

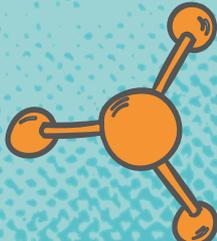
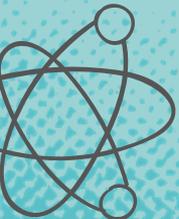
Nociones de Termodinámica y cinética química

Lic. Ignacio González Alayón



Contenidos de la clase

- Definiciones: Termodinámica y cinética
- Conceptos básicos de termodinámica:
 - Leyes de la termodinámica
 - Energía libre de Gibbs
 - Cambio de energía libre y equilibrio de reacciones
- Cinética de reacciones
 - Energía de activación
 - Catálisis de reacciones



Definiciones

Termodinámica química: Parte de la fisicoquímica que estudia el intercambio energético de un sistema químico con el entorno. Nos sirve para predecir cuándo una reacción estará en equilibrio y cuándo no, y en el segundo caso, en qué dirección ocurrirá dicha reacción.

Cinética química: Parte de la química que estudia la velocidad de reacción. Nos sirve para predecir a qué velocidad ocurrirá una reacción.

La Bioenergética es el estudio cuantitativo de la transferencia y utilización de energía en los sistemas biológicos.

Leyes de la termodinámica

1ra Ley

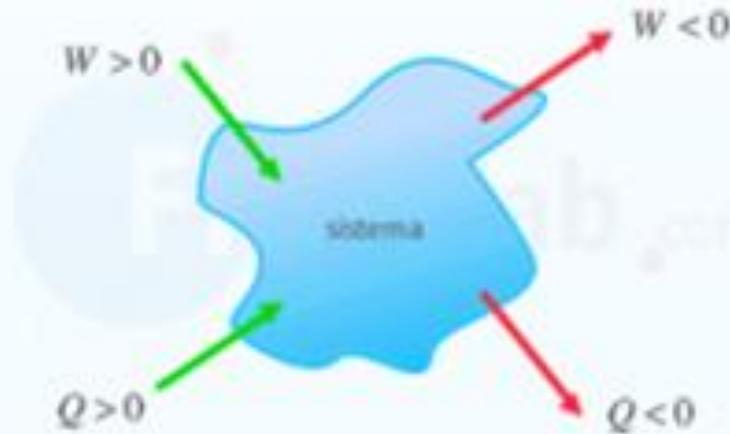
En cualquier cambio físico o químico, la cantidad de energía del universo permanece constante

2da Ley

El universo tiende siempre hacia el "desorden", es decir en todos los procesos naturales hay un aumento de la entropía del universo

