

TERMODINAMICA-ESTADISTICA.pdf



Anafase



Bioquímica Física



2º Grado en Bioquímica



**Facultad de Ciencias
Universidad Autónoma de Madrid**

EOI Escuela de
organización
Industrial

MÁSTER EN

**Gestión Medioambiental
y Sostenibilidad**

**Empleabilidad del 100%
en las mejores empresas**

Formamos
talento para un futuro
Sostenible



www.eoi.es

Importante

Puedo eliminar la publi de este documento con 1 coin

¿Cómo consigo coins? → Plan Turbo: barato
→ Planes pro: más coins

perdo espacio



Necesito concentración

ali ali oohh
esto con 1 coin me
lo quito yo...

WUOLAH

TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA

1ª LEY TERMODINÁMICA

$$[\Delta U = q + W] \text{ Teniendo en cuenta solo el trabajo de expansión: } \Delta U = q - P \Delta V$$

Si despejamos el calor: $q = \Delta U + P \Delta V$ A P y T cte $\Rightarrow q = \Delta U = \Delta H$ (en disolución $\Delta V = 0$)

2ª LEY TERMODINÁMICA

Proceso espontáneo a P y T cte: $\Delta H < T \cdot \Delta S$

$$\begin{cases} dS = \frac{dq}{dT} \\ \Delta S = \frac{\Delta H}{\Delta T} \end{cases}$$

$$A \text{ } P \text{ y } T \text{ ctes: } \Delta H - T \cdot \Delta S < 0 = \Delta q \Rightarrow [\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S]$$

Existe P exterior
pero no T exterior

Calor de reacción

Parte del calor de
reacción si solo existe
 W expansión.

Máximo W obtenible

Parte del calor de
reacción, que aparece
siempre como calor

$$P + L \cong PL$$

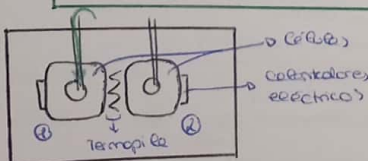
En bioquímica, las magnitudes de ΔH , ΔG y ΔS son muy parecidas a las de los valores en química, pero una de las mayores diferencias es que, en bioquímica, para que ocurra la reacción tenemos que mover una masa muy grande: P (proteína)

$PL \Rightarrow$ Interacciones débiles: más complejas, pero de menor energía que el enlace covalente.

• CALOR DE REACCIÓN:

Calor de reacción: $[Q = m \cdot c \cdot \Delta T]$ (En proteínas, ΔT es del orden de 10^{-3} aprox)

Calorímetro = Aparato que se encarga de medir la cantidad de calor, midiendo los efectos de aumento de calor.



↳ Pared calorimétrica: sistema cerrado

Dejamos caer un poco de ligando y reacciona con la proteína, calentándose la célula +. Ese diferencial de T es detectado por los termopiles y manda una señal eléctrica al calentador para que caliente el cuerpo a hasta que $T_1 = T_2$. \Rightarrow Se compensa la temperatura, calentando dependiendo del tipo de reacción.

Esos $\mu\text{cal/mol}$ registrados por el microcalorímetro son representados gráficamente \Rightarrow Área por debajo del pico. Añadimos más ligando y volvemos a medir \Rightarrow Otro pico.

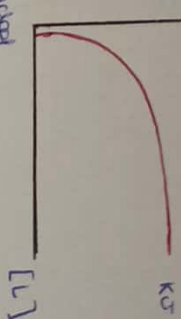
↳ Cada vez el calor producido es menor porque ya no se produce más complejo.

WUOLAH

Es decir, según vamos aumentando la misma cantidad de ligando, la producción de calor es menor, hasta que llegamos a un punto donde ya no se genera más:

$$[L] \frac{\text{mol}}{q} \cdot \text{Velocidad} = \text{mol} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Calor que se genera en} \\ \text{cada pto (Q)} \\ \text{mol} \end{array} \right. = \frac{Q}{\text{mol}}$$

Es lo que en realidad se representa.



Q_{max} dependido

$[L]$ -> se ve acumulando la cantidad de L

INTERACCIÓN PROTEÍNA LIGANDO

$$P + L \rightleftharpoons PL \quad K' = \frac{[PL]}{[P][L]} \Rightarrow [PL] = K' [P][L]$$

$$Y \text{ (fracción de saturación)} = \frac{[\text{sitios ocupados}]}{[\text{sitios totales}]}$$

Si tenemos un único sitio de unión de ligando:

PL equivale a sitios ocupados

$$Y = \frac{[PL]}{[P] + [PL]}$$

Por lo tanto, sustituyendo: $Y = \frac{K[P][L]}{K[P][L] + [P]} = \frac{K[P][L]}{[P](K[L] + 1)} = \frac{K[L]}{K[L] + 1} = \frac{[L]}{\frac{1}{K} + [L]}$

hiperbola rectangular

En la ecuación de Michaelis-Menten:

$$\frac{V_{\text{mex}}}{K_m + [S]}$$

Analizamos la curva: parece que sea hipérbola rectangular, de hecho los inversos nos debe salir una recta: $\frac{1}{Y} = \frac{1}{K} + [L]$



Entonces, sabemos que $Q = \alpha [PL]$, por lo que $Q_{\text{mex}} = \alpha [PL]_{\text{mex}} = [P]$

Por lo tanto, podemos obtener valores de Y a partir de datos experimentales -> vamos variando $[L]$ -> Representando Y frente a $[L]$ podemos calcular ΔH reacción.

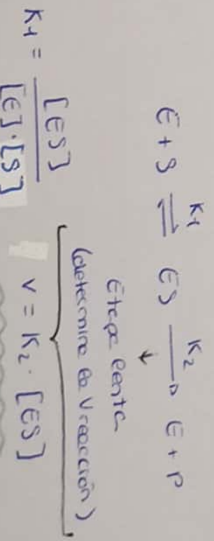
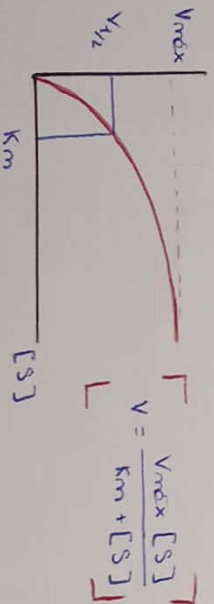
Por otro lado: