

La energía **total** del universo no cambia durante el proceso, pero generalmente habrá un **INTERCAMBIO** de energía entre el sistema y el entorno

Denominamos G (energía libre de Gibbs) a la energía total, interna del sistema. Nos interesa conocer la variación de esa energía cuando sucede el proceso

$$\Delta G = G_{\text{después}} - G_{\text{antes}}$$

(referido al sistema)

1.
El sistema **GANA** energía.
El entorno **CEDE** energía al sistema

$\Delta G > 0$

es un proceso **ENDERGONICO**

2.
El sistema **CEDE** energía.
El entorno **GANA** energía del sistema

$\Delta G < 0$

es un proceso **EXERGONICO**

Variación de la Energía libre de Gibbs, ΔG

Magnitud termodinámica que nos indica la cantidad de energía que se consume o produce en un proceso fisicoquímico determinado.

ΔG depende a su vez de la variación de Entalpía ΔH y de la variación de Entropía del proceso ΔS . La variación de entalpía equivale a la variación de calor (a presión constante); se puede asumir como aproximación que está relacionada con la energía liberada o consumida al formar y romper enlaces entre átomos. La entropía está relacionada con el desorden del sistema. A mayor desorden, mayor entropía. La entropía aumenta al pasar de sólido a líquido, o de líquido a gas. También aumenta al diluir un soluto, o al incrementar el número de partículas presentes (por ejemplo, cuando un compuesto AB se disocia en A y en B)

$$\#1: \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

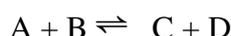
T es la temperatura absoluta. Hay que tener en cuenta que tanto ΔH como ΔS son, a su vez, función de la temperatura, por lo que no se puede determinar la dependencia de la temperatura de ΔG simplemente sustituyendo T en la ecuación anterior.

ΔG^0 : Variación de energía libre de una reacción química en condiciones estándar (para bioquímica): 1M de sustratos y reactivos, pH 7,0. Además, el agua no se considera reactante, por entenderse que está a concentración constante durante todo el proceso.

$$\#2: \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Dependencia de ΔG respecto la concentración de reactantes:

Para una reacción genérica



La variación de energía libre es:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

Y la relación entre la variación de energía libre estándar y la constante de equilibrio de la reacción anterior es:

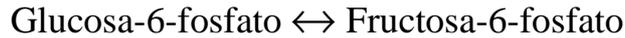
$$\Delta G^0 = -R \cdot T \ln K_{eq}$$

R: $8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

2. Efecto de las concentraciones de reactantes.

La variación de energía libre real de una reacción depende de las concentraciones de reactantes, de tal forma que una reacción puede ser endérgica en condiciones reales, aunque la variación de energía libre en condiciones estándar fuese exérgica, y viceversa.

Sea la reacción:

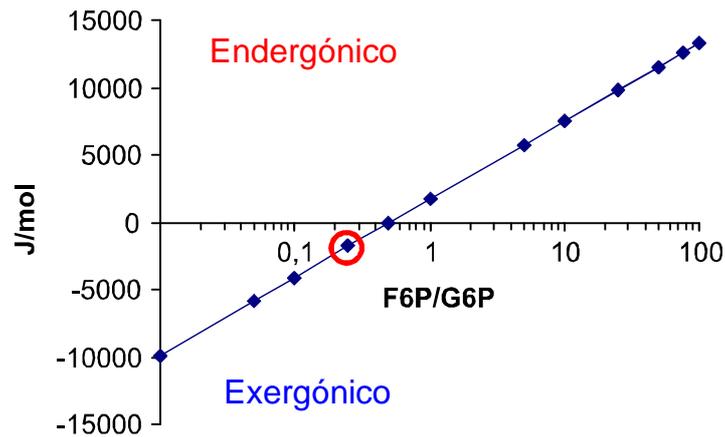


$$\Delta G^{\circ'} = +1700 \text{ julios.mol}^{-1}$$

La variación de energía libre real depende de las concentraciones de reactantes. En esta tabla se emplea el cociente de las concentraciones del producto y del sustrato:

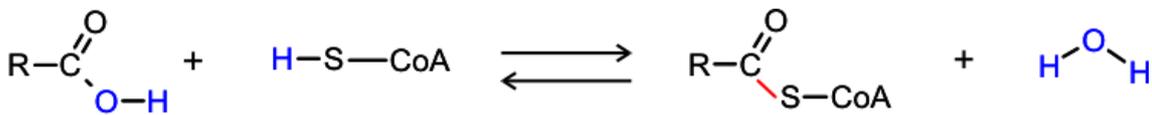
<u>[F6P]/[G6P]</u>	<u>ΔG</u>
100	13295,61
75	12571,24
50	11550,30
25	9804,98
10	7497,80
5	5752,49
1	1700,00 $\Delta G^{\circ'}$
0,50909	0,00 equilibrio
0,5	-45,31
0,25	-1790,63 condiciones reales en músculo
0,2	-2352,49
0,1	-4097,80
0,05	-5843,12
0,01	-9895,61

En el músculo cardíaco la reacción es exérgica o, lo que es lo mismo, el sistema se encuentra alejado del equilibrio y hay una transformación neta de glucosa-6-fosfato en fructosa-6-fosfato.



En el hígado, la reacción puede ocurrir en cualquier sentido en función de las concentraciones relativas de los dos reactantes.

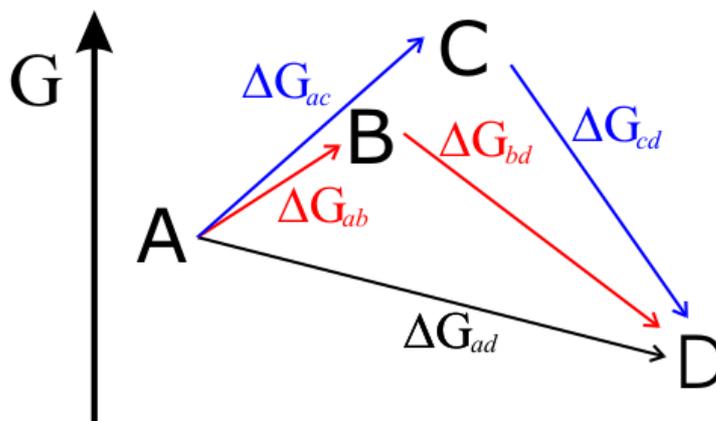
Si la reacción es muy endergónica o muy exergónica en condiciones estándar, no es posible modificar el sentido en que ocurre simplemente modificando las concentraciones de reactantes:



$$\Delta G^{\circ} = + 29,2 \text{ kJ/mol}$$

$$K_{eq} = 7,31 \times 10^{-6}$$

En este caso, para una concentración final de acil-Coa de $1 \mu\text{M}$, las concentraciones de ácido graso y CoA deberían ser $0,36 \text{ M}$. Evidentemente, esas concentraciones tan elevadas no son posibles. Para entender la solución a este problema es preciso considerar que:



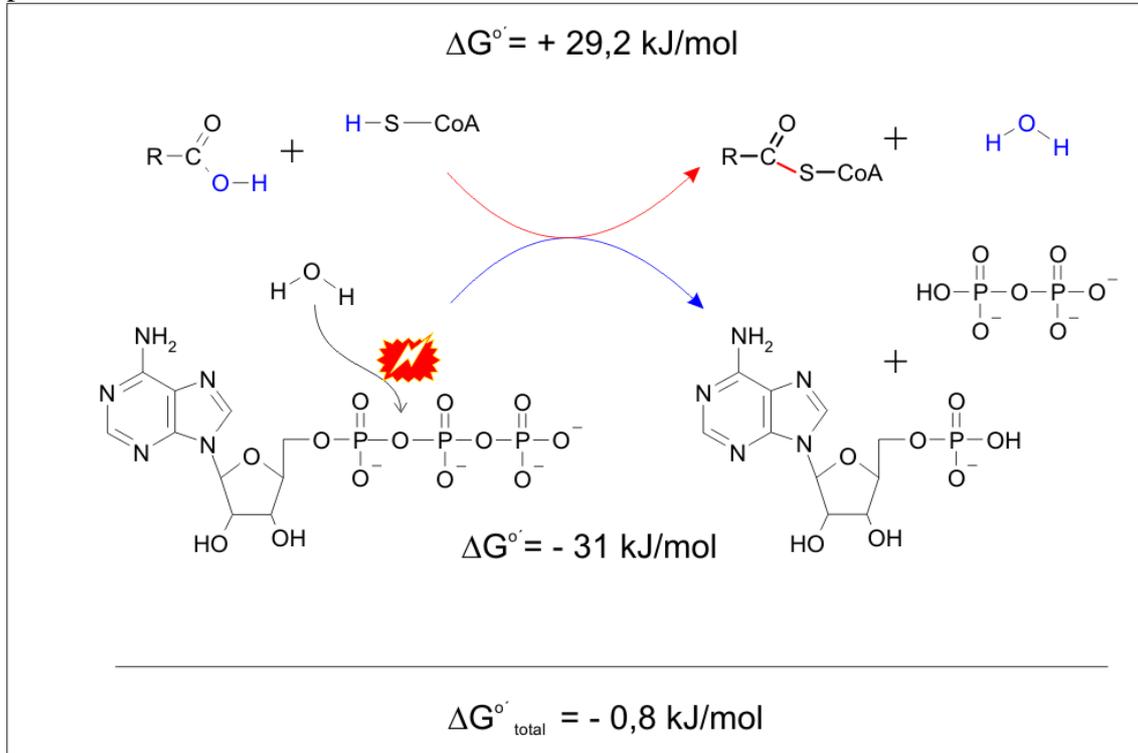
$$\Delta G_{ad} = \Delta G_{ab} + \Delta G_{bd} = \Delta G_{ac} + \Delta G_{cd}$$