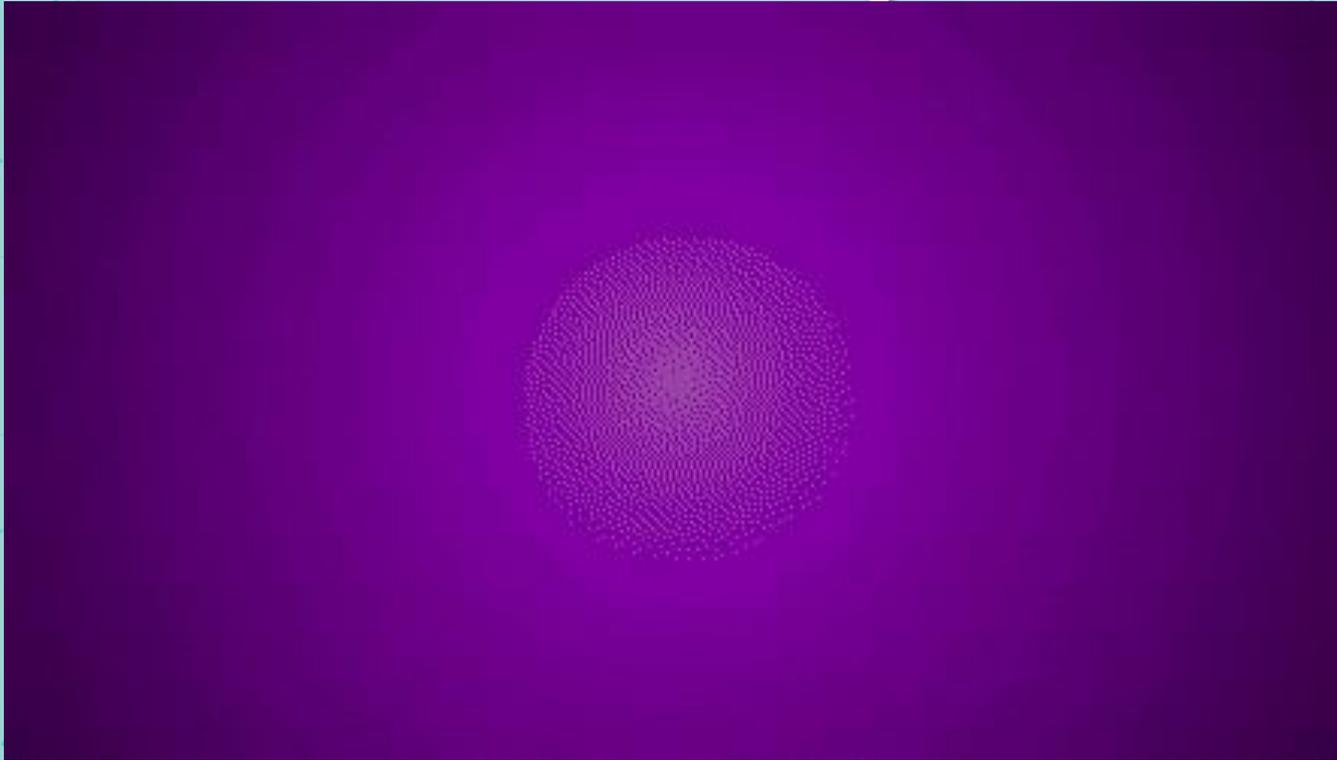
1ra Ley

Criterio IUPAC



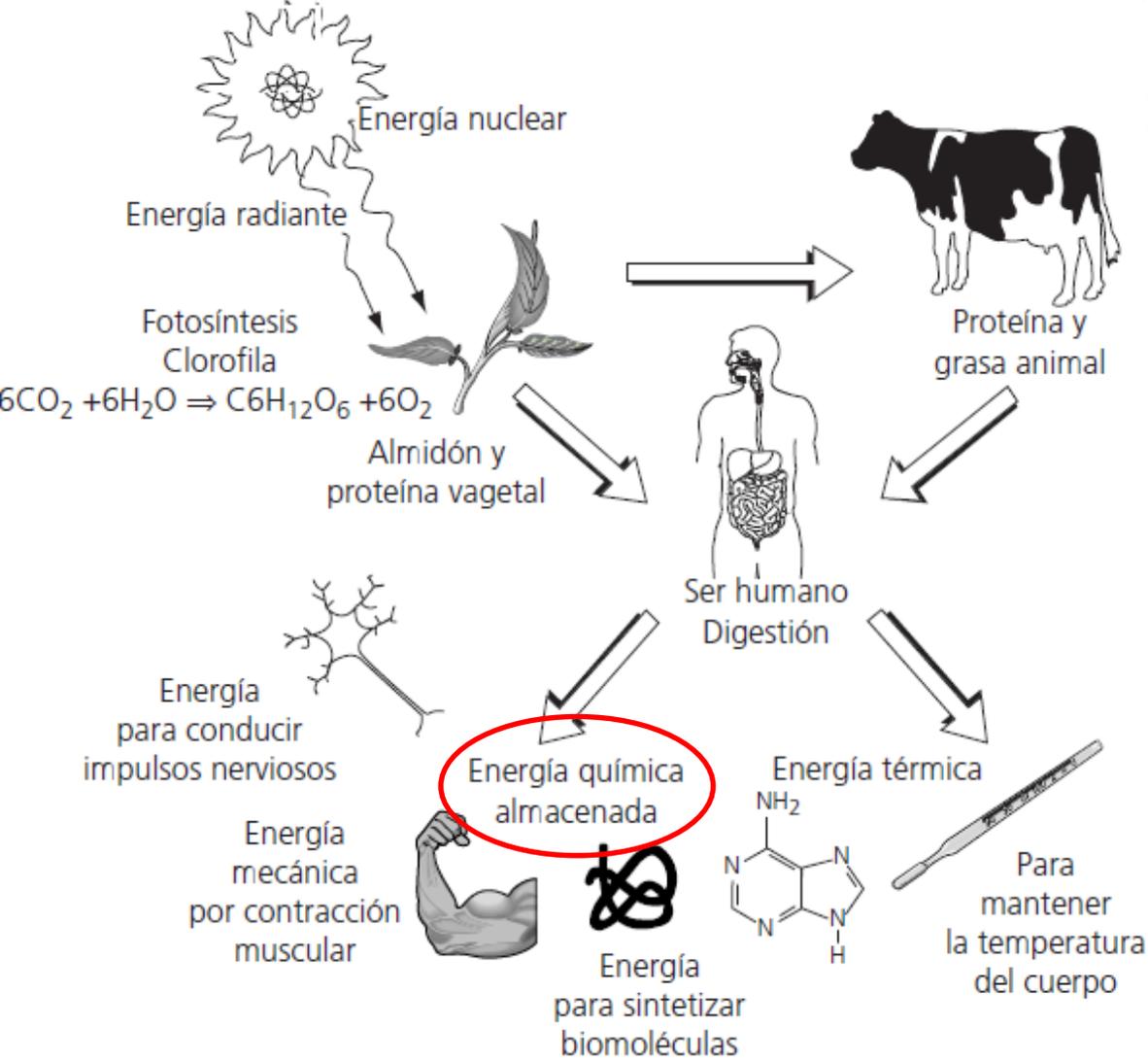
Se considera positivo aquello que aumenta la energía interna del sistema

2da Ley



Ver en [YouTube](#)

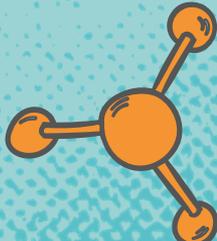
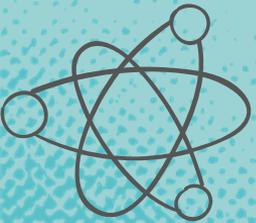




Las células y los organismos vivos necesitan realizar trabajo para vivir, crecer y reproducirse. Para esto almacenan y transforman energía que canalizan en trabajo biológico. Son grandes transductores de energía

Energía libre de Gibbs

Cualquier reacción química que tiene lugar va acompañada de un cambio de energía; parte de la energía se disipa y parte puede ser utilizada para realizar trabajo. La energía disponible para hacer trabajo se la denomina energía libre Gibbs.



Cada reacción tiene un ΔG asociado, que indica cuánta energía requiere o libera una reacción.

