

2º Principio de la Termodinámica



- ❖ Entropía (S)
- ❖ Sistema en equilibrio
- ❖ Energía Libre (G)
- ❖ Procesos espontáneos
- ❖ Procesos no espontáneos

Entropía (S)

Definición: Función de estado que determina la magnitud o grado de desorden alcanzado por la materia en un sistema.

Enunciados de la 2ª ley: “Cualquier proceso irreversible que se lleve a cabo en un sistema aislado, conduce al aumento de la entropía del sistema”

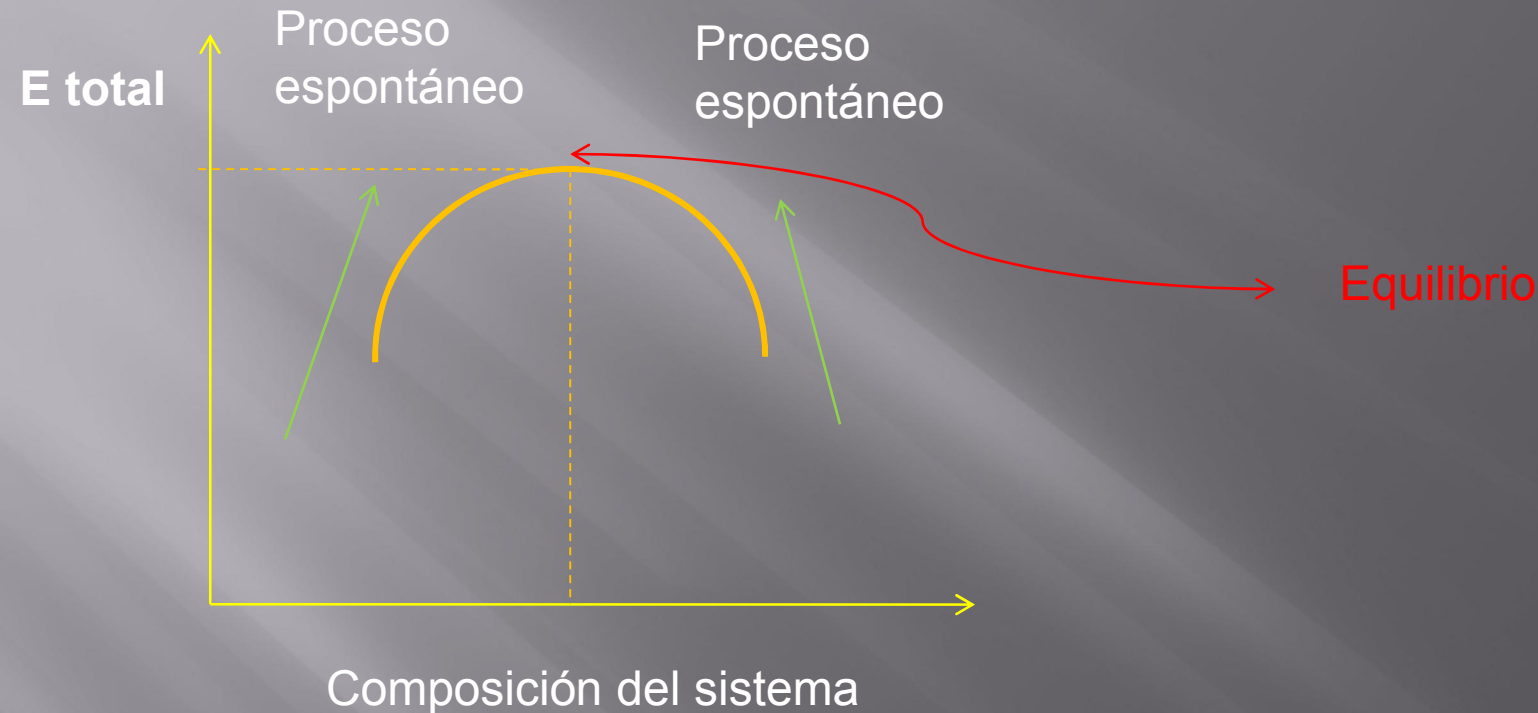
“En un proceso reversible, la entropía del Universo, permanecerá constante”

“La entropía del Universo nunca decrece, va en aumento”

“Si la entropía de un sistema decrece, aumenta la del entorno, tal que el cambio de entropía del Universo, aumenta o permanece constante”

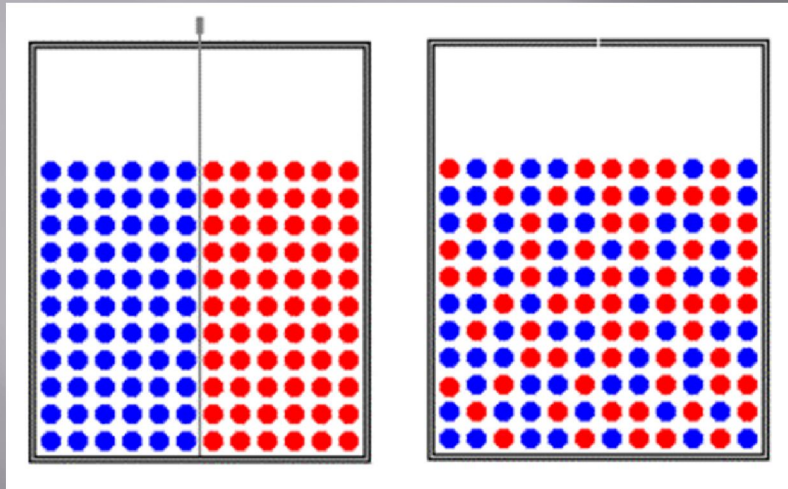
$$\Delta S_{\text{universo}} = (\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}}) > 0$$

Entropía máxima y equilibrio

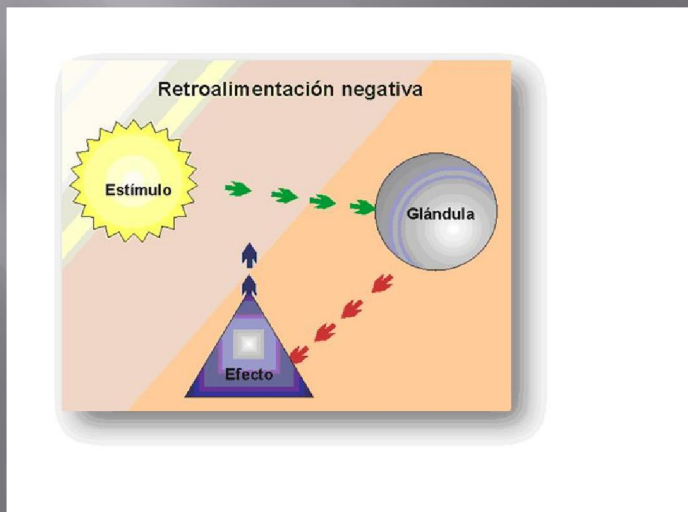
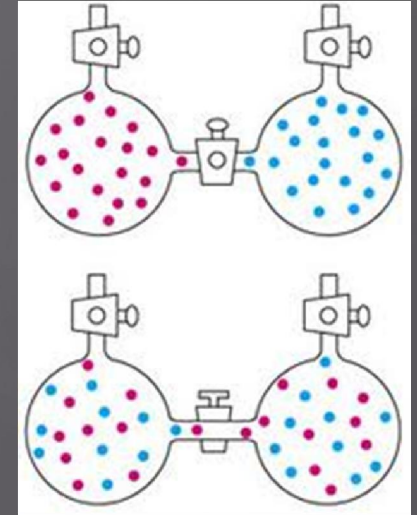


*Un sistema alcanza el **equilibrio** con su entorno cuando su **entropía** alcanzó un **máximo**, tal que no hay energía disponible para dirigir ningún proceso. El aumento de entropía es el “motor” que conduce los sistemas al equilibrio con su entorno.*

La tendencia espontánea al desorden

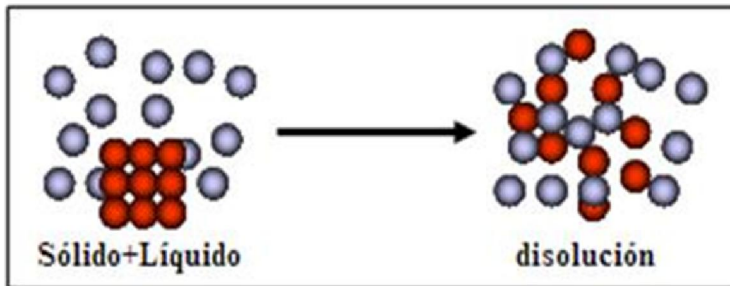
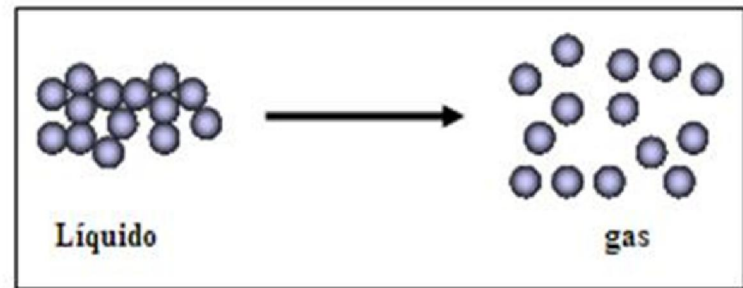
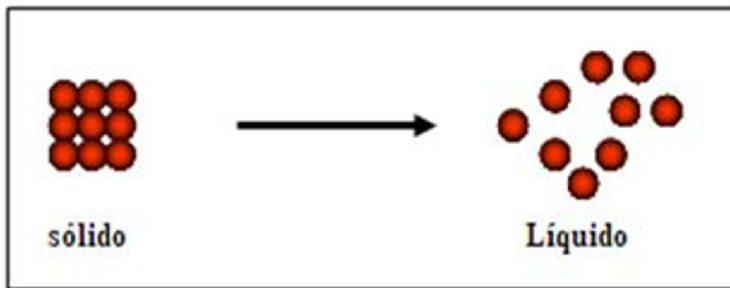


Mezcla de moléculas
 $\Delta S (+)$

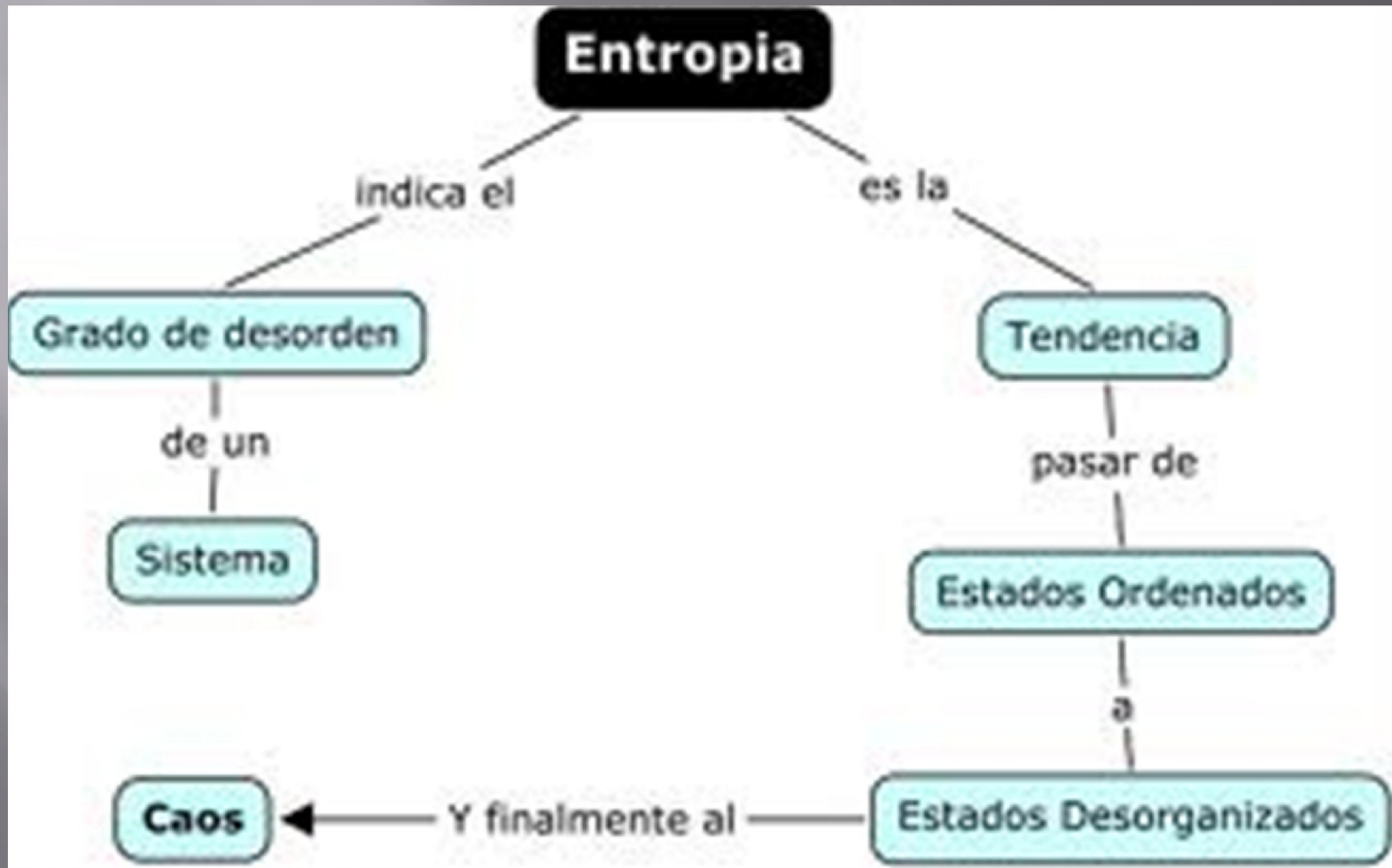


Estímulo \rightarrow \uparrow S glándula \rightarrow \uparrow S órgano efector \rightarrow inhibe estímulo \rightarrow \downarrow S glándula

