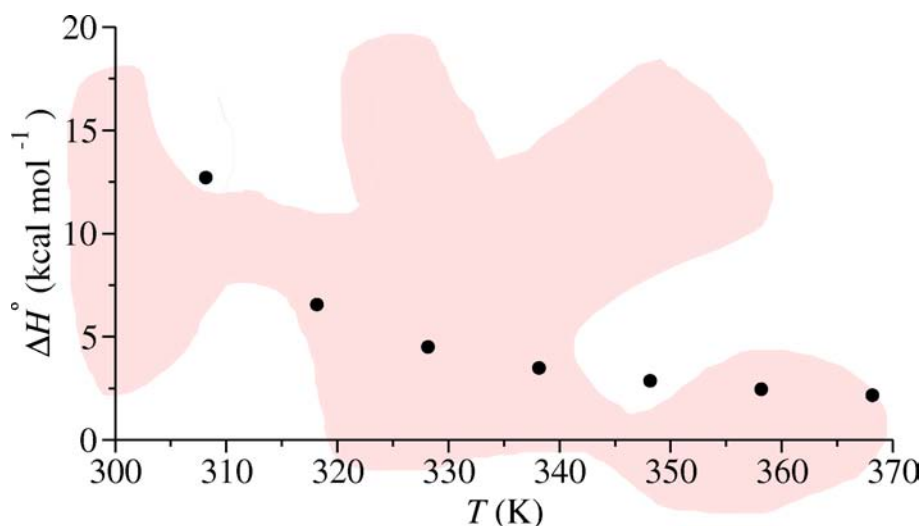


Figura 9.10

9.24 Solución: ΔG° para la reacción viene dada por

$$\begin{aligned} \Delta G_r^\circ &= \Delta G_f^\circ(\text{CaO(s)}) + \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - \Delta G_f^\circ(\text{CaCO}_3(\text{s})) \\ &= (-603.3 - 394.4 + 1081.4) \text{ kJ mol}^{-1} = 83.7 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

y a partir de la relación entre la variación de la energía libre de Gibbs y la constante de equilibrio, tenemos

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

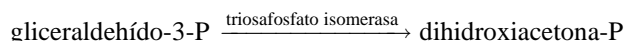
La constante de equilibrio de la reacción es

$$K = P_{\text{CO}_2} / P^\circ$$

debido a que los sólidos no aparecen en la constante de equilibrio. Por tanto,

$$K = P_{\text{CO}_2}/P^\circ = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-83.7 \text{ kJ mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}\right) = 2.17 \cdot 10^{-15}$$

9.25 Solución: La constante de equilibrio de la reacción de conversión,



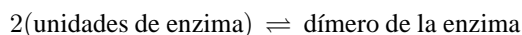
viene dada por

$$K = \frac{[\text{dihidroxiacetona-P}]}{[\text{gliceraldehído-3-P}]} = \frac{7.5 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 10^{-3}} = \frac{0.072}{0.003} = 24$$

La energía libre de Gibbs viene dada por

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K} \ln 24 = -7.8783 \text{ kJ mol}^{-1}$$

9.26 Solución: El sentido de la reacción de asociación



viene determinado por el valor de la variación de la energía libre de Gibbs, dada por la relación

$$\begin{aligned} \Delta G_r^\circ &= \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ = 20.830 \text{ kJ mol}^{-1} - 298.15 \text{ K} \cdot 75.01 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= -1.534.23 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

El signo negativo de la variación de la energía libre de Gibbs indica que está favorecida la formación del dímero y no la de las unidades del enzima por separado. Por otro lado, la variación de entalpía de la asociación es positiva, por lo tanto, al aumentar la temperatura se favorece la asociación, del mismo modo que la disminución de la temperatura favorece la forma aislada del enzima, que describe la inactivación por disminución de la temperatura, ya que la forma aislada es inactiva. Finalmente, si examinamos los términos que definen la variación de la energía libre de Gibbs, observamos que mientras que la variación de entalpía es positiva, y como la de entropía también lo es, el valor del producto por la temperatura es el que debe superar a la variación de entalpía para la variación de la energía libre de Gibbs llegue a ser negativa. Por tanto, la responsable del signo negativo de la variación de la energía libre de Gibbs es la variación de entropía. Es decir, sí está favorecida la asociación por la entropía que ordena el sistema, a costa de la intervención de fuerzas hidrofóbicas que tienden a aislar el enzima del medio acuoso en el que se encuentra.