La energía libre es una propiedad de estado del sistema, por lo que ΔG depende únicamente de las condiciones iniciales y finales.

Para la reacción genérica:

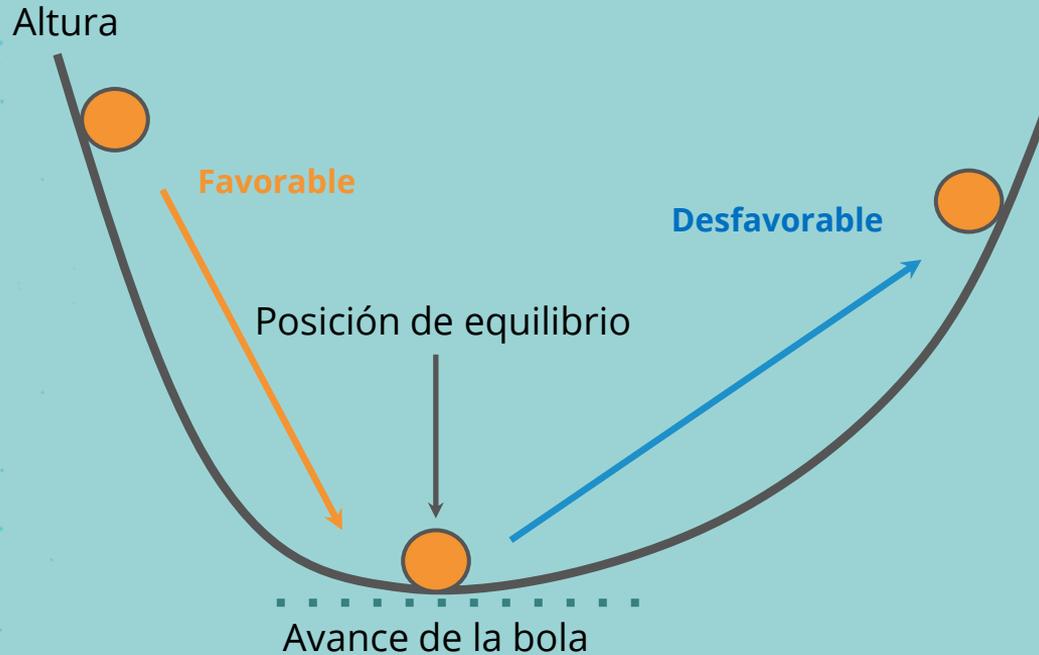


$$\Delta G = G (\text{productos}) - G (\text{reactivos})$$

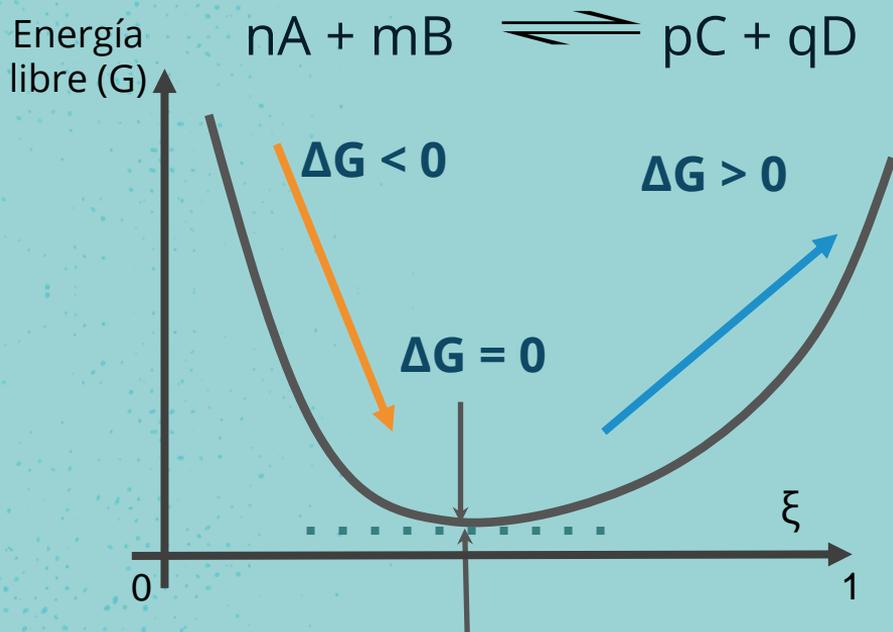


$$\Delta G (\text{reacción inversa}) = -\Delta G (\text{reacción directa})$$

Cada reacción tiene un ΔG asociado, que indica cuanta energía requiere o libera.



Cada reacción tiene un ΔG asociado, que indica cuanta energía requiere o libera.



Composición de equilibrio

ξ = Avance de reacción

$\Delta G < 0 \rightarrow$ La reacción procede y libera energía (exergónica)

$\Delta G = 0 \rightarrow$ La reacción está en equilibrio

$\Delta G > 0 \rightarrow$ La reacción requiere energía para proceder (endergónica) o procede en el sentido opuesto



ΔG (reacción inversa) = $-\Delta G$ (reacción directa)

¿De qué depende el ΔG de una reacción?

- Características intrínsecas de las moléculas reaccionantes.
- Concentración de reactivos y productos.
- Temperatura y Presión.

