

Fisicoquímica para biólogos

Conceptos básicos para las facultades de
medicina, farmacia y biología

J. Gareth Morris

B.Sc., D.Phil., F.I.Biol.

Professor of Microbiology, The University College of Wales,
Aberystwyth

XAVIER CHIAPPA



EDITORIAL REVERTÉ, S. A.

Barcelona - Bogotá - Buenos Aires - Caracas - México - Rio de Janeiro

12. El contenido de fosfato inorgánico del plasma (1 mmol dm^{-3}) a su pH normal de 7,4 estará en forma de iones H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} . Sin embargo, para la calcificación del hueso, el fosfato debe estar disponible en la forma de su anión terciario PO_4^{3-} . ¿Cuál será la concentración de iones PO_4^{3-} en el plasma sanguíneo? (Considerar que los valores de pK_a aparentes del ácido fosfórico son 2, 6,8 y 12 a la fuerza iónica del plasma.)

13. Cuando se probó una amplia gama de narcóticos con el poliqueto marino *Arenicola* se encontró que la dosis anestésica mínima de algunos de estos compuestos variaba con el pH predominante. A continuación se da una selección de los resultados.

pH	Dosis anestésica mínima (mg/100 cm^3)		
	Alcohol iso-amílico	Cocaína	Nembutal
7	100	10	3
8	100	5	6
9	100	2,5	13

¿Pueden explicarse estos resultados (cualitativamente) en términos del estado iónico efectivo de los narcóticos? La cocaína es una base débil, pK_b 5,6; el nembutal es un ácido débil, pK_a alrededor de 8.)

14. Cuando el ácido benzoico se probó como inhibidor del crecimiento fúngico a varios pH y en cultivos sumergidos, se obtuvieron los resultados que se exponen a continuación. (El crecimiento del hongo no se vio afectado por los cambios de pH en el margen de pH 3 a pH 6, en ausencia de ácido benzoico.)

pH	Concentración fungicida mínima del ácido benzoico en mol dm^{-3}
3,5	$1,2 \times 10^{-3}$
4,0	$1,63 \times 10^{-3}$
4,5	$3,0 \times 10^{-3}$
5,0	$7,3 \times 10^{-3}$
5,5	$2,1 \times 10^{-2}$
6,0	$6,4 \times 10^{-2}$

- (a) Interpretar estos resultados cuantitativamente en términos de la disociación de ácido benzoico.
- (b) Si se desea evitar el crecimiento de hongos en una disolución tampón de fosfatos a pH 8, ¿se escogerá el ácido benzoico como conservante? Suponiendo que el pH debe mantenerse a 8, ¿cuál sería la concentración fungicida mínima del ácido benzoico a este pH? (Considérese que la constante de disociación del ácido benzoico es $6,32 \times 10^{-5}$.)

7

Conceptos básicos de termodinámica

Aunque la *termodinámica* se define generalmente como «el estudio de las relaciones entre el calor y las energías mecánica y de otras formas», esta definición escasamente hace justicia al alcance e impacto del estudio que hacemos aquí. Ni tampoco lo hace la definición de la *termoquímica* como «la rama de la termodinámica que estudia los cambios de calor asociados con las reacciones químicas». Ya que aunque las mediciones termoquímicas son medidas de cambios caloríficos en un sistema de intercambios químicos, se deben interpretar en términos de una redistribución de su contenido energético entre las diversas formas en que la energía se halla presente en el sistema.

Al identificar y medir los cambios energéticos asociados a una reacción, la termodinámica intenta determinar qué es lo que impulsa la reacción y qué es lo que determina su fin. La termodinámica clásica (de equilibrio) investiga la factibilidad y amplitud de las reacciones químicas midiendo las propiedades de la materia en conjunto. Este tipo de termodinámica no estudia las velocidades y mecanismos de esas reacciones, las cuales se deben estudiar por métodos cinéticos (capítulo 10). La interpretación de las funciones termodinámicas en términos de las propiedades atómicas y moleculares es el objetivo de otra rama de la energética, la *termodinámica estadística* —un estudio fascinante, pero tal que no podemos considerarlo en ninguna extensión en este texto elemental.

Sistemas termodinámicos

La termodinámica estudia agregados de materia y energía que se denominan «sistemas». La termodinámica clásica examina las alteraciones en el contenido de energía y su distribución que tienen lugar cuando un sistema pasa de un estado inicial definido a un estado final de equilibrio. El estado de un sistema

se puede definir en términos de su presión, temperatura y composición; cuando la temperatura y la presión del sistema se mantienen constantes, los cambios energéticos se pueden relacionar directamente con los cambios en la composición material.

Dos de los sistemas más importantes que examina la termodinámica clásica son (i) el sistema aislado y (ii) el sistema cerrado. Un sistema *aislado* no tiene ninguna relación con el medio que le rodea y no intercambia materia ni energía con él. Por otra parte, un sistema *cerrado* aunque no intercambia materia, puede intercambiar libremente energía con su ambiente. El interés del biólogo en la termodinámica clásica se centra principalmente en las predicciones sobre las reacciones que tienen lugar a temperatura y presión constantes. Por esta razón trataremos casi exclusivamente con sistemas cerrados isotérmicos mantenidos a presión constante, o sea, sistemas cerrados (T y P constantes).

Unidades de energía

Para comparar las cantidades de energía presentes en diferentes formas en un sistema, es necesario seleccionar una unidad simple de energía en la que se pueden expresar todas ellas. La unidad SI empleada en los estudios termodinámicos es el julio (J); las cantidades relativamente grandes de energía se pueden expresar en kilojulios ($1 \text{ kJ} = 1000 \text{ J}$). Como el contenido de energía de un sistema es una propiedad «extensiva»† proporcional al «tamaño» del sistema, los términos que tienen que ver con los contenidos energéticos de sistemas y sus componentes hacen referencia a una cantidad estándar de compuesto, 1 mol. Todos los términos de energía empleados en este capítulo, a menos que se diga lo contrario, tendrán las unidades J mol^{-1} .

Con anterioridad a la adopción del SI, la unidad más usual de energía empleada en termodinámica era la caloría ($1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$), y en muchos libros de texto de biología todavía persiste como la unidad de uso común. Los valores de energía presentados en cal/mol se pueden convertir en valores de J mol^{-1} multiplicando por 4,184; de forma inversa, para convertir J mol^{-1} en cal/mol , simplemente se divide por 4,184.

CONSERVACIÓN DE LA ENERGÍA

La **1.ª ley de termodinámica** establece que «la energía total de un sistema aislado es constante, aunque dentro de ese sistema pueda cambiar de forma»; ello significa, en efecto, que la energía no puede ser creada ni destruida. Por tanto, un cambio en un sistema aislado no puede dar lugar a un aumento ni a un descenso de la energía interna (intrínseca) del sistema, sino que sólo puede redistribuir la energía que contiene entre las diferentes formas. Igual-

† Como opuesto de una propiedad «intensiva», p.e., la temperatura, que es independiente a la cantidad de material implicada.

mente, los cambios en un sistema cerrado, aunque pueden comprender redistribución de energía dentro del sistema y transferencia de energía entre el sistema cerrado y su ambiente, obviamente está sujeto a la 1.ª ley de la termodinámica, ya que un sistema cerrado más su ambiente constituyen un sistema aislado. Por tanto, cualquiera que sea la reacción que tenga lugar en un sistema cerrado, la suma de energías intrínsecas de ese sistema y su ambiente debe permanecer constante.

Si un sistema cerrado (T y P constantes) que inicialmente posee una energía interna total igual a U_1 sufre algún cambio por medio del cual alcanza una energía intrínseca diferente U_2 , la 1.ª ley nos asegura que el cambio en energía intrínseca, $\Delta U = (U_2 - U_1)$, se contrarresta por un cambio igual pero opuesto del contenido de energía intrínseca del ambiente. La interacción energética entre el sistema cerrado y su ambiente se lleva a cabo por (a) transferencia térmica y (b) producción de trabajo. Si la reacción en un sistema cerrado (T y P constantes) produce un cambio en su volumen, entonces debido a su expansión ($\Delta V \text{ m}^3$) el sistema obligatoriamente ejecuta un trabajo sobre el ambiente igual a $-w_{\text{obligatorio}} = -P\Delta V \text{ J mol}^{-1}$. [El signo menos se introduce debido a que la termodinámica considera convencionalmente los cambios de energía desde el punto de vista del sistema, y el trabajo hecho por el sistema en su ambiente es energía gastada por, y por tanto perdida para, el sistema.] La reacción puede ejecutar opcionalmente otros tipos varios de trabajo, de forma tal que la energía total gastada por el sistema en la ejecución de todos los tipos de trabajo (tanto obligatorio como opcional) se pueden sumar en un solo término como $-w \text{ J mol}^{-1}$. Las transferencias térmicas acompañantes (intercambios de calor) entre el sistema y su ambiente se designan como $q \text{ J mol}^{-1}$. Por tanto, en un sistema cerrado (T y P constantes), cualquier cambio en energía intrínseca ($\Delta U_{\text{sistema}} \text{ J mol}^{-1}$) será el resultado del intercambio de calor y el trabajo ejecutado; o sea,

$$\Delta U_{\text{sistema}} = (q - w) \text{ J mol}^{-1}$$

Energía intrínseca

La energía intrínseca (U) de un sistema es un atributo del sistema que depende de su estado presente y es independiente de su historia previa; es decir, no depende de cómo ha alcanzado el sistema su estado presente. Esto significa que la energía intrínseca es una así denominada *función de estado*. Por tanto, si un sistema cerrado (T y P constantes) originalmente en el estado X sufre un cambio espontáneo el cual produce un estado Y , el cambio en la energía intrínseca del sistema (ΔU) será el mismo cualquiera que sea el mecanismo empleado para efectuar el cambio. Esto es consecuencia del hecho de que ΔU representa la diferencia entre las energías intrínsecas del sistema en el estado X y en el estado Y y por muy tortuosa que sea la vía de la reacción, cada proceso comienza con el sistema en el estado X y acaba con el sistema en el estado Y .

Como ΔU es «independiente de la vía» y es igual a $(q - w)$, se deduce que $(q - w)$ debe ser también independiente de la vía, aunque los valores individuales de q y $-w$ serán característicos para cada ruta.

¿Se puede detectar y caracterizar una reacción por su cambio de calor asociado?

Con raras excepciones, la existencia de una reacción química estará asociada o bien con la liberación o bien con la absorción de calor. Esto significa que, dados unos métodos suficientemente sensibles para seguir el intercambio de calor entre un sistema cerrado y su ambiente, se pueden detectar las reacciones dentro del sistema. Esto ofrece la posibilidad adicional de emplear medidas cuantitativas de este intercambio de calor (por calorimetría) para determinar la magnitud de la reacción. Además acabamos de ver que la cantidad de calor intercambiado en el curso de una reacción entre un sistema cerrado (T y P constantes) y su ambiente, depende de la cantidad de trabajo llevada a cabo correlativamente por el sistema. Esto sugiere que antes de atribuir al calor de una reacción una significación (o constancia) injustificada, debemos investigar sus orígenes. De hecho, debemos relacionar la magnitud del intercambio de calor entre un sistema cerrado e isotérmico y su ambiente con el cambio total de su contenido de energía, y con su distribución. Para poder hacer esto debemos identificar tres funciones de estado adicionales del sistema y su ambiente, que son, *entalpía*, *entropía* y *energía libre*.

ENTALPÍA

Hemos visto que para una reacción en un sistema cerrado (T y P constantes),

$$\Delta U = (q_p - w) \quad \text{donde} \quad \begin{cases} q_p = \text{calor adquirido por el sistema procedente del ambiente (a presión constante)} \\ -w = \text{trabajo ejecutado por el sistema sobre su ambiente} \\ = -(w_{\text{obligatorio}} + w_{\text{opcional}}) \end{cases}$$

Ahora bien, $-w_{\text{obligatorio}} = -P\Delta V$, por lo que si la reacción ha procedido de forma tal que no se ha ejecutado ningún trabajo más que el obligatorio asociado al cambio de volumen del sistema (o sea, cuando $-w_{\text{opcional}} = 0$), entonces,

$$\Delta U = (q_p - P\Delta V) \quad \text{o,} \quad q_p = (\Delta U + P\Delta V)^\dagger$$

ENERGÍA + TRABAJO

† Si se permite cambiar la presión mientras que el volumen se mantiene constante (como en una bomba calorimétrica), entonces cuando no se ejecutase ningún trabajo opcional el cambio de calor será $q_p = \Delta U$. (No se hace ningún trabajo $P\Delta V$, ya que $\Delta V = 0$.)

El termodinámico reconoce que $(\Delta U + P\Delta V)$ mide el cambio de otra función de estado energética del sistema, la cual denomina *entalpía* (H); o sea,

$$(\Delta U + P\Delta V) = \Delta H$$

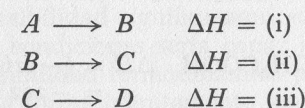
Por tanto $\Delta H = q_p$ y el cambio en entalpía ΔH puede definirse como «la cantidad de calor absorbido por un sistema cerrado isotérmico cuando, a presión constante, lleva a cabo un cambio de estado sin efectuar ningún trabajo excepto el asociado con su cambio de volumen». Si bajo estas condiciones se libera calor al ambiente, el sistema debe decrecer en entalpía (ΔH es negativo) y se dice que la reacción es *exotérmica*. La absorción de calor bajo estas condiciones es característica de una reacción *endotérmica* y evidencia un incremento en la entalpía del sistema (ΔH es positivo). En cada reacción química puede mostrarse que el signo y magnitud de ΔH es atribuible principalmente a la formación y ruptura de enlaces químicos. No obstante, no debemos confiar en que la exotermia es una indicación de cambio espontáneo. Hay reacciones que pueden darse espontáneamente y sin embargo su ΔH es negativo, cero o positivo, por lo que el signo del término ΔH no es un criterio de espontaneidad (véase la página 189).

Ley de Hess

Puesto que la entalpía es una función de estado, el valor de ΔH es invariable para cualquier cambio dado en un sistema cerrado (T y P constantes). Depende solamente del estado inicial y final del sistema y es independiente del mecanismo de la reacción que ha hecho posible el cambio. Ésta es la base de la **ley de Hess de la adición constante de calor**, la cual establece que «el cambio de una reacción particular es el mismo tanto si se lleva a cabo en una como en varias etapas».

La ley de Hess hace posible frecuentemente el cálculo del calor de reacción que no es posible medir directamente. Supóngase, por ejemplo, que el valor de ΔH para la reacción $A \rightarrow D$ es $-4,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ cuando se lleva a cabo a unas temperatura y presión fijadas. Si esta misma reacción se lleva a cabo de una forma escalonada, mientras se mantengan a través de todas las etapas las mismas temperatura y presión fijadas, la suma de los valores de ΔH para las reacciones contribuyentes será igual al valor de ΔH para el total de la reacción.

Por tanto, si,

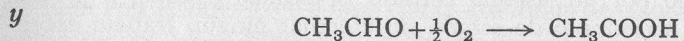
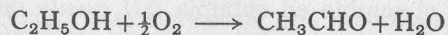


como $\Delta H = -4,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ para la reacción total $A \rightarrow D$, entonces (i) + (ii) + (iii) = $-4,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

EJEMPLO

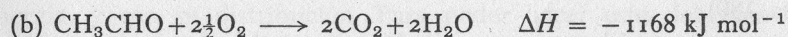
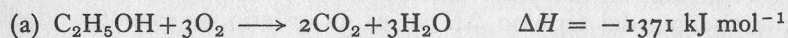
La bacteria *Acetobacter suboxydans* puede obtener energía para su crecimiento oxidando el etanol, primero a acetaldehído y después a ácido acético.

Calcular los valores de ΔH (a 293 K y presión atmosférica estándar) para las siguientes reacciones,

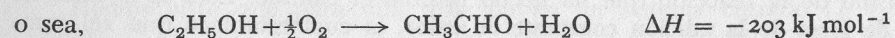
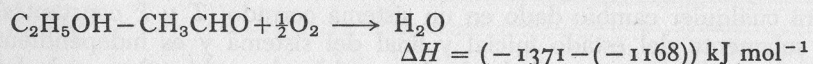


dados los siguientes calores de combustión a 293 K y presión atmosférica estándar, etanol = $-1371 \text{ kJ mol}^{-1}$, acetaldehído = $-1168 \text{ kJ mol}^{-1}$, ácido acético = -876 kJ mol^{-1} . (Estos valores representan los cambios de entalpía asociados con la oxidación completa de estos compuestos a 293 K y presión atmosférica estándar.)

1. Etanol a acetaldehído

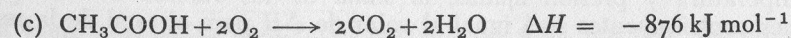
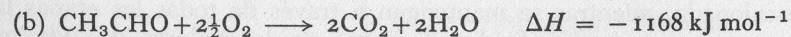


Sustraer (b) de (a),



Por tanto, ΔH para la oxidación del etanol a acetaldehído bajo las condiciones estándar = -203 kJ mol^{-1} .

2. Acetaldehído a ácido acético



Sustraer (c) de (b)



Por tanto, ΔH para la oxidación del acetaldehído a ácido acético bajo condiciones estándar es -292 kJ mol^{-1} .

ENTROPIA

La entropía (definida por el símbolo S) es, como la entalpía, una función de estado, y cualquier cambio en el estado de un sistema se podrá asociar con un cambio en su entropía $\Delta S = (S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}})$. No obstante, a diferencia de la entalpía, la entropía es esencialmente una función matemática sin ningún análogo físico sencillo. Aun pecando de dar una visión demasiado simplista a esta abstracción, podemos imaginar el valor de S de un sistema aislado como un índice de su estabilidad intrínseca. Cuanto más grande es la entropía, más estable es un sistema y menor es la capacidad de cambio espontáneo.

La 3.ª ley de la termodinámica establece que «a la temperatura de cero absoluto (0 K) los cristales perfectos de todos los compuestos poseen entropía cero». De ello se deduce que la entropía de cada compuesto aumenta solamente con la temperatura, siendo medida su cantidad en $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. La termodinámica estadística sugiere que la entropía de un sistema es una medida de la distribución al azar de la energía en el sistema y por eso asocia la entropía con el número de distintos niveles de energía a disposición del sistema. Éste es el origen de los intentos de «explicar» la entropía como una medida del desorden del sistema. Por ejemplo, cuanto más caótico es el sistema, más grande es su entropía; cuanto más ordenado sea el sistema, más pequeña será su entropía. O, de otra manera, cuanto mayor es el contenido de información del sistema, menor es su entropía; la carencia de información (o sea, desorden) se asocia con un aumento de entropía. Aunque cada una de estas analogías puede revelar algún aspecto significativo de la entropía, ninguna es adecuada por completo y no deben tomarse demasiado literalmente.

Uno de nuestros objetivos en este capítulo es descubrir cómo la termodinámica clásica nos capacita para predecir la posibilidad, o lo contrario, de una reacción propuesta en un sistema dado. Donde la 1.ª ley parece inadecuada, la 2.ª ley de la termodinámica puede proveernos del criterio necesario de posibilidad, ya que la 2.ª ley nos informa de que en un sistema cerrado las únicas reacciones que pueden tener lugar espontáneamente son aquellas que aumentan la entropía total del sistema y su ambiente. Por tanto, el criterio para que se dé un cambio espontáneo en un sistema cerrado se define como

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} = \text{un valor positivo}$$

Si $\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} = 0$, el sistema (aislado) total permanece en equilibrio, por lo que cualquier reacción asociada a un cambio nulo en la entropía total del sistema aislado puede producirse bajo condiciones de reversibilidad termodinámica perfecta. [La reversibilidad significa aquí «de una manera tal que una reversión infinitésima de las condiciones sería capaz de revertir la dirección del flujo de energía».] La reversibilidad termodinámica perfecta infiere que la reacción debe tener lugar de una forma infinitamente lenta tal que sus componentes puedan mantenerse constantemente en equilibrio perfecto de temperatura y presión con su ambiente. Por tanto es un ideal no accesible en la práctica aunque puede aproximarse en ciertas situaciones; p.e. la reacción en una célula elec-

troquímica y su punto potenciométrico nulo (pág. 329). Aun así, el concepto de reversibilidad termodinámica no es el menos importante, ya que puede mostrarse que si un cambio espontáneo en un sistema cerrado (T y P constantes) puede tener lugar bajo condiciones de reversibilidad termodinámica, entonces el cambio en entropía del sistema ($\Delta S_{\text{sistema}}$) sería igual a q_{rev}/T donde q_{rev} es el calor adquirido por transferencia térmica en condiciones reversibles a T K. Como bajo estas condiciones $\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} = 0$, el $\Delta S_{\text{ambiente}}$ correspondiente debe ser igual a $-q_{\text{rev}}/T$. Como veremos más tarde (pág. 192), esta relación nos capacita para obtener valores aproximados de ΔS para reacciones en las cuales se puede medir un valor de q_{rev} bajo condiciones casi perfectas de reversibilidad termodinámica.

De esta descripción de las condiciones rigurosas de reversibilidad termodinámica se deduce que todos los procesos naturales que tienen lugar a una velocidad significativa son termodinámicamente irreversibles; de ello también se deduce que un proceso ocurrirá de modo espontáneo solamente si aumenta la entropía neta del sistema cerrado y su ambiente.

ENERGÍA LIBRE

El criterio de espontaneidad de la 2.^a ley (posibilidad de producción independiente) para una reacción en un sistema cerrado (T y P constantes) tal como se ha definido anteriormente, es algo inconveniente, ya que nos obliga a tener en cuenta los cambios de entropía tanto en el sistema mismo como en su ambiente. Sería más satisfactorio si pudiésemos obtener la misma información a partir de cambios en el sistema cerrado sólo, y por tanto evitarnos la necesidad de evaluar los cambios en su ambiente. Afortunadamente, somos capaces de hacer exactamente esto, ya que puede observarse que la 1.^a ley requiere que,

$$\Delta S_{\text{ambiente}} = \frac{\text{calor absorbido por el ambiente}}{T}$$

de donde,

$$\Delta S_{\text{ambiente}} = \frac{-\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$$

El criterio de cambio espontáneo bajo condiciones termodinámicamente irreversibles (de no equilibrio) en un sistema cerrado (T y P constantes), por ejemplo,

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} > 0,$$

se convierte en,

$$\Delta S_{\text{sistema}} - \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T} > 0$$

de donde,

$$\Delta H_{\text{sistema}} - T\Delta S_{\text{sistema}} < 0$$

(A partir de ahora podemos omitir el subfijo «sistema» ya que estamos considerando solamente cambios en las propiedades del sistema cerrado.)

Como ΔH y ΔS son cambios en funciones de estado, el término ($\Delta H - T\Delta S$) es una medida del cambio en otra función de estado denominada **energía libre de Gibbs** (así denominada, y con el símbolo G , en honor de John Willard Gibbs, quien atrajo la atención sobre su significado en sistemas mantenidos a presión constante).

Por tanto,

$$\Delta H - T\Delta S = \Delta G$$

y el criterio de reacción espontánea en un sistema cerrado (T y P constantes) puede expresarse sucintamente como sigue:

- (i) sistema que todavía no está en equilibrio (o sea, reacciones que tienen lugar bajo condiciones de irreversibilidad termodinámica)

$$\Delta G < 0$$

- (ii) en el equilibrio (condiciones de reversibilidad termodinámica)

$$\Delta G = 0$$

Esto significa que en cualquier sistema cerrado (T y P constantes) que todavía no ha alcanzado el equilibrio, sólo pueden producirse espontáneamente las reacciones exergónicas (ΔG negativo). Si bajo condiciones dadas una reacción propuesta $A + B \rightarrow C + D$ es endergónica (digamos, $\Delta G = +5 \text{ kJ mol}^{-1}$), entonces la reacción inversa $C + D \rightarrow A + B$ será exergónica ($\Delta G = -5 \text{ kJ mol}^{-1}$) y sólo esta reacción inversa podrá ocurrir espontáneamente.†

EJEMPLO

La hidrólisis del trifosfato de adenosina que libera su grupo fosfato terminal es una reacción de importancia bioquímica considerable, y se han hecho muchos intentos de medir los valores de ΔH , ΔS y ΔG para esta reacción a temperatura y valores de pH «fisiológicos». En una de estas determinaciones a 309 K (o sea, 36°C) y pH 7 en la presencia de iones Mg^{2+} , se calculó que cuando ΔH era

† La energía libre de Gibbs de un sistema cerrado (T y P constantes) se ha representado frecuentemente como una medida de la capacidad del sistema para efectuar trabajo útil (o sea, opcional). Una reacción exergónica es capaz teóricamente de efectuar trabajo útil ($-w_{\text{opcional}}$) hasta un máximo de $-\Delta G \text{ J mol}^{-1}$, pero de hecho, cualquier proceso espontáneo que se produce a una velocidad medible es menos eficiente en su capacidad de efectuar trabajo útil; o sea, bajo condiciones termodinámicamente irreversibles $-w_{\text{opcional}} < -\Delta G$ (véase la p. 186).

$-20,08 \text{ kJ mol}^{-1}$, ΔS era $+35,21 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Calcular el valor correspondiente de ΔG en la reacción.

Para una reacción isotérmica a presión constante en un sistema cerrado,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Para la reacción dada,

$$\Delta G = ? \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta H = -20\,080 \text{ J mol}^{-1}$$

$$T = 309 \text{ K}$$

$$\Delta S = +35,21 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación de arriba,

$$\Delta G = -20\,080 - (309 \times 35,21) \text{ J mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{De donde, } \Delta G &= -20\,080 - 10\,880 \text{ J mol}^{-1} \\ &= \underline{-30,96 \text{ kJ mol}^{-1}} \end{aligned}$$

Cuando se analizan cambios químicos en sistemas de componentes múltiples (T y P constantes), frecuentemente resulta útil subdividir el cambio total de energía libre del sistema entre las contribuciones hechas por cambios en sus componentes individuales. Si un componente individual (i) cambia en una magnitud de dn_i mol, mientras los otros componentes (así como T y P) permanecen inalterados, entonces la contribución resultante hecha al total del cambio de energía libre del sistema (dG) viene dado por $\mu_i dn_i$, donde μ_i se denomina el «potencial químico» de ese componente. La consideración del dG de un sistema como el resultado de las contribuciones μdn de sus componentes puede simplificar considerablemente la valoración energética de sistemas abiertos, y es en termodinámica estadística donde el concepto de potencial químico ha dado más resultado. Aun así, para que cualquier sistema esté en equilibrio el potencial químico de cada componente debe ser idéntico en todas las partes del sistema. Como ilustración, consideremos el sistema (descrito en el capítulo 4, p. 72) en el que se pone de manifiesto una presión osmótica. La adición de n_2 mol de soluto al volumen $V \text{ m}^3$ de disolvente puro decrece el potencial químico de ese disolvente en $n_2 RT \text{ J}$. Si esta disolución es separada por una membrana semipermeable del disolvente puro (a la misma T y P) se crea un sistema inestable el cual solamente puede alcanzar el equilibrio cuando el potencial químico del disolvente se iguala en todas las partes del sistema. La transferencia espontánea del disolvente desde la parte del sistema donde posee el potencial químico más alto (disolvente puro) a aquella en la que tiene un potencial químico menor (disolución) es la expresión de esta tendencia hacia un nuevo equilibrio. Pero la aplicación de una presión adicional ($\Delta P \text{ Pa}$) a la disolución elevará el potencial químico de su disolvente en una magnitud $V\Delta P \text{ J}$, y si ΔP es tal que $V\Delta P = n_2 RT$ entonces el descenso del potencial químico del disolvente por la adición de soluto se contrarresta exactamente por la elevación de su po-

tencial químico resultante de aplicar la presión. Este valor de ΔP es la presión osmótica de la disolución (π), el cual explica la afirmación (p. 75) de que «la presión osmótica de una disolución es la presión que debe ejercerse en la disolución para elevar el potencial químico de su disolvente de forma tal que iguale el del disolvente puro a la misma temperatura».

REACCIONES ESPONTÁNEAS

Reconocemos los procesos espontáneos por su aparente inevitabilidad. Casi intuitivamente aceptamos que el calor debe transferirse de un cuerpo caliente a uno frío o que los cuerpos deben caer desde una altura. Una característica de estos sucesos es que son aparentemente unidireccionales y pueden aprovecharse (opcionalmente) para producir trabajo útil. Ahora tenemos algún conocimiento acerca de lo que causa tales reacciones en sistemas cerrados (T y P constantes). La motivación tras estas reacciones se revela como la tendencia a incrementar la entropía total del sistema cerrado más su ambiente hasta que alcanza su máximo valor. El que una determinada reacción pueda contribuir o no a este fin es lo que determina si ocurrirá o no espontáneamente. Limitándonos nosotros mismos a una apreciación del sistema cerrado sólo, encontramos que los dos factores que determinan conjuntamente si una reacción será espontánea son (a) el cambio de entalpía del sistema, ΔH , y (b) el cambio de entropía del sistema, ΔS . Como $\Delta H - T\Delta S = \Delta G$, cuando consideramos el signo y la magnitud de ΔG (el cambio en energía libre de Gibbs del sistema) estamos examinando el resultado de las contribuciones de ΔH y $-T\Delta S$ y somos capaces de afirmar que sólo las reacciones con un ΔG negativo (o sea, reacciones exérgicas) pueden darse espontáneamente.† Una palabra de aviso: mientras que el reconocimiento de la naturaleza exérgica de una reacción nos capacita para predecir que puede ocurrir espontáneamente, no nos permite inferir si procederá rápidamente o incluso con una velocidad medible. Como veremos (capítulo 10), la rapidez con que tienen lugar aún las reacciones más exérgicas viene determinada por otros factores, p.e. la energía de activación de la etapa limitante de la velocidad en su mecanismo.

Como cada cambio espontáneo que se da en un sistema aislado debe aumentar su entropía, podemos predecir con confianza que a través de toda la serie de procesos espontáneos el contenido de energía de cada sistema aislado que todavía no ha alcanzado el equilibrio se va distribuyendo (aunque lentamente) de tal forma que su entropía va aumentando. La *ley de Clausius* establece esto declarando que «la energía del universo es constante pero su entropía va aumentando hacia un máximo». De acuerdo con ello, la perspectiva del universo es de un inevitable progreso hacia la «muerte entrópica» —el estado final de

† Las reacciones isotérmicas son:
Exotérmicas si ΔH es negativo; Endotérmicas si ΔH es positivo;
Exérgicas si ΔG es negativo; Endergónicas si ΔG es positivo.

equilibrio donde la entropía es máxima y se ha agotado la capacidad de cambio espontáneo.

Resumiendo: hemos identificado en términos de termodinámica clásica lo que impele una reacción en un sistema cerrado (T y P constantes) y lo que determina su fin.

¿Qué hace que se produzca? — la tendencia a incrementar la entropía neta del sistema cerrado más su ambiente. [Expresada en términos del sistema cerrado solo, como su tendencia a disminuir su energía libre.]

¿Cuándo para? — cuando se alcanza el equilibrio, en cuyo estado la entropía neta del sistema más su ambiente tiene su máximo valor. [Cuando la energía libre del sistema cerrado ha caído a su valor mínimo.]

ESTADOS TERMODINÁMICOS ESTÁNDAR Y FUNCIONES ESTÁNDAR

Para poder comparar los cambios energéticos asociados con las diferentes reacciones, debemos estandarizar primero las condiciones de reacción. Por convención, las condiciones estándar de reacción se definen como sigue: temperatura, 298,15 K; presión, 1 atmósfera (o sea, 101 325 Pa); composición, todos los componentes en su estado estándar definido.

El estado estándar de una sustancia se define como la sustancia pura según existe a 298 K y presión atmosférica estándar, p.e. amoníaco gaseoso puro, agua líquida y glucosa sólida. Para reactantes en disolución, el estado estándar del disolvente se define generalmente como la actividad unidad (fracción molar ideal de 1); para solutos el estado estándar es, también, la actividad unidad, por lo que si se usan molaridades, el estado estándar del soluto es su disolución ideal (hipotética) de 1 mol dm⁻³ (p. 66).

Un subfijo especial identifica las propiedades termodinámicas de las reacciones bajo condiciones estándar. Así ΔG° define el cambio estándar de energía libre de Gibbs que va asociado con una reacción en la que 1 mol de reactante da lugar a producto(s) cuando se mantienen todos en sus estados estándar a 298 K y presión atmosférica estándar. Éstos y otros símbolos usados en cálculos termodinámicos se encuentran en la Tabla 7.1, aunque el significado de muchos de ellos sólo se explica posteriormente en este capítulo.

Cálculo y medida de los valores de ΔH y ΔS

Como trataremos principalmente con valores de ΔG , los métodos de determinación de valores de ΔH y ΔS serán tan sólo indicados brevemente. Cualquier texto elemental de termoquímica puede proporcionar detalles adicionales.

1. Cambio de entalpía (ΔH)

El calor molar estándar de formación (ΔH_f°) de un compuesto es «el cambio de calor asociado a la formación de 1 mol de compuesto en su estado estándar a partir de sus elementos también en estado estándar». La entalpía de cualquier elemento en su estado estándar se define arbitrariamente como cero y esto

Tabla 7.1

ΔG	= cambio en la energía libre de Gibbs cuando la reacción tiene lugar a temperatura y presión constantes y bajo condiciones arbitrarias pero definidas.
ΔG°	= ΔG bajo condiciones estándar de 298,15 K, presión atmosférica estándar (101 325 Pa) y los componentes en sus estados estándar.
$\Delta G^{\circ\prime}$	= ΔG para una reacción en disolución bajo condiciones estándar con sus componentes en sus estados estándar excepto para la actividad del ion H ⁺ (tomada como pH 7, a no ser que se especifique otro pH).
$\Delta H, \Delta H^\circ, \Delta H^{\circ\prime}$ $\Delta S, \Delta S^\circ, \Delta S^{\circ\prime}$	} los subfijos denotan las condiciones de reacción detalladas para $\Delta G, \Delta G^\circ, \Delta G^{\circ\prime}$
K_{eq}	= constante de equilibrio termodinámica (verdadera) — calculada a partir de las actividades de los componentes tal como coexisten en el equilibrio.
K_c	= constante de equilibrio — calculada a partir de las concentraciones en el equilibrio.
R	= constante de los gases (8,314 J K ⁻¹ mol ⁻¹)
T	= temperatura absoluta (K)

significa que el ΔH_f° de un compuesto es igual a la entalpía de 1 mol de ese compuesto en su estado estándar. Existen tablas que registran los valores de ΔH_f° de la mayoría de compuestos orgánicos más comunes, y a partir de estos valores se puede calcular el ΔH_r° de una reacción por diferencia, o sea,

$$\Delta H_r^\circ = (\text{suma de los valores de } \Delta H_f^\circ \text{ de los productos}) \\ - (\text{suma de los valores de } \Delta H_f^\circ \text{ de los reactantes})$$

Los métodos experimentales de determinación de valores de ΔH (incluidos los valores de ΔH_f°) obtienen sus valores:

- a partir de la calorimetría «directa» a presión constante ($\Delta H = q_p$);
- a partir de la calorimetría «indirecta» a volumen constante en una bomba calorimétrica; esto da un valor para q_v a partir del cual puede calcularse ΔH ;
- a partir de los calores de combustión de los componentes de la reacción;
- por aplicación de la ley de Hess (el método (c) es un ejemplo de esto);
- a partir del valor de la constante de equilibrio, junto con la forma en que ésta cambia con la temperatura (p. 218).

2. Cambio de entropía (ΔS)

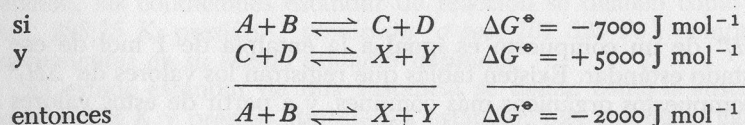
También existen tablas que recopilan los valores de la entropía molar estándar (S°) de sustancias comunes. Para reacciones cuyos componentes aparecen en estas tablas, el ΔS° se obtiene por diferencia, o sea,

$$\Delta S^\circ = (\text{suma de los valores de } S^\circ \text{ de los productos}) \\ - (\text{suma de los valores de } S^\circ \text{ de los reactantes})$$

Los valores no estándar de ΔS pueden obtenerse a partir de reacciones termodinámicamente reversibles e isotérmicas, siendo iguales a q_{rev}/T (pág. 186). Por otra parte, el valor de ΔS para cualquier reacción isotérmica puede calcularse a partir de sus valores de ΔH y ΔG sustituyendo éstos en la ecuación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

ΔG° ; CAMBIO DE ENERGÍA LIBRE BAJO CONDICIONES ESTÁNDAR

El cambio en la energía libre de Gibbs asociado con cualquier reacción dependerá de la temperatura y presión y de las actividades de los componentes de la reacción que predominen en el curso de ésta.† Fijando éstas a 298 K y presión atmosférica estándar, con todos sus componentes en su estado estándar (en actividades unidad), puede considerarse a las reacciones como si se estuviesen produciendo bajo idénticas condiciones en sistemas estándar; entonces se puede definir estrictamente el cambio de energía libre estándar de cada reacción (ΔG°). Un corolario muy útil es considerar que estos valores de ΔG° son aditivos, por ejemplo,



Este tratamiento puede compararse con la ley de Hess que estudia los valores de ΔH de una forma similar.

Si se da un valor del cambio de energía libre de Gibbs de una reacción a una temperatura distinta de 298 K, se debe indicar la temperatura real. Por tanto, para una reacción a 310 K, el valor modificado de ΔG° debe indicarse como « ΔG° a 310 K igual a ... J mol⁻¹». De acuerdo con esta notación, el valor estándar primario de ΔG° , que se escribe normalmente sin ninguna cualificación, debería escribirse como « ΔG° a 298 K». Alternativamente, la temperatura de la reacción puede anotarse como un subíndice en K, p.e. « ΔG° a 288 K» es igual a « ΔG_{288}° ». Lo importante que debe recordarse acerca de tales valores es que nos informan únicamente del comportamiento de las reacciones a una sola temperatura. Por tanto, si se deben sumar valores de ΔG° , todos deben estar determinados a la misma temperatura, p.e. un valor de ΔG° a 298 K para una reacción no puede sumarse a un valor de ΔG° a 303 K para otra reacción dando todavía un resultado neto significativo.

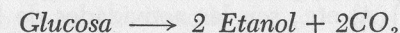
El significado de otro término modificado de ΔG° se discutirá más tarde en este capítulo (p. 196); éste es $\Delta G^{\circ'}$; el cual se refiere a reacciones relacionadas con iones H⁺ las cuales se producen bajo otra clase de condiciones es-

† Cuando se consideran valores de ΔG° o ΔG , debe recordarse que sólo para reacciones producidas en condiciones isotérmicas y a presión constante, el «cambio de energía libre de Gibbs» tiene una interpretación sencilla.

tándar pero a un pH distinto de cero. Los valores de $\Delta G^{\circ'}$ determinados para reacciones a temperaturas distintas de 298 K son valores estándar «doblemente modificados», por ejemplo, « $\Delta G^{\circ'}$ a 310 K y pH 7,5».

EJEMPLO

El ΔG_f° de la glucosa y el etanol en disolución acuosa es igual a $-917,0$ y $-181,6$ kJ mol⁻¹ respectivamente, y ΔG_f° para el dióxido de carbono como gas es $-394,5$ kJ mol⁻¹. Deducir el ΔG° para la reacción neta de la fermentación alcohólica.



en disolución acuosa (a 298 K) con desprendimiento de CO₂ gaseoso.

Como los valores de ΔG° son aditivos,

$$\Delta G^\circ = (\text{suma de los valores de } \Delta G_f^\circ \text{ de los productos}) - (\text{suma de los valores de } \Delta G_f^\circ \text{ de los reactantes})$$

En el presente ejemplo

$$\Delta G^\circ = (2 \times \Delta G_f^\circ \text{ etanol en disolución acuosa} + 2 \times \Delta G_f^\circ \text{ CO}_2 \text{ como gas}) - (\Delta G_f^\circ \text{ glucosa en disolución acuosa}).$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta G^\circ &= ((2 \times -181,6) + (2 \times -394,5)) - (-917,0) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= ((-363,2) + (-789,0)) + 917,0 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -1152,2 + 917,0 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -235,2 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\therefore \Delta G^\circ \text{ para la reacción neta} = -235,2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Algunos métodos para la determinación del valor de ΔG° de una reacción

- 1 A partir de las energías libres estándar de formación de productos y reactantes, $\Delta G^\circ = (\text{suma de los valores de } \Delta G_f^\circ \text{ de los productos}) - (\text{suma de los valores de } \Delta G_f^\circ \text{ de los reactantes})$.
- 2 A partir de los valores conocidos de ΔG° para reacciones cuyo balance neto es la reacción cuyo valor de ΔG° se requiere.
- 3 A partir de los valores conocidos de ΔH° y ΔS° para la reacción, sustituyéndolos en la ecuación $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$.
- 4 A partir del valor de la constante de equilibrio de la reacción (véase más adelante).
- 5 Para reacciones de oxidación-reducción, a partir de la diferencia entre los potenciales de electrodo estándar de los pares redox componente (véase más adelante y la p. 334).

Relación entre el valor de ΔG° y el valor de la constante de equilibrio K_{eq} de una reacción química reversible

Una reacción química reversible en un sistema cerrado, isotérmico y a presión constante, continúa hasta que el sistema alcanza un estado de equilibrio ca-

racterizado, termodinámicamente, por su contenido mínimo en energía libre (página 190). La composición química de este estado de equilibrio es definido por la constante de equilibrio de la reacción (capítulo 8, p. 209). Por tanto, la reacción isotérmica $A + B \rightleftharpoons C + D$ se dirige hacia un equilibrio en el cual las actividades de los componentes de la reacción están relacionadas de acuerdo con la ecuación

$$K_{\text{eq}} = \frac{(C)(D)}{(A)(B)} \quad \text{donde} \quad \begin{cases} K_{\text{eq}} = \text{constante de equilibrio verdadero (termodinámico)} \\ \text{para la reacción a } T \text{ K.} \\ (A) \text{ etc., son las actividades de los componentes de la} \\ \text{reacción en el equilibrio a } T \text{ K} \end{cases}$$

Si en vez de medir las actividades de los componentes en el equilibrio se miden sus concentraciones y se usan *estos* valores para calcular la constante de equilibrio, se obtiene una constante de equilibrio aproximada (K_c) que es igual a la constante termodinámica K_{eq} sólo en una disolución ideal (infinitamente diluida; véase pp. 55 y 215).

Se puede demostrar que la constante de equilibrio de una reacción isotérmica se relaciona con el cambio de la energía libre de Gibbs a esa temperatura (y presión atmosférica estándar) de la forma definida por la ecuación

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} \quad \text{donde} \quad \begin{cases} R = \text{constante de los gases} \\ = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ T = \text{temperatura en K} \\ K_{\text{eq}} = \text{constante de equilibrio verdadera a } T \text{ K} \\ \Delta G^\circ = \Delta G^\circ \text{ a } T \text{ K} \end{cases}$$

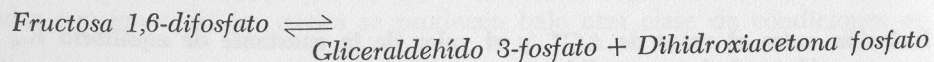
Puesto que, para reacciones producidas en disoluciones muy diluidas, K_{eq} y K_c son aproximadamente iguales, para estas reacciones,

$$\Delta G^\circ \text{ a } T \text{ K es aproximadamente igual a } -RT \ln K_c$$

La utilidad de esta importante relación se ilustra en el siguiente ejemplo.

EJEMPLO

Durante la glucólisis, la fructosa 1,6-difosfato se rompe para dar gliceraldehído 3-fosfato más dihidroxiacetona fosfato. Además, durante la glucogénesis, la fructosa 1,6-difosfato se sintetiza a partir de estos fosfatos de triosa. Un solo enzima, aldolasa, cataliza ambos procesos los cuales son debidos a una reacción químicamente reversible,



Si la constante de equilibrio termodinámico de esta reacción (de izquierda a derecha según se escribe) es igual a $8,91 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, calcular el valor de ΔG° para la ruptura de la fructosa difosfato ($R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Como no se menciona explícitamente ninguna temperatura, debemos asumir que los valores de K_{eq} y ΔG° se refieren a la reacción llevada a cabo isotérmicamente a 298 K. La catálisis enzimática no altera el valor de K_{eq} de la reacción y podemos aplicar la siguiente ecuación,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} \quad \text{donde} \quad \begin{cases} R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ T = 298 \text{ K} \\ K_{\text{eq}} = 8,91 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \end{cases}$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación,

$$\Delta G^\circ = -(8,314 \times 298 \times 2,303 \log K_{\text{eq}}) = -5706 \log K_{\text{eq}}$$

$$\text{Pero} \quad \log K_{\text{eq}} = \log (8,91 \times 10^{-5}) = \bar{5},95 = -4,05$$

$$\therefore \Delta G^\circ = -(5706 \times -4,05) \text{ J mol}^{-1} = 23\,120 \text{ J mol}^{-1}$$

Entonces, ΔG° para la reacción es $23,12 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Relación entre ΔG° y ΔE° para una reacción de oxidación-reducción

Cuando interaccionan pares redox oxidantes y reductores con diferentes potenciales de electrodo estándar (E°) (capítulo 12, p. 334), la ΔG° de esta interacción se relaciona con ΔE° por la siguiente ecuación,

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$$

donde n = número de electrones transferidos por molécula del reductor al oxidante

$$F = \text{constante de Faraday} = 96\,487 \text{ C mol}^{-1} = 96\,487 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

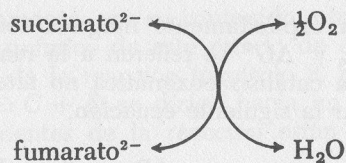
ΔE° = f.e.m. = diferencia entre los potenciales de electrodo estándar de los pares redox contribuyentes (en V)

El potencial de electrodo estándar práctico, E_\circ (pág. 333), es ligeramente diferente de E° para un par de oxidación-reducción en disoluciones relativamente diluidas, por lo que es normal en tales casos emplear la ecuación más aproximada,

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E_\circ \quad (\text{véase la p. 334})$$

EJEMPLO

Gran parte del conocimiento actual sobre los procesos de transporte de electrones en las mitocondrias procede del estudio del complejo de enzimas y cofactores conocido como succinoxidasa. Los miembros de este complejo cooperan para acoplar la oxidación del succinato con la reducción del oxígeno a agua,



Si ΔG° a pH 7 para esta reacción es $151,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, ¿cuántas veces es mayor el valor del potencial de electrodo estándar (E_{\bullet}') del par redox $\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}$ que el valor correspondiente de E_{\bullet}' para el par redox fumarato|succinato (a 298 K y pH 7)?

Podemos aplicar la siguiente ecuación

$$\Delta G^{\circ} = -nF\Delta E_{\bullet}' \quad \text{donde} \quad \begin{cases} \Delta G^{\circ} = -151,2 \text{ kJ mol}^{-1} \\ n = 2 \\ F = 96,487 \text{ kJ V}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \Delta E_{\bullet}' = ? \text{ V} \end{cases}$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación,

$$-(151,2 \times 10^3) = -2 \times (96,487 \times 10^3) \times \Delta E_{\bullet}'$$

de donde

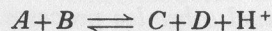
$$\Delta E_{\bullet}' = \frac{151,2}{192,97} = 0,78 \text{ V}$$

Por tanto, a 298 K y pH 7, el E_{\bullet}' del par oxidante ($\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}$) es más positivo que el E_{\bullet}' del par reductor (fumarato|succinato) en 0,78 V veces (véase la figura 12.6, p. 356).

Significado de ΔG° (aplicado a reacciones relacionadas con iones H^+)

Si en una reacción participan iones H^+ , el pH del sistema debe mantenerse a 0 para que existan las condiciones estándar a las cuales hace referencia ΔG° . Este estado altamente ácido no es real para sistemas biológicos, por lo que generalmente empleamos valores de ΔG° , donde ΔG° es el cambio de energía libre de Gibbs bajo condiciones estándar excepto que el pH no se mantiene a cero, sino a cualquier otro valor, que se indica.

El valor de ΔG° para una reacción a un pH dado difiere de su valor de ΔG° (a pH 0) en una magnitud determinada por el valor del pH no estándar. Consideremos la reacción



entonces,

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{(C)(D)(\text{H}^+)}{(A)(B)} \quad (\text{véase la p. 201})$$

donde (A), (B), (C) y (D) son las actividades estándar mantenidas de esos componentes. Por definición, todos estos componentes están con una actividad unidad, pero $(\text{H}^+) \neq 1$

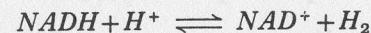
$$\begin{aligned}
 \therefore \Delta G^{\circ} &= \Delta G^{\circ} + RT \ln (\text{H}^+) \\
 &= \Delta G^{\circ} + RT 2,303 \log (\text{H}^+)
 \end{aligned}$$

Y como $\text{pH} = -\log (\text{H}^+)$

$$\therefore \Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ} - 2,303 RT \text{ pH}$$

EJEMPLO

El dinucleótido de nicotinamida adenina (NAD) es uno de los «agentes de transporte de electrones» más importantes de las células vivas. Puede existir en forma oxidada (NAD^+) y reducida (NADH) y esta última puede, al menos teóricamente, oxidarse para dar la primera de acuerdo con la ecuación,



Si ΔG° para esta reacción es $-21,84 \text{ kJ mol}^{-1}$, calcular el valor de ΔG° a pH 7. (Constante de los gases $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.)

Para la oxidación de NADH por H^+ a pH 7,

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{(\text{NAD}^+) \cdot p_{\text{H}_2}}{(\text{NADH})(\text{H}^+)}$$

Como (NAD^+), p_{H_2} y (NADH) son estándar por definición, todos ellos son iguales a 1.

$$\therefore \Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ} + 2,303 RT \log \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

Y como $\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}^+]}$

$$\therefore \Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ} + 2,303 RT \text{ pH} \quad \text{donde} \quad \begin{cases} \Delta G^{\circ} = -21,84 \text{ kJ mol}^{-1} \\ R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ T = 298 \text{ K} \\ \text{pH} = 7 \end{cases}$$

$$\begin{aligned}
 \therefore \Delta G^{\circ} &= -21\,840 + (2,303 \times 8,314 \times 298 \times 7) \text{ J mol}^{-1} \\
 &= -21\,840 + 39\,940 \text{ J mol}^{-1} \\
 &= +18\,100 \text{ J mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Por tanto, ΔG° para la oxidación de NADH por H^+ a pH 7 es igual a $+18,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, aun cuando para la misma reacción a pH 0, ΔG° es igual a $-21,84 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Dependencia de ΔG° con respecto a la temperatura

Los biólogos se interesan frecuentemente por los valores de ΔG° para reacciones a otras temperaturas distintas a 298 K (particularmente a sus temperaturas de incubación favoritas de 30°C y 37°C; o sea, 303 K y 310 K). Afortunadamente, se puede predecir la forma en que ΔG° cambia con respecto a la temperatura para una determinada reacción, ya que depende de la ΔH° de la reacción. La relación entre ΔG° y la velocidad de cambio de ΔH° con la temperatura se define por la siguiente forma de la ecuación de Gibbs-Helmholtz:

$$\frac{d(\Delta G^\circ/T)}{dT} = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

Cuando se integra esta ecuación (considerando que ΔH° es independiente de la temperatura) obtenemos la siguiente relación,

$$\frac{\Delta G^\circ}{T} = \frac{\Delta H^\circ}{T} + \text{constante}$$

Ésta es la ecuación de una línea recta, $y = ax + b$ (p. 11), donde $y = \Delta G^\circ/T$, $x = 1/T$, $a = \Delta H^\circ =$ una constante y $b =$ constante. Por tanto, si se representan los valores de $\Delta G^\circ/T$, en función de los valores correspondientes de $1/T$ para una reacción a temperatura constante, se obtiene una línea recta cuya pendiente es ΔH° .

El valor de ΔG° (ΔG_2°) a la temperatura T_2 K, puede derivarse por tanto del valor conocido de ΔG° (ΔG_1°) a la temperatura T_1 K si se conoce también ΔH° , ya que estos valores pueden sustituirse en la siguiente ecuación (obtenida a partir de la forma integrada de la ecuación de Gibbs-Helmholtz),

$$\frac{\Delta G_2^\circ}{T_2} - \frac{\Delta G_1^\circ}{T_1} = \Delta H^\circ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Esta ecuación se puede reordenar para dar la siguiente forma más conveniente,

$$\frac{\Delta G_2^\circ}{T_2} = \frac{\Delta G_1^\circ}{T_1} - \Delta H^\circ \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

Como $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$, el valor de la constante de equilibrio K_{eq} se ve afectada de modo similar por la temperatura de una forma que está en relación con el valor de ΔH° de la reacción. La ecuación aplicable (conocida como ecuación de van't Hoff, p. 218) es $\frac{d(\ln K_{eq})}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$, y es simplemente otra expresión de

la ecuación de Gibbs-Helmholtz usada antes. La ecuación de van't Hoff y sus implicaciones se discutirán en el cap. 8 (p. 218-220), pero resultará obvio, a partir

de lo que hemos deducido anteriormente con respecto al cambio en el valor de ΔG° con la temperatura, que a partir de los valores de K_{eq} a dos temperaturas es posible determinar un valor aproximado de ΔH° para una reacción químicamente reversible; se puede calcular simultáneamente ΔG° debido a que es igual a $-RT \ln K_{eq}$ y ΔS° puede obtenerse a partir de los valores de ΔH° y ΔG° sustituyendo en la ecuación $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$.

EJEMPLO

Frecuentemente se afirma que la hidrólisis de ATP dando ADP más fosfato inorgánico bajo «condiciones aproximadamente fisiológicas» a 36°C está asociada a un ΔG° de $-30,96 \text{ kJ mol}^{-1}$ y a un ΔH° de $-20,08 \text{ kJ mol}^{-1}$. Esta temperatura puede sin duda considerarse «aproximadamente fisiológica» para un mamífero de sangre caliente, pero ¿cuál será el valor de ΔG° para esta reacción en el músculo de un bacalao del Mar del Norte, a 5°C?

Podemos aplicar la forma integrada de la ecuación de Gibbs-Helmholtz,

$$\frac{\Delta G_2^\circ}{T_2} = \frac{\Delta G_1^\circ}{T_1} - \frac{\Delta H^\circ (T_2 - T_1)}{T_1 T_2}$$

donde $\Delta G_2^\circ = ? \text{ J mol}^{-1}$

$$T_2 = 5^\circ\text{C} = 278 \text{ K}$$

$$\Delta G_1^\circ = -30\,960 \text{ J mol}^{-1}$$

$$T_1 = 36^\circ\text{C} = 309 \text{ K}$$

$$\Delta H^\circ = -20\,080 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\frac{\Delta G_2^\circ}{278} = \frac{-30\,960}{309} - \frac{-20\,080(278 - 309)}{309 \times 278} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{\Delta G_2^\circ}{278} = \frac{-30\,960}{309} - \frac{-20\,080(-31)}{309 \times 278} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{\Delta G_2^\circ}{278} = \frac{-30\,960}{309} - \frac{622\,480}{309 \times 278} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Multiplicando ambos lados de esta ecuación por (309×278) obtenemos,

$$309 \Delta G_2^\circ = -(30\,960 \times 278) - 622\,480 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\therefore \Delta G_2^\circ = \frac{-8\,608\,000 - 622\,480}{309} \text{ J mol}^{-1}$$

$$= \frac{-9\,230\,480}{309} = -29\,860 \text{ J mol}^{-1}$$

Por tanto, si ΔG° a 36°C para la hidrólisis del ATP es $-30,96 \text{ kJ mol}^{-1}$, a la menor temperatura del músculo del pez (5°C), ΔG° de la hidrólisis del ATP es $-29,86 \text{ kJ mol}^{-1}$.

ΔG ; CAMBIO DE ENERGÍA LIBRE BAJO CONDICIONES NO ESTÁNDAR

A partir del valor de ΔG° para una reacción determinada en un sistema cerrado (T y P constantes) podemos obtener su constante de equilibrio, pero si alguno de sus componentes está presente con una actividad no estándar (p.e. el soluto a una concentración distinta de la ideal 1 mol dm^{-3}) no podemos, a partir solamente de la magnitud y signo de ΔG° , concluir si la reacción es capaz de producirse de modo espontáneo.

Consideremos, por ejemplo, la reacción propuesta $A \rightleftharpoons B$ en disolución acuosa. Si $\Delta G^\circ = -1,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, esto significa que a 298 K y presión atmosférica estándar la mezcla de equilibrio de A y B consistirá en estas sustancias en disolución en la proporción de actividades $(B)/(A) = 2,06$. Pero si A se hallaba en una concentración de $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ y B de $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ¿se convertirá espontáneamente A en B ? El hecho de que ΔG° para esta reacción tenga un signo negativo no es suficiente —ya que sólo si A y B se hallasen en sus condiciones estándar de actividad unidad se podría decir al instante que, al ser ΔG° negativo, es posible la conversión espontánea de A en B bajo condiciones estándar. De hecho, en las condiciones no estándar descritas ($A = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ y $B = 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$), la conversión espontánea $A \rightarrow B$ no es posible. Esto es obvio por el hecho de que la proporción inicial de concentraciones $[B]/[A]$, que es igual a 100 , es mayor que la proporción en el equilibrio ($2,06$) por lo que el proceso espontáneo sería, lógicamente, la conversión inversa $B \rightarrow A$. El cambio de energía libre (ΔG) de la reacción bajo las condiciones no estándar dadas confirman esta conclusión, porque cuando se calcula para la reacción «directa» $A \rightarrow B$ resulta tener el valor de $+10,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Por tanto, solamente el valor real (práctico) de ΔG , el cual tiene en cuenta la composición no estándar del sistema, indicará si una reacción es posible o no «en las circunstancias dadas». No obstante, si conocemos las actividades (o las concentraciones, en disoluciones diluidas) de los componentes de la reacción, podemos calcular el valor requerido de ΔG a partir del valor de ΔG° de la reacción a la misma temperatura y presión.†

La energía libre G de un compuesto se relaciona con su actividad (a) mediante la ecuación,

$$G = RT \ln a + \text{constante}$$

Cuando un compuesto cambia su estado desde a_1 a a_2 su energía libre cambiará en una cantidad ΔG , que será

$$\Delta G = (G_2 - G_1) = RT \ln a_2 - RT \ln a_1 = RT \ln \frac{a_2}{a_1}$$

† Los valores de ΔG para una reacción de oxidación-reducción se pueden medir de una forma relativamente fácil, puesto que la f.e.m. en el punto nulo generada por la reacción bajo las condiciones no estándar (a una temperatura y presión dadas) será igual a ΔE , donde $-nF\Delta E = \Delta G$.

Como el estado estándar (de un soluto) se define como su actividad unidad (o sea, $a = 1$), el cambio en el estado de cualquier soluto desde su estado estándar a su actividad no estándar real (digamos por ejemplo en su concentración fisiológica c_{fisiol}) causa un cambio en su energía libre de una magnitud ΔG , donde

$$\Delta G = RT \ln \left(\frac{c_{\text{fisiol}}}{1} \right) = RT \ln (c_{\text{fisiol}})$$

Por consiguiente, las energías libres de los componentes de la reacción en un sistema de estado no estándar diferirán en una cantidad calculable de lo que sería su contribución en energía libre a un sistema en el cual estuvieran presentes en sus estados estándar. Se comprende, por tanto, que ΔG debería diferir de ΔG° para una determinada reacción en una magnitud calculable a partir de las actividades (concentraciones) de los componentes de la reacción en un sistema de estado no estándar.

Relación entre ΔG y ΔG°

Consideremos la reacción $A + B \rightleftharpoons C + D$

Si (A) y (B) son las actividades de los reactantes y (C) y (D) son las actividades de los productos presentes en disolución a 298 K y presión atmosférica estándar, ΔG representa el cambio en la energía libre de Gibbs asociada a la reacción de 1 mol de A con B para producir C más D , mientras que las actividades de esos compuestos se mantienen a (A), (B), (C) y (D). Puede demostrarse que el valor de ΔG difiere del de ΔG° para esta reacción (a la misma temperatura) en una magnitud igual a $RT \ln \frac{(C)(D)}{(A)(B)}$ de forma que,

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(C)(D)}{(A)(B)}$$

Si esta reacción tiene lugar en disolución acuosa, en lugar de actividades se pueden usar concentraciones en esta ecuación. Entonces, para una reacción a una temperatura dada y presión atmosférica estándar,

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Si en la reacción se consumen o producen iones H^+ y el pH está tamponado a algún valor distinto de 0 , usando el valor de energía libre estándar modificado ($\Delta G^{\circ'}$) apropiado para este pH se toma en cuenta la intervención de iones H^+ sin tener que introducir un término separado $[\text{H}^+]$ en la ecuación, o sea,

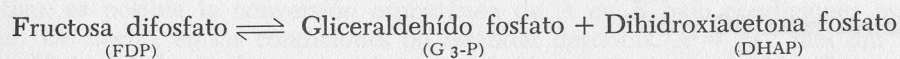
$$\Delta G = \Delta G^{\circ'} + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Esta ecuación tan importante resalta la dependencia de la concentración por parte del valor de ΔG y debería servir de aviso contra el uso indiscriminado de los valores de ΔG° cuando serían más apropiados unos valores de ΔG muy diferentes.

EJEMPLO

En un ejemplo previo (p.194), calculamos que ΔG° para la ruptura de la fructosa 1,6-difosfato dando dos moléculas de fosfato de triosa, es $+23,12 \text{ kJ mol}^{-1}$. Pero, si se añade fructosa difosfato ($0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) a una disolución que contiene cada uno de esos fosfatos de triosa con concentración $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, la fructosa difosfato tiende a seguir dando esos fosfatos de triosa por una reacción espontánea.

Explicar esta aparente paradoja en términos termodinámicos. (Constante de los gases $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.)



Cuando esta reacción tiene lugar bajo las condiciones no estándar especificadas,

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[\text{G 3-P}][\text{DHAP}]}{[\text{FDP}]}$$

(Como se usan términos de concentración, el valor de ΔG calculado será solamente aproximado.)

Sustituyendo los valores dados de ΔG° y concentración de reactante y productos,

$$\Delta G = 23\,120 + RT 2,303 \log \frac{10^{-5} \times 10^{-5}}{10^{-2}} \text{ J mol}^{-1}$$

$$\text{A } 298 \text{ K, } 2,303RT = (2,303 \times 8,314 \times 298) = 5706 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\therefore \Delta G = 23\,120 + (5706 \log 10^{-8}) \text{ J mol}^{-1}$$

$$= 23\,120 + (5706 \times (-8)) \text{ J mol}^{-1}$$

$$= 23\,120 - 45\,648 \text{ J mol}^{-1}$$

$$= -22\,528 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\approx -22,53 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Por tanto, aunque ΔG° de la reacción tiene un valor positivo, ΔG es negativo para la reacción bajo las condiciones dadas; consecuentemente, bajo estas condiciones, la formación de los fosfatos de triosa a partir de la fructosa difosfato *procederá* espontáneamente hacia el equilibrio.

Como el valor de ΔG° se relaciona de una forma conocida con los valores de la constante de equilibrio de una reacción (K_{eq}) y con la f.e.m. estándar de

un proceso de oxidación-reducción (ΔE_\circ) se desprende que cuando uno de ellos es conocido, sus valores pueden emplearse para calcular los valores de ΔG . Así,

$$\text{como } \Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}, \quad \Delta G = -RT \ln K_{\text{eq}} + RT \ln \frac{(C)(D)}{(A)(B)}$$

$$\text{de donde } \Delta G = -RT \ln \left[K_{\text{eq}} \times \frac{(A)(B)}{(C)(D)} \right]$$

$$\text{Y como } \Delta G^\circ = -nF\Delta E_\circ, \quad \Delta G = -nF\Delta E_\circ + RT \ln \frac{(C)(D)}{(A)(B)}$$

Incidentalmente, el valor de ΔG cambia con la temperatura de la misma forma

$$\text{que } \Delta G^\circ, \text{ o sea, de acuerdo con la ecuación de Gibbs-Helmholtz } \frac{d(\Delta G/T)}{dt} = -\frac{\Delta H}{T^2}, \text{ donde } \Delta H \text{ se mide bajo las mismas condiciones de reacción que } \Delta G.$$

¿CUÁNTA INFORMACIÓN CONTIENE EL VALOR DE ΔG ?

Excepto en la situación ideal de reversibilidad termodinámica, ΔG no mide el trabajo útil producido realmente por la reacción. No obstante, su signo indica si en un sistema cerrado a temperatura y presión constantes la reacción será espontánea (si ΔG es negativo, la reacción es exergónica y espontánea; si ΔG es positivo, la reacción es endergónica y no puede ser espontánea). Su magnitud indica lo lejos que está el estado inicial del sistema del estado último de equilibrio (donde G es mínimo y ΔG es cero; véase el capítulo 8). Resumiendo, ese concepto responde a estas preguntas: «¿se producirá la reacción sin ayuda de alguna contribución neta de energía de su ambiente?» y «¿hasta dónde alcanzará?» En cambio, no responde a estas preguntas igualmente importantes: «¿cuánto tiempo durará la reacción?» o «¿qué camino seguirá la reacción?» En realidad, éstas son cuestiones que la termodinámica clásica no puede resolver.

ΔG podría compararse, por consiguiente, a un número de vuelo en la lista de una compañía aérea, que no describe la ruta o velocidad de vuelo, ni es por sí mismo una garantía de que se produzca el despegue.

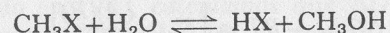
TERMODINÁMICA DE LAS REACCIONES EN DISOLUCIONES ACUOSAS

Es particularmente importante para el biólogo estar enterado de las complicaciones que pueden surgir en el cálculo de valores de ΔG de reacciones pro-

ducidas en disolución acuosa, puesto que con estas reacciones es con las que generalmente trata. Veamos algunas:

(a) ¿Cuál es la actividad estándar del agua en una disolución acuosa?

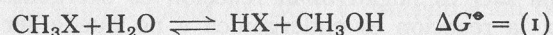
Imaginemos una disolución del éster CH_3X soluble en agua, cuya hidrólisis se puede catalizar por la adición de un ácido ligeramente fuerte,



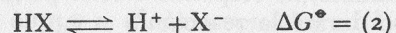
Teniendo el agua como disolvente y reactante, ¿debemos considerarla como (i) un líquido puro y por tanto en su estado estándar de actividad unidad (p. 190), o (ii) una disolución acuosa de agua pura cuya concentración sería proximadamente de $55,5 \text{ mol kg}^{-1}$? Lo que nosotros escojamos no es un mero ejercicio de semántica ya que, dependiendo de nuestra elección, el valor de ΔG que otorguemos a la reacción aumentará o decrecerá considerablemente (en alrededor de $10,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 311 K). La única restricción a nuestra elección es que para calcular el valor de ΔG debe usarse el mismo valor (1 ó $55,5$) que se usó inicialmente para definir ΔG° de la reacción. Generalmente el valor escogido es la unidad, y ésta es también la actividad del agua asumida para los cálculos de las constantes de equilibrio en reacciones hidrolíticas. Los bioquímicos convencionalmente asignan una actividad de 1 al agua en las disoluciones acuosas diluidas en las que está implicada.

(b) La posible ionización de reactantes y productos

Esta complicación puede ilustrarse también haciendo referencia a la hidrólisis del éster CH_3X ,



Los productos hidrolíticos son alcohol metílico (no ionizable) y el ácido posiblemente débil HX. A pH apropiado, este ácido se ionizará en una reacción que está asociada con su propio ΔG° ,



El valor real de ΔG para la hidrólisis de CH_3X dependerá por tanto del pH y será lógicamente un término compuesto que comprenderá una significativa contribución debida a la ionización de HX. Por tanto, evidentemente, cuanto mayor sea el número de participantes ionizables en la reacción, más complicada será su energética.

(c) La ΔG_f° de un compuesto en disolución acuosa no es idéntico a la ΔG_f° del compuesto en su estado estándar

La energía libre estándar de formación de un compuesto a partir de sus elementos (ΔG_f°) es idéntica para el compuesto tanto cuando está en su estado estándar puro como en disolución acuosa saturada. Esto se deriva del hecho de

que en su disolución saturada el compuesto no disuelto (en su estado estándar puro) está en equilibrio con la forma disuelta del compuesto (soluto). Como es característico del estado de equilibrio que $\Delta G = 0$ para cualquier cambio reversible efectuado mientras se mantenga el equilibrio, la conversión isotérmica de compuesto en su estado estándar en compuesto como soluto en su disolución saturada no implica ningún cambio de energía libre. Por consiguiente, ΔG_f° para el compuesto en su estado estándar definido debe ser igual al valor de ΔG_f° del compuesto en disolución saturada a la misma temperatura y presión.

Se deduce por tanto que la diferencia entre ΔG_f° de un compuesto en su estado estándar puro y ΔG_f° de ese compuesto con actividad unidad en una disolución acuosa, es el cambio de energía libre asociado con la dilución de una disolución saturada que produce una disolución de actividad unidad. Esto se denomina « ΔG° de disolución » del compuesto.

$$\Delta G^\circ \text{ de la disolución} = -RT \ln (\text{disolución saturada})$$

donde (disolución saturada) representa la actividad del soluto en su disolución saturada. Entonces,

$$\Delta G_f^\circ \text{ en la disolución} = \Delta G_f^\circ \text{ en el estado estándar} + \Delta G^\circ \text{ de la disolución}$$

De forma similar, si el compuesto está ionizado en la disolución, entonces para obtener el valor de ΔG_f° de su forma ionizada en disolución acuosa, se debe añadir el ΔG° de ionización al valor de ΔG_f° del compuesto no ionizado en disolución acuosa. Así,

$$\begin{aligned} \Delta G_f^\circ \text{ de la forma ionizada en disolución acuosa} = \\ \Delta G_f^\circ \text{ de la forma no ionizada en disolución acuosa} + \Delta G^\circ \text{ de ionización} \end{aligned}$$

EJEMPLO

Una disolución acuosa saturada de ácido L-glutámico tiene una concentración $0,0595 \text{ molal}$ a 298 K y el ácido está disociado en un $3,8 \%$. Dado que ΔG_f° del ácido L-glutámico es igual a $-728,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, ΔG° de la ionización del ácido L-glutámico es igual a $24,64 \text{ kJ mol}^{-1}$ y el coeficiente de actividad molal de una disolución $0,057 \text{ molal}$ de ácido L-glutámico sin disociar es igual a $0,55$, calcular el valor de ΔG_f° para una disolución acuosa de (i) ácido L-glutámico y (ii) ion L-glutamato. (Nota: actividad = concentración \times coeficiente de actividad.)

(i) ΔG_f° del ácido L-glutámico en disolución acuosa

ΔG° de la disolución de ácido L-glutámico no disociado
 $= -RT \times \ln (\text{Actividad del ácido L-glutámico en disolución saturada a } 298 \text{ K})$
 Pero el ácido L-glutámico estaba disociado en un $3,8 \%$ = $96,2 \%$ no disociado en su disolución saturada. Como la concentración total era $0,0595 \text{ molal}$, la concentración de ácido L-glutámico sin disociar en la disolución saturada era de $0,0595 \times 96,2/100 = 0,057 \text{ molal}$.

Como Actividad = Concentración \times Coeficiente de actividad, y puesto que el coeficiente de actividad molal de una disolución 0,057 molal de ácido L-glutámico = 0,55, entonces,

actividad del ácido L-glutámico no disociado en su disolución saturada a 298 K
 $= 0,057 \times 0,55 = 0,0314$.

Sustituyendo estos valores en la ecuación inicial obtenemos, ΔG° de la disolución de ácido L-glutámico no disociado = $-RT \ln \times 0,0314$

$$\begin{aligned} &= -(8,314 \times 298 \times 2,303 \times \log 0,0314) \text{ J mol}^{-1} \\ &= -(5706 \times (2,4969)) \text{ J mol}^{-1} \\ &= -(5706 \times (-1,5031)) \text{ J mol}^{-1} \\ &= -(-8578) = +8578 \text{ J mol}^{-1} \\ &= +8,578 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Pero ΔG_f° en una disolución de ácido L-glutámico no disociado

$$\begin{aligned} &= \Delta G_f^\circ \text{ en estado estándar} + \Delta G^\circ \text{ de la disolución} \\ &= -728,3 + 8,58 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -719,7 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Por consiguiente, ΔG_f° del ácido L-glutámico no disociado en disolución acuosa = $-719,7 \text{ kJ mol}^{-1}$

(ii) ΔG_f° del ion L-glutamato en disolución acuosa

Esto será igual a ΔG_f° del ácido L-glutámico no disociado en disolución acuosa más ΔG° de ionización

ΔG_f° del ácido L-glutámico no disociado en disolución acuosa = $-719,7 \text{ kJ mol}^{-1}$

ΔG° de ionización (dada) = $24,64 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\therefore \Delta G_f^\circ$ del ion L-glutamato en disolución acuosa = $(-719,7 + 24,64) \text{ kJ mol}^{-1}$
 $= -695,1 \text{ kJ mol}^{-1}$

Conclusión

Al comenzar hemos afirmado que la termodinámica clásica busca determinar qué es lo que impulsa una reacción, y qué es lo que determina su fin. En el curso de este capítulo hemos visto que, isotérmicamente y a presión constante, el cambio de calor asociado a una reacción (el cambio en entalpía, ΔH) refleja la distribución de la energía en las formas de energía libre de Gibbs y entropía ($\Delta H = \Delta G + T\Delta S$). Además, hemos descubierto que en un sistema cerrado (T y P constantes) lo que impulsa a una reacción espontánea es la tendencia del sistema intrínsecamente inestable a perder energía libre y así incrementar el total de entropía del sistema y su ambiente. Se ha identificado también el final de la reacción (equilibrio químico) —como el estado en el cual ese sistema no posee ya capacidad de cambio espontáneo ($\Delta G = 0$) y el total de entropía del sistema más su ambiente tiene su máximo valor.

En el capítulo 8 examinaremos algunas de las implicaciones termodinámicas del hecho de que las reacciones exergónicas procedan espontáneamente hacia un estado de equilibrio estable, aunque dinámico.

PROBLEMAS

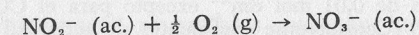
(Considérese que el valor de la constante de los gases $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.)

1. Si ΔH° para la combustión del ácido cítrico (sólido) es $-1986 \text{ kJ mol}^{-1}$, calcular el calor liberado cuando se queman totalmente 10 g de ácido cítrico sólido a 298 K. (a) a presión constante, (b) a volumen constante. (Ácido cítrico = $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; peso molecular = 192.)

2. Si los calores de combustión (ΔH° de combustión) del monosacárido glucosa (sólido) y del disacárido maltosa (sólido) son -2816 y $-5648 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente, a 293 K y presión atmosférica estándar, calcular el cambio de entalpía estándar que acompaña a la conversión de 18 g de glucosa en maltosa a esta temperatura y presión de acuerdo con la ecuación

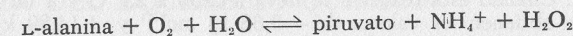


3. Las bacterias del género *Nitrobacter* juegan un importante papel en el «ciclo del nitrógeno» en la naturaleza oxidando el nitrito del suelo a nitrato. A partir de esta simple oxidación obtienen toda la energía para su crecimiento,

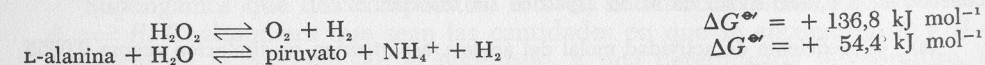


Calcular el valor de ΔG° para esta reacción dado que ΔG_f° para una disolución acuosa de NO_2^- es $-34,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ y para NO_3^- es de $-110,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

4. El aminoácido L-alanina, en presencia de un enzima aminoácido oxidasa apropiado, se convierte en piruvato de acuerdo con la siguiente ecuación,



Calcular ΔG° a pH 7 de esta reacción a partir de los valores conocidos de ΔG° a pH 7 para las siguientes reacciones,



5. (a) Si ΔH° para la disociación del ácido acético en disolución acuosa es -385 J mol^{-1} y ΔS° es $-92,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, calcular

- (i) la constante de disociación termodinámica del ácido acético a 298 K, y
 (ii) ΔG° para su disociación a pH 7.

(b) El ácido monocloroacético es un ácido más fuerte que el ácido acético. Por tanto, ¿cuál de los siguientes será probablemente el ΔG° de disociación del ácido monocloroacético: (i) 48,1, (ii) 27,1 o (iii) 16,3 kJ mol^{-1} ?

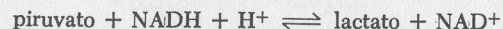
(c) El ácido tricloroacético es un ácido mucho más fuerte que el ácido acético, aunque el ΔH° de su disociación es prácticamente igual al ΔH° de disociación del ácido acético. ¿Cuál de los siguientes es probablemente el valor de ΔS° para la disociación del ácido tricloroacético: (i) $-8,4$, (ii) $-168,2$ o (iii) $-90 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$?

6. El enzima triosa fosfato isomerasa cataliza la interconversión del gliceraldehído 3-fosfato (G 3-P) y la dihidroxiacetona fosfato (DHAP),



Si la constante de equilibrio termodinámica para la reacción, en la dirección de la formación de DHAP, es 22 a 298 K en disolución acuosa a la presión atmosférica, calcular el valor de ΔG° para esta reacción.

7. En presencia del enzima lactato deshidrogenasa, el piruvato es reducido por el NADH a pH 7 en disolución acuosa,



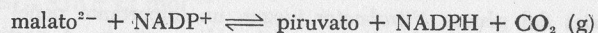
Determinar el valor de ΔG° a pH 7 para esta reacción, dado que E_{\bullet}' a pH 7 para piruvato/lactato es $-0,19$ V y E_{\bullet}' a pH 7 para NAD^+/NADH es $-0,32$ V. (La constante de Faraday es $96\,487$ J V^{-1} mol^{-1} .)

8. La importante hidrólisis del acetil-coenzima A es una reacción exergónica en la célula viva. Si tiene lugar según la ecuación



¿cuál será el valor de ΔG para esta reacción a 298 K y pH 7 cuando acetato^- , CoA y acetil-CoA se hallen presentes en una concentración $0,01$ mol dm^{-3} ? (Considerar coeficientes de actividad unidad para los propósitos de este cálculo.)

9. El enzima málico, purificado a partir de hígado de mamífero o a partir de bacterias, cataliza la descarboxilación oxidativa del malato,



Si ΔG° para esta reacción a pH 7 es $-1,5$ kJ mol^{-1} , calcular su ΔG a pH 7 con los componentes en una concentración de $0,01$ mol dm^{-3} excepto para el CO_2 , a un veinteavo de la presión atmosférica estándar. (Considérense coeficientes de actividad unidad.)

10. La adición de agua al fumarato para obtener malato,



es esencial para el funcionamiento del ciclo de los ácidos tricarboxílicos en los tejidos del hombre y de la rana. Cuando esta reacción se lleva a cabo a 25°C y a un «pH aproximadamente fisiológico», se obtienen los valores de $-3,68$ kJ mol^{-1} y $+14,89$ kJ mol^{-1} para ΔG° y ΔH° respectivamente. Calcular los valores de ΔG° para esta reacción al mismo pH pero, (a) en el hombre a 37°C y (b) en una rana a 7°C .

11. Una disolución saturada de ácido L-aspártico (un aminoácido) a 298 K contiene una concentración $0,0355$ molal de ácido aspártico sin disociar. Si:

- el coeficiente de actividad molal del ácido L-aspártico en su disolución acuosa $0,0355$ molal es $0,45$,
- ΔG_f° del ácido L-aspártico (sólido) es $-721,4$ kJ mol^{-1} ,
- ΔG_f° del ion L-aspártico en esta disolución acuosa es $-699,2$ kJ mol^{-1} ;

calcular el valor de ΔG° para la ionización del ácido L-aspártico.

8

Equilibrio químico y acoplamiento de reacciones

Las reacciones químicamente reversibles avanzan hacia un estado estable de equilibrio químico el cual posee propiedades químicas, cinéticas y termodinámicas características.

NATURALEZA DEL EQUILIBRIO QUÍMICO

1. Composición química de la mezcla de equilibrio

Supongamos que dos compuestos, A y B, se interconvierten en la reacción $A \rightleftharpoons B$. Cualesquiera que sean las cantidades en que se encuentren A y B al comienzo de la reacción, en el equilibrio, a una determinada temperatura, se encontrarán presentes en concentraciones cuya proporción es característica de la reacción. La composición de esta mezcla de equilibrio no cambiará en un sistema isotérmico.

Por convención, el cociente $\frac{\text{concentración de producto en el equilibrio}}{\text{concentración de reactante en el equilibrio}}$, se

denomina constante de equilibrio (K_c) de la reacción. Por tanto,

- la constante de equilibrio K_c para la reacción $A \rightleftharpoons B$ en el sentido de formación de B a partir de A es igual a $[B]/[A]$, donde [B] y [A] son las concentraciones de B y A en el equilibrio. De forma similar, la reacción en el sentido de formación de A a partir de B tendrá como constante de equilibrio $[A]/[B]$, la cual es, por consiguiente, igual a $1/K_c$;