- 1) La energía libre es una función de estado, es decir, que la variación de energía libre cuando el sistema pasa de A a D es independiente del camino seguido

2) La energía libre de un proceso que se realiza en varios pasos es igual a la suma de las variaciones de energía libre de los pasos individuales.

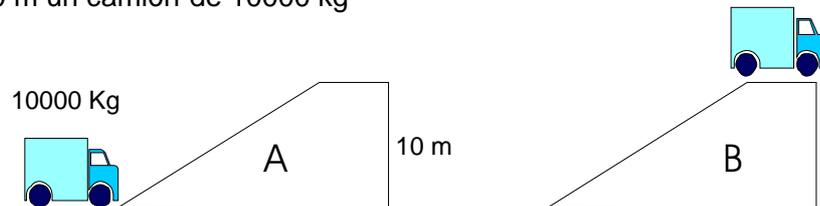
Por consiguiente, sería posible realizar una transformación compleja en la que un proceso exergónico suministrase la energía necesaria para llevar a cabo el proceso endergónico, siempre y cuando existiese un MECANISMO de acoplamiento entre ambos que permitiese la transferencia de energía.

Por ejemplo, si se pudiese acoplar la hidrólisis, muy exergónica, de un enlace pirofosfato en el ATP a la síntesis del acil-CoA:



Ahora bien, es preciso insistir que, para que esto ocurra, hace falta un mecanismo de acoplamiento. No basta con poner juntos los reactantes, y esperar que la energía se transmita de uno a otro por las buenas:

proceso 1
subir 10 m un camión de 10000 kg



$$A \rightarrow B \quad \Delta G = 9,897 \times 10^5 \text{ j}$$

Proceso 2
Combustión de 1 mol (48 g) de etanol



$$C \rightarrow D \quad \Delta G = -1,318 \times 10^6 \text{ j}$$

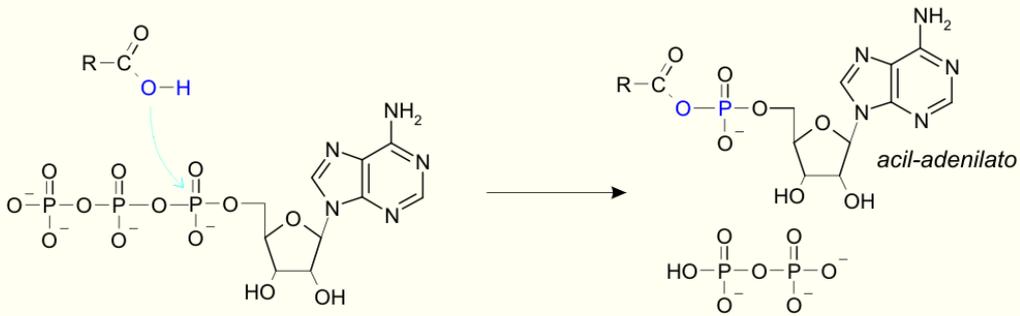
La suma de ambos es exergónica, luego la combustión de 48 g de etanol suministra, en principio, la energía suficiente para que el camión suba la rampa:



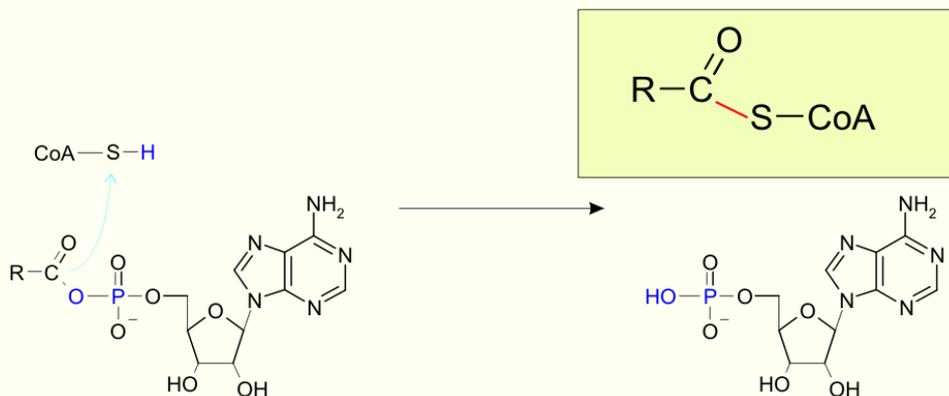
Pero, desde luego, para que el camión suba no basta con poner 48 g de etanol encima y pegarle fuego. Tiene que haber un **mecanismo** (motor, transmisión, ruedas...) que acople ambos procesos y permita que la energía que libera la combustión se transmita al movimiento del vehículo. A nivel molecular ocurre lo mismo: hace falta un mecanismo molecular que acople al proceso exergónico y al endergónico.

En el ejemplo anterior, este mecanismo es la enzima **acil-CoA sintetasa**, que lleva a cabo dos reacciones consecutivas:

paso 1: el grupo carboxilo es transferido al fosfato en α del ATP, y se libera el grupo pirofosfato, sin que intervenga el agua



paso 2: el grupo carboxilo es transferido desde el fosfato del AMP hasta la CoA, liberándose AMP y el Acil-CoA



Fíjese que el resultado final es el mismo que habíamos visto anteriormente, pero el mecanismo es diferente de la simple unión de una reacción de condensación y otra de hidrólisis.

Ejercicios.

Ejercicio 1. Diferencias entre ΔG y $\Delta G^{0'}$

¿Cuál es el valor real de ΔG para la hidrólisis del ATP en una célula humana si las concentraciones celulares de ATP son 3 mM, ADP 0,2 mM y fosfato 50 mM?

Hidrólisis del ATP: $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ADP} + \text{P}_i$

$$\Delta G^{0'} = -30,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Ejercicio 2:

Supongamos una persona de 60 kg que sube una colina 100 m de alto, y que la hidrólisis de ATP se emplea con una eficacia del 60% en la producción del trabajo muscular necesario para efectuar esa subida. ¿cuántos gramos de ATP se hidrolizarían en este proceso?. Considere exclusivamente el trabajo realizado en contra de la gravedad terrestre. Peso molecular del ATP, 505.

Ejercicio 3

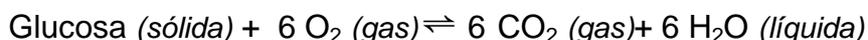
¿Cuántos gramos de tripalmitina (un triglicérido) se deben metabolizar hasta CO_2 y agua para producir esa cantidad de ATP?. PM tripalmitina, 809. La degradación de los 3 ácidos grasos de la tripalmitina origina un total de $129 \times 3 = 387$ ATP.

Ejercicio 4

Supongamos que la ingesta calórica de una persona adulta es de unos 10 MJ/día. (Regulación del metabolismo, K.N. Frayn, Ed. Omega). Suponiendo que el 60% se emplee efectivamente en sintetizar ATP (el resto se disipa en forma de calor, evaporación de agua, etc) ¿cuántos gramos de ATP se han sintetizado al cabo del día?

Ejercicio 5.

Cuando la glucosa se cataboliza completamente la reacción global es la siguiente:



Se han determinado experimentalmente los siguientes valores (a 37°C) para este proceso:

$$\Delta H^{0'} -2816 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta S^{0'} +181 \text{ J.mol}^{-1}$$

Por otro lado, se sabe que el catabolismo de 1 molécula de glucosa puede producir hasta un máximo de 38 moléculas de ATP a partir de ADP y fosfato. Se desea saber que porcentaje de la energía liberada en el catabolismo de la glucosa se recupera en forma de ATP