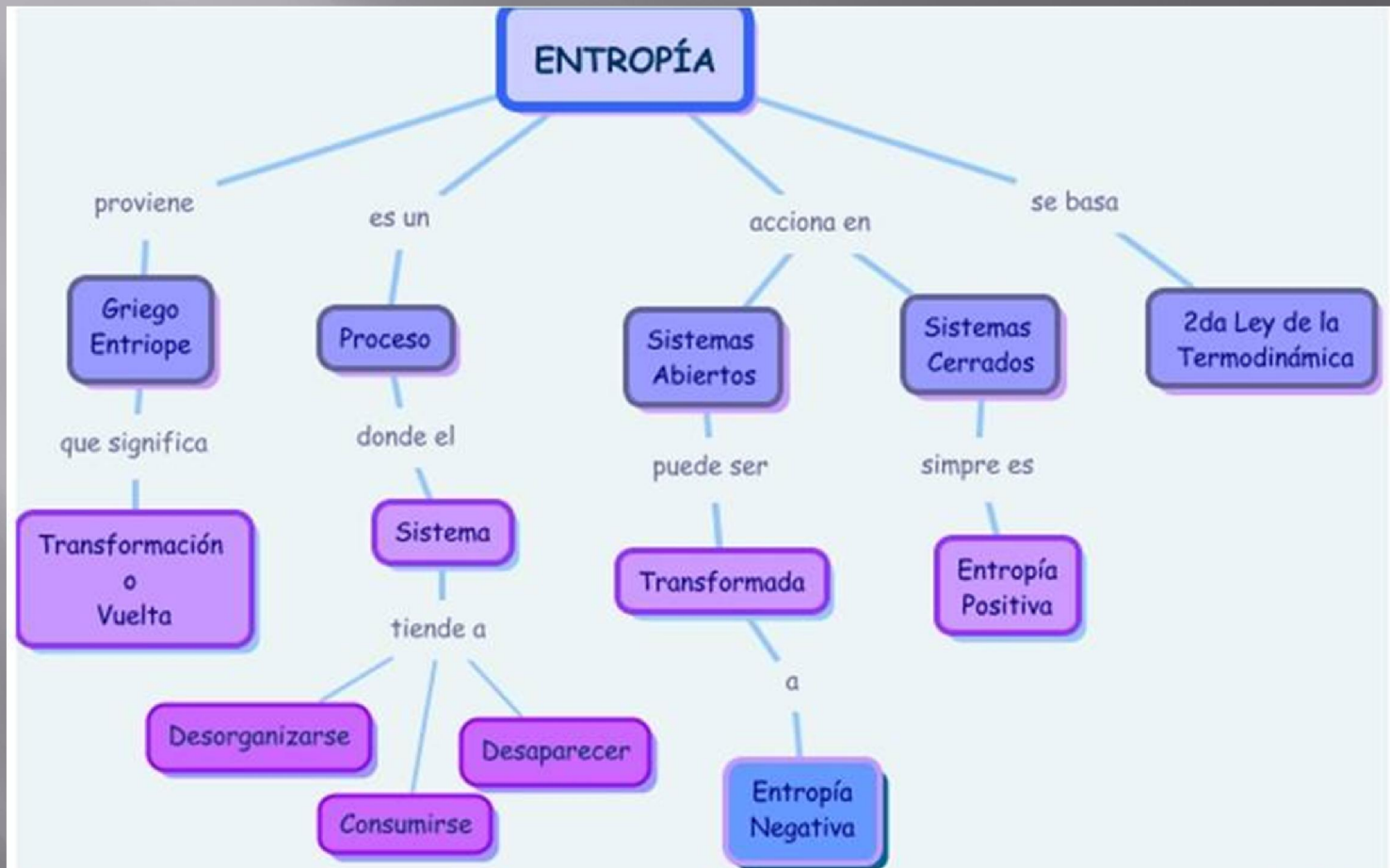
La tendencia espontánea al desorden

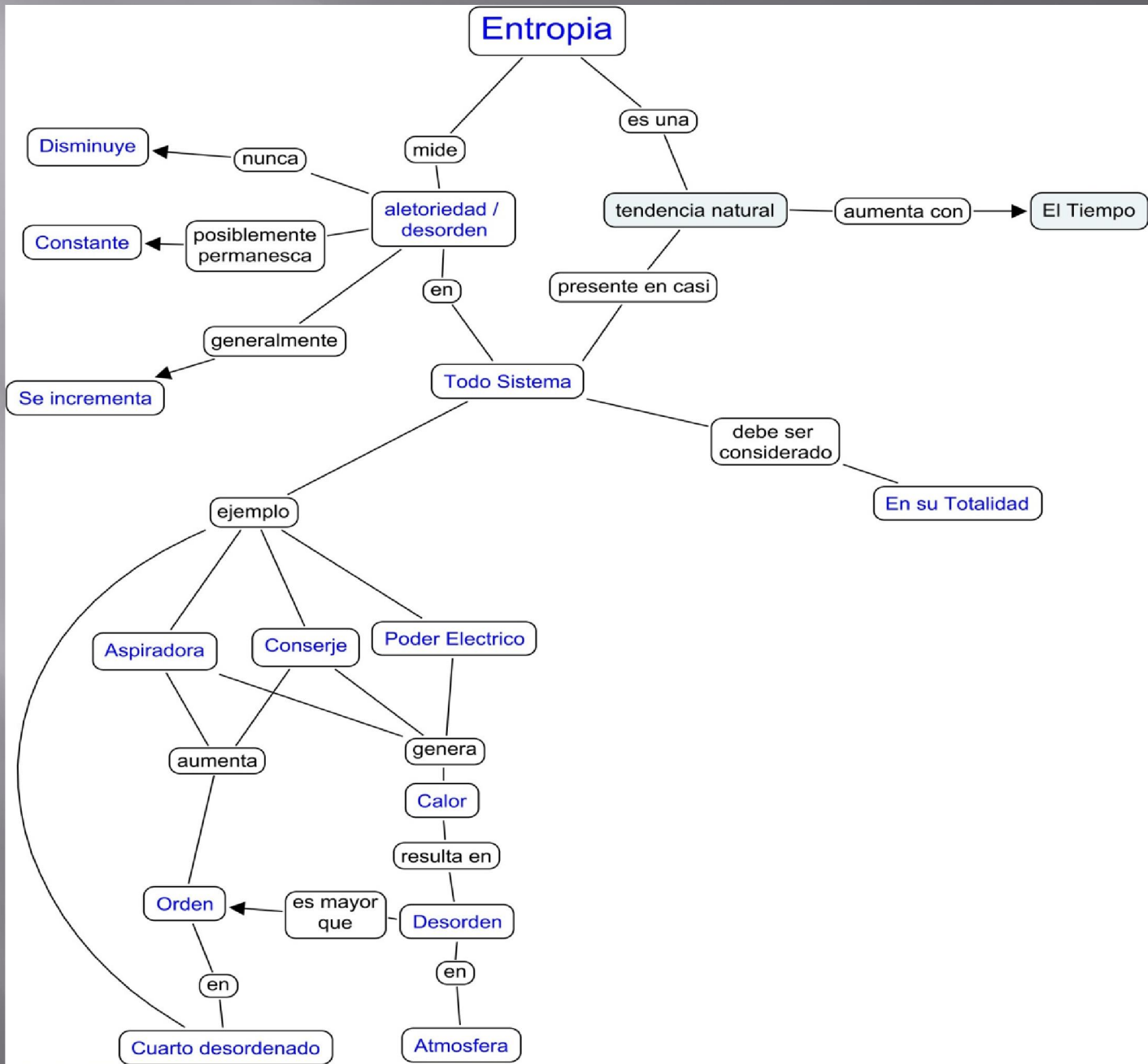


Entender la Entropía



Entender la Entropía





Los seres vivos y la entropía

- *Son ALTAMENTE ORDENADOS*
- *Tienen baja entropía, en un entorno de alta entropía*
- *Son sistemas abiertos*
- *Son sistemas en estado estacionario, no equilibrado*
- *Cuando alcanzan el equilibrio con el entorno, mueren*
- *La muerte es un estado de alta entropía y es un proceso irreversible*
- *La subsistencia depende de la capacidad de almacenar entropía negativa o negantropía*
- *Se cumple que: $\Delta S_{\text{ser vivo}} + \Delta S_{\text{entorno}} \geq 0$*

Energía Libre (G) o función de Gibbs

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

$\Delta G > 0$ proceso endergónico imposible o no probable espontáneamente

$\Delta G < 0$ proceso exergónico, irreversible, espontáneo (no posible en la dirección opuesta)

$\Delta G = 0$ proceso reversible; el sistema está en equilibrio con el entorno

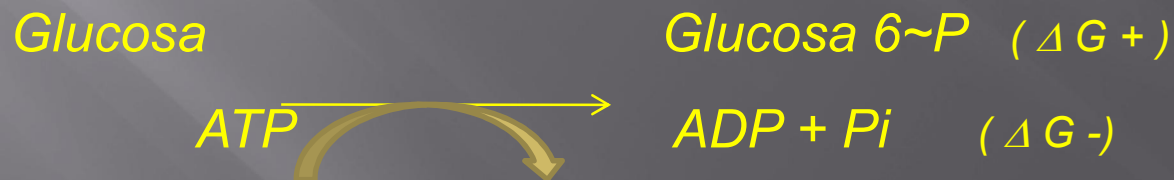
LA APARENTE CONTRADICCIÓN DE LA VIDA

Proceso endergónico ($\Delta G +$) \rightarrow no espontáneo

Procesos acoplados:

- Constan de una etapa endergónica y otra exergónica
- ($\Delta G +$) etapa endergónica $<$ ($\Delta G -$) etapa exergónica
- ΔG endergónico + ΔG exergónico < 0
- ΔS etapa endergónica + ΔS etapa exergónica > 0
- Constan de un sistema acoplador

Ejemplo:



$(\Delta G -) > (\Delta G +) \Rightarrow (\Delta G -) + (\Delta G +) < 0 \Rightarrow$ Proceso espontáneo e irreversible

Condiciones de la transformación	Variación de E° Libre	Significado de ΔG
<p>Reacción exotérmica ($\Delta H < 0$)</p> <p>Aumenta la entropía (ΔS)</p>	$\Delta G < 0$	<p>Proceso espontaneo</p> <p>Libera energía útil por lo que se lo considera energéticamente favorable en la dirección planteada.</p> <p>PROCESO EXERGONICO</p>
<p>Reacción endotérmica ($\Delta H > 0$),</p> <p>Disminuye la entropía</p>	$\Delta G < 0$	<p>Proceso NO espontáneo</p> <p>Necesita energía útil por lo que se lo considera energéticamente desfavorable en la dirección planteada.</p> <p>PROCESO ENDERGONICO</p>
<p>Reacción de conversión de reactivos en productos en equilibrio, es decir, que la conversión de reactivos en productos se equilibra con una conversión igual de productos a reaccionantes</p>	$\Delta G = 0$	<p>El sistema está en equilibrio</p> <p>PROCESO REVERSIBLE</p>

Expresiones derivadas de la Ecuación de Gibbs para aplicaciones biológicas

$$\Delta G = \Delta G^\circ + n \cdot R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\text{concentración productos}}{\text{concentración reactivos}} \right)$$

Parámetros que influyen en el valor de ΔG :

- **Temperatura**
- **Presión**
- **Concentraciones de reactivos y productos**
- **La mayoría de las reacciones biológicas ocurren en soluciones acuosas diluidas y son afectadas por los cambios de pH**
- **Variación de energía libre estándar (ΔG°): valor de la energía libre a 298 K (25 °C), 1 atm, pH= 7, 0 y concentración inicial 1 M de reactivos y productos.**
- **La ΔG° : magnitud que en reacciones químicas iónicas (biológicas) depende de la constante de equilibrio (K_{eq}). Conocido este valor, se calcula:**

$$\Delta G^\circ = - R \cdot T \cdot \ln K_{eq} = - 2,303 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_{eq}$$
$$K_{eq} = 10^{-\left(\Delta G^\circ / 2,3 R \cdot T \right)}$$

Ejemplos de valores de Keq

K_{eq}	ΔG° (cal/mol) (*)
0,001	+ 4,086
0,01	+ 2,724
0,1	+ 1,362
1,0	0
10	- 1,362

$$\Delta G^\circ \text{ (cal/mol) (*)}$$

(*) Calculados con la ecuación $\Delta G^\circ = - 2,3 \cdot R \cdot T \cdot \ln K_{eq}$

Para $R = 1,987 \text{ cal/K} \cdot \text{mol} = 8,31 \text{ J / K} \cdot \text{mol}$

EJEMPLO

En el metabolismo de la glucosa por la vía glicolítica, hay una etapa descrita como reversible, que es la transformación del gliceraldehido - 3 - fostato (G ≈ 3 P) en dihidroxiacetona (DHA). La $\Delta G^\circ = -1\,840\text{ cal/mol}$. Siendo las concentraciones de reactivo y producto 1 M y la temperatura de la reacción, 37 °C, la ΔG se calcula:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln (\text{DHA} / \text{G} \approx 3 \text{P})$$

$$\Delta G = = (-1\,840\text{ cal/mol}) + 1,987\text{ cal/K} \cdot \text{mol} \cdot 310\text{ K} \cdot \ln (1\text{ M} / 1\text{ M})$$

$$\Delta G = -1\,840\text{ cal/mol}$$

Este valor, nos indica que la reacción ocurrirá en la dirección de izquierda a derecha, hacia la formación de DHA.

Si las concentraciones fueran:

$$***DHA = 0,1 M***$$

G ≈ 3 P = 0,001 M, a 37 °C, la ΔG:

$$***\Delta G = (-1840 \text{ cal/mol}) + 1,987 \text{ cal/K} \cdot \text{mol} \cdot 310 \text{ K} \cdot \ln (0,1 \text{ M} / 0,001 \text{ M}) = 4,61 = 2836,65 \text{ cal/mol} = \Delta G = 996,65 \text{ cal/mol}***$$

El resultado indica que la reacción de izquierda a derecha es energéticamente improbable, por lo cual, ocurrirá de derecha a izquierda, es decir, en la dirección de formación del G ≈ 3 P.

ΔG en una reacción de óxido-reducción

$$\Delta G = - n \cdot F \cdot \Delta V$$

- n : N° de electrones transferidos
- F : constante de Faraday igual a 96 500 C / mol
- ΔV : potencial eléctrico de reducción expresado en V (volt).

$\Delta V = \Delta E / q$ (diferencia de potencial entre dos puntos, es igual a la energía liberada o suministrada por unidad de carga, para el desplazamiento de una carga entre los dos puntos considerados)

$$\Delta V = \Delta E / q \quad \text{en unidades : volt} = \text{J} / \text{C}$$

En la ecuación: $\Delta G = - n \cdot F \cdot \Delta V$ las unidades serán: J / mol = C / mol . J / C

La constante de Faraday se puede expresar en cal / volt, dividiendo 96 500 C / mol / 4, 19 J / cal = 23 031 cal / mol = 23, 031 kcal / mol

EJEMPLO

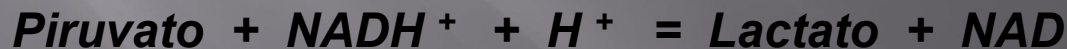
En una de las últimas etapas de la glucólisis, se reduce una molécula de Piruvato a Lactato, con una transferencia de 2 electrones y un potencial de reducción para piruvato , $\Delta V = - 0, 19 V$ (a $pH = 7$ y a $25 ^\circ C$), el cambio de G (ΔG) de esta reacción se calcula:

$$\begin{aligned}\Delta G &= - n \cdot F \cdot \Delta V = (- 2 \cdot 96\,500 \text{ C/mol}) \cdot (- 0, 19 \text{ J/C}) = 36\,670 \text{ J/mol} \\ &= 8\,751, 78 \text{ cal/mol}\end{aligned}$$

$\Delta G = 8, 7 \text{ kcal/mol}$ Es una reacción energéticamente “desfavorable” en la dirección piruvato a lactato, a menos que esté “acoplada” a una reacción con ΔG negativo.

Efectivamente, la reducción del piruvato ocurre a expensas de la oxidación del $NADH^+ + H^+$ con un $\Delta G = - 14, 8 \text{ kcal/mol}$.

La reacción total es:



$$\Delta G \text{ neta} = 8, 7 \text{ kcal} + (- 14, 8 \text{ kcal}) = - 6, 1 \text{ Kcal}$$

De este modo, la reacción es energéticamente probable!