Las condiciones estándar para el ΔG de una reacción son:

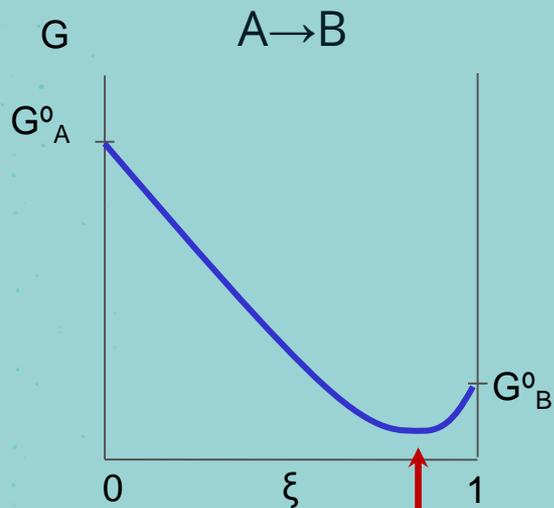
- Concentración de reactivos y productos = 1 M
- $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$
- $P = 1 \text{ atm}$
- $\text{pH} = 7$

Constante de los gases:

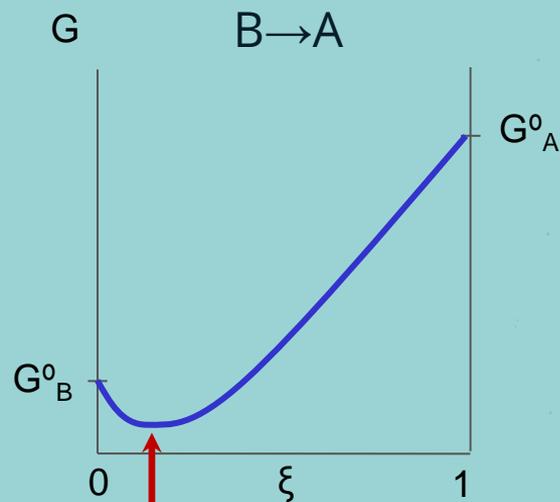
$$R = 8,315 \text{ J/mol.K}$$

$$R = 1,987 \text{ cal/mol.K}$$

Relación entre ΔG , avance de reacción y energía libre estándar (G°) de reactivos y productos



Composición
de equilibrio
($\Delta G^\circ < 0$)



Composición
de equilibrio
($\Delta G^\circ > 0$)

ΔG depende de las concentraciones de reactivos y productos en el sistema



Cuando la reacción no está en equilibrio, tiende a desplazarse hacia el mismo. La magnitud de esta tendencia se puede expresar de la siguiente manera:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R.T. \ln \frac{[C]^p \times [D]^q}{[A]^n \times [B]^m} = Q \text{ (ley e acción de masas)}$$

ΔG° puede ser positivo y ΔG negativo (y viceversa), dependiendo de las concentraciones de las moléculas reaccionantes. Note que en el transcurso de la reacción ΔG varía en función de Q

ΔG° está directamente relacionado con la constante de equilibrio de una reacción



$$Q = \frac{[C]^p \times [D]^q}{[A]^n \times [B]^m}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R.T. \ln Q$$

En el equilibrio: $\Delta G = 0$ y $Q = Keq$



$$\Delta G^\circ = -R.T. \ln Keq$$

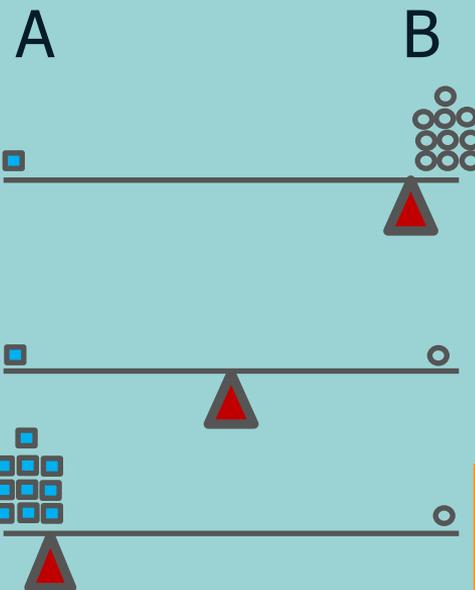
$$Keq = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{R.T}}$$

Keq es una relación de concentración de reactivos y productos en el equilibrio específica de cada reacción.

Variación de la constante de equilibrio con el ΔG°

constante de equilibrio $\frac{[B]}{[A]} = K$ (litros/mol)	Energía libre estándar ΔG°
10^5	-7,1
10^4	-5,7
10^3	-4,3
10^2	-2,8
10	-1,4
1	-0
10^{-1}	1,4
10^{-2}	2,8
10^{-3}	4,3
10^{-4}	5,7
10^{-5}	7,1

Reacción genérica:



$$\Delta G^{\circ} = -R.T. \ln K_{eq}$$

$$K_{eq} = e^{\frac{-\Delta G^{\circ}}{R.T}}$$

Relación ΔG , ley de acción de masas y K_{eq}



$$Q = K_{eq} \rightarrow \Delta G = 0$$

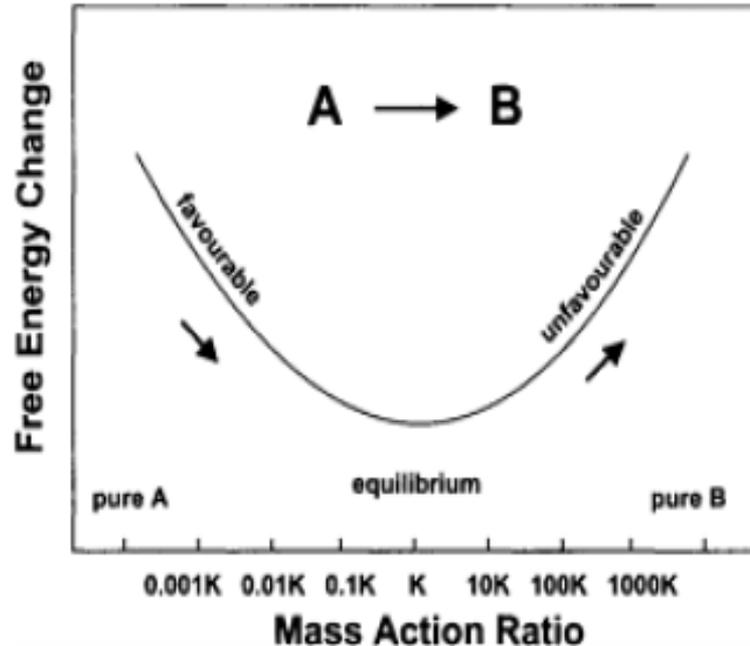
La reacción está en equilibrio

$$Q < K_{eq} \rightarrow \Delta G < 0$$

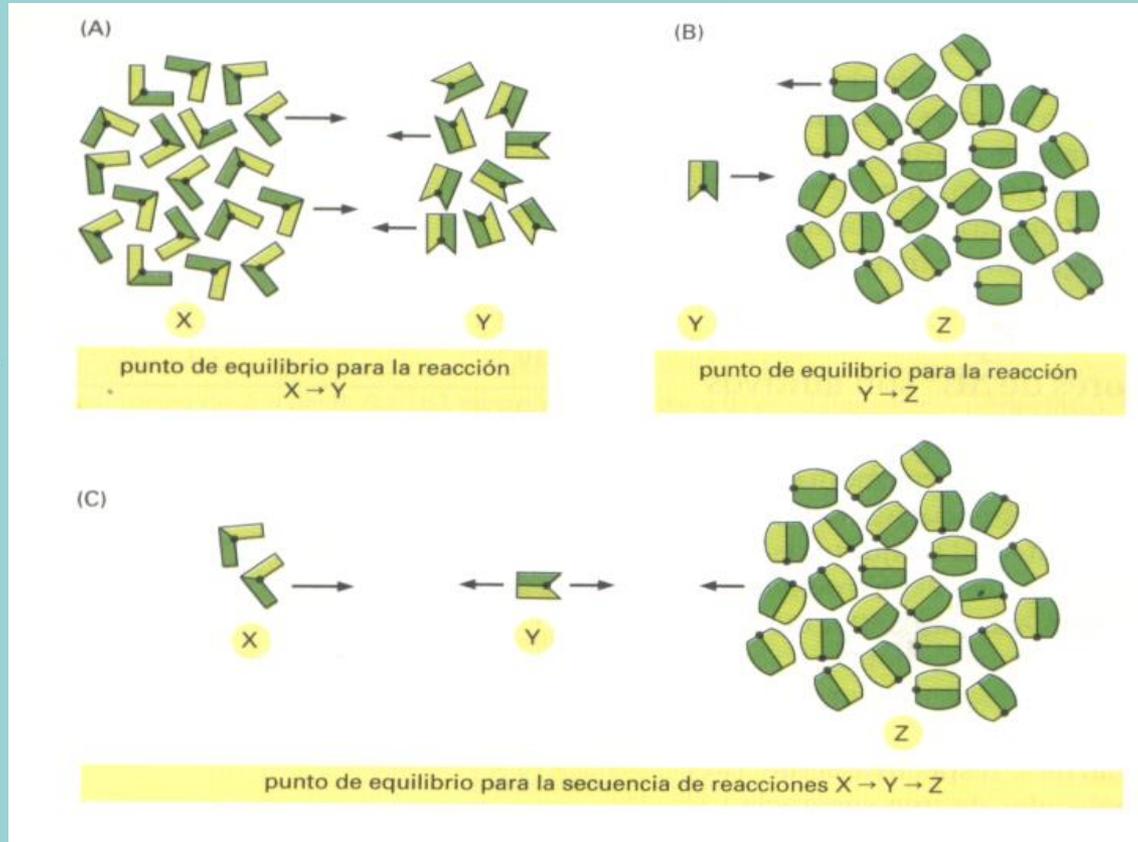
La reacción procede y libera energía (exergónica)

$$Q > K_{eq} \rightarrow \Delta G > 0$$

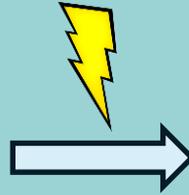
La reacción requiere energía para mantenerse en ese estado de composición de reactivos y productos (endergónica) o procede en el sentido opuesto



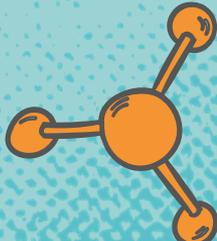
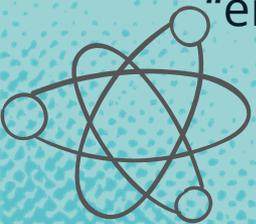
Para las reacciones secuenciales el ΔG es aditivo



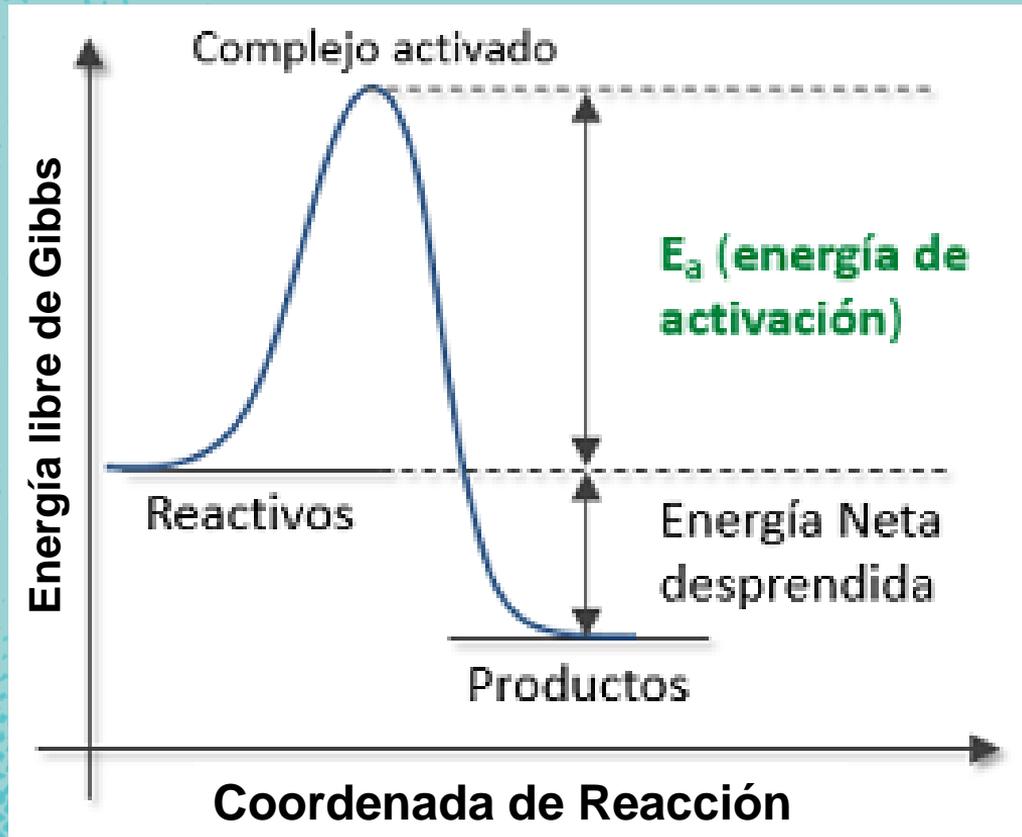
Cinética de reacciones



Las reacciones pueden ser exergónicas, pero no necesariamente proceden a velocidad apreciable: en general se necesita un "empujón" para vencer una barrera energética.

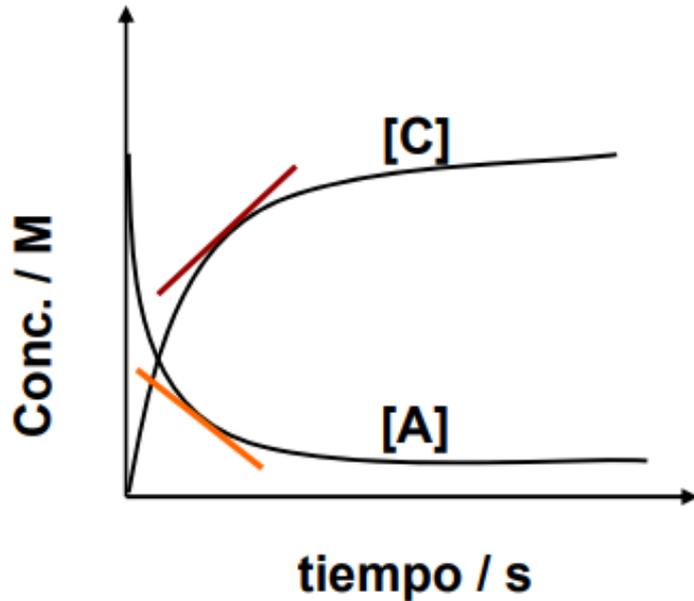
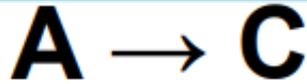


¿Cuándo una reacción ocurre a una velocidad apreciable?



- La trayectoria reactivo(s) a producto(s) transcurre a través de una barrera energética, llamada energía de activación.
- Esta barrera debe ser superada para que la reacción se produzca a una velocidad apreciable.

Velocidad de una reacción



La velocidad de la reacción $A \rightarrow C$ viene dada por la ecuación:

$$v = k[A] \quad (\text{Unidad: M/s})$$

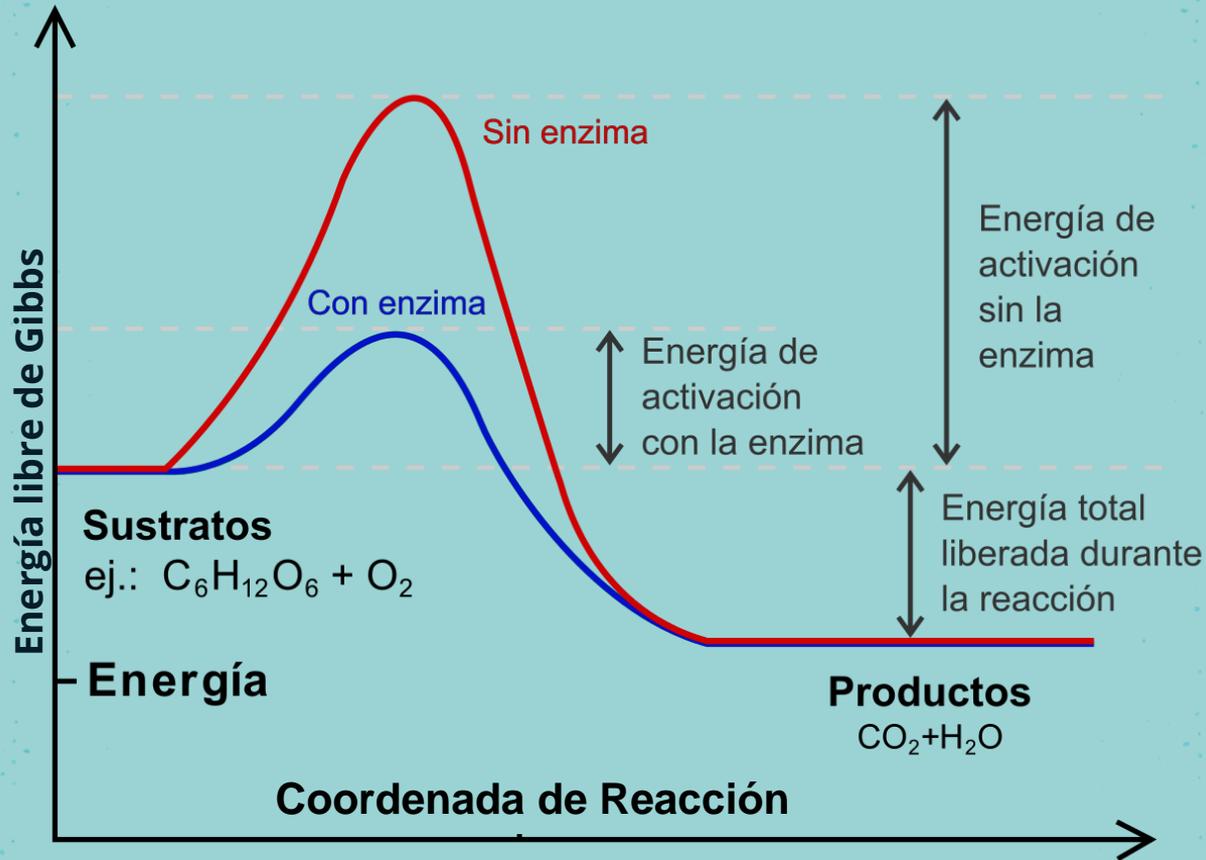
$$\text{Donde } k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R.T}}$$

A es una constante de la reacción

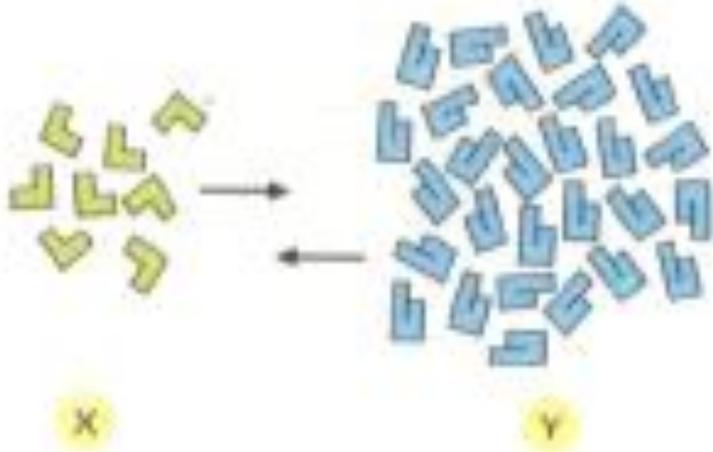
k depende de la temperatura y de la barrera energética para el pasaje de A a C.

v está dada por la pendiente de la curva y se define siempre positiva.

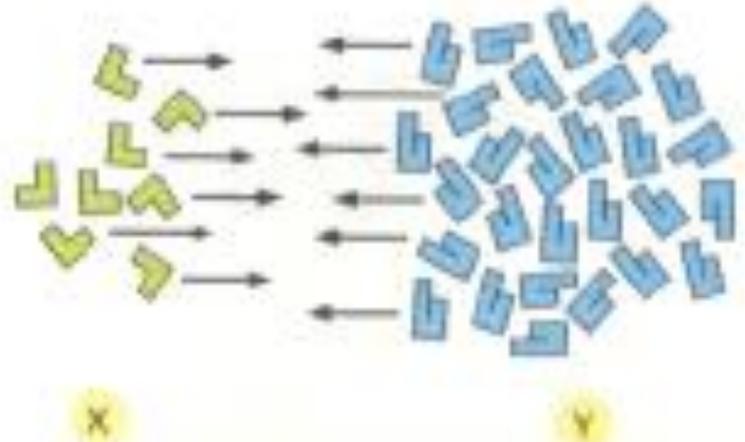
Los sistemas biológicos tienen catalizadores que bajan la energía de activación (enzimas).



Los catalizadores no afectan el ΔG de la reacción



(A) reacción NO CATALIZADA



(B) reacción CATALIZADA POR UNA ENZIMA

No se modifican las concentraciones del equilibrio, sino que el equilibrio se alcanza antes



Ejercicios



Ejercicio 1

Calcule el cambio de energía libre estándar (ΔG°) de la reacción catalizada por la enzima fosfoglucomutasa:



Cuyas concentraciones de reactivos y productos en el equilibrio (T a $25^\circ\text{C} = 298 \text{ }^\circ\text{K}$ y $\text{pH} = 7$) son:

- $[\text{Glucosa 1-P}] = 1 \text{ mM}$
- $[\text{Glucosa 6-P}] = 19 \text{ mM}$

En condiciones estándar ¿la reacción es endergónica o exergónica?

¿Cual sería el valor de ΔG° de la reacción inversa?

Constante de los gases:

$$R = 8,315 \text{ J/mol.K}$$

$$R = 1,987 \text{ cal/mol.K}$$

Ecuaciones:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q$$

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_{eq}$$

$$Q = \frac{[C]^p \times [D]^q}{[A]^n \times [B]^m}$$

$$K_{eq} = Q \text{ en el equilibrio} \\ (\Delta G = 0)$$

Resolución Ejercicio 1

$$\Delta G^{\circ} = -R \cdot 298 \cdot \ln \frac{[\text{Glucosa 6-P}]}{[\text{Glucosa 1-P}]} = -1,987 \cdot 298 \cdot \ln \frac{0,019}{0,001} = -1743,5 \text{ cal}$$

$$\Delta G^{\circ} = -R \cdot 298 \cdot \ln \frac{[\text{Glucosa 6-P}]}{[\text{Glucosa 1-P}]} = -8,315 \cdot 298 \cdot \ln \frac{0,019}{0,001} = -7295,9 \text{ J} = -7,3 \text{ kJ}$$

La reacción es exergónica en condiciones estándar, es decir procede con liberación de energía

Si la concentración Glucosa 6-P fuese 20mM y el de glucosa 1-P 1mM ¿La reacción planteada sería exergónica o endergónica?

Constante de los gases:

$$R = 8,315 \text{ J/mol.K}$$

$$R = 1,987 \text{ cal/mol.K}$$

Ecuaciones:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln Q$$

$$\Delta G^{\circ} = -R \cdot T \cdot \ln K_{eq}$$

$$Q = \frac{[C]^p \times [D]^q}{[A]^n \times [B]^m}$$

$$K_{eq} = Q \text{ en el equilibrio} \\ (\Delta G = 0)$$

Ejercicio 2

Considere la siguiente interconversión, que tiene lugar en la glucólisis:



- ¿Cuál es la ΔG° para la reacción?
- Si se ajusta la concentración de fructuosa 6-fosfato a 1,5 M y la de glucosa 6-fosfato a 0,50 M ¿Cuál es el valor de ΔG ?
- ¿Por qué ΔG° y ΔG son diferentes?

Constante de los gases:

$$R = 8,315 \text{ J/mol.K}$$

$$R = 1,987 \text{ cal/mol.K}$$

Ecuaciones:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q$$

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_{eq}$$

$$Q = \frac{[C]^p \times [D]^q}{[A]^n \times [B]^m}$$

$$K_{eq} = Q \text{ en el equilibrio} \\ (\Delta G = 0)$$

Resolución Ejercicio 2

a) $\Delta G^\circ = -R \cdot 298 \cdot \ln Keq = -1,987 \cdot 298 \cdot \ln 1,97 = -401,5 \text{ cal}$

$$\Delta G^\circ = -R \cdot 298 \cdot \ln Keq = -8,315 \cdot 298 \cdot \ln 1,97 = -1680,1 \text{ J} = -1,7 \text{ kJ}$$

b) $\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q = -401,5 + 1,987 \cdot 298 \cdot \ln \frac{0,5}{1,5} = -1050,0 \text{ cal}$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q = -1680,1 + 8,315 \cdot 298 \cdot \ln \frac{0,5}{1,5} = -4402,3 \text{ J} = -4,4 \text{ kJ}$$

c) Porque la concentración de productos es menor a 1 M y la de reactivos mayor a 1 M.

Constante de los gases:

$$R = 8,315 \text{ J/mol.K}$$

$$R = 1,987 \text{ cal/mol.K}$$

Ecuaciones:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q$$

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln Keq$$

$$Q = \frac{[C]^p \times [D]^q}{[A]^n \times [B]^m}$$

$$Keq = Q \text{ en el equilibrio} \\ (\Delta G = 0)$$

Ejercicio 3

Considere que los valores de ΔG y energía de activación (E_a) de 4 reacciones en determinadas condiciones celulares, son:

- a) $\Delta G_1 = -4 \text{ kcal/mol}$, $E_{a1} = 0.50 \text{ kcal/mol}$
- b) $\Delta G_2 = -3.5 \text{ kcal/mol}$, $E_{a2} = 0.20 \text{ kcal/mol}$
- c) $\Delta G_3 = -4.7 \text{ kcal/mol}$, $E_{a3} = 0.55 \text{ kcal/mol}$
- d) $\Delta G_4 = 0.2 \text{ kcal/mol}$, $E_{a4} = 0.44 \text{ kcal/mol}$

¿Cuál(es) de las reacciones es(son) energéticamente desfavorables (endergónicas) (en las condiciones celulares para las que se dan los valores)?

¿Cuál de las reacciones es la más lenta (en las condiciones celulares para las que se dan los valores)?

Ejercicio 4

A la izquierda se muestra un diagrama de energía para una reacción en ausencia de catalizador. ¿Cuál de los diagramas de energía mostrados a la derecha correspondería a esa reacción, en las mismas condiciones, pero en presencia de un catalizador?



Sin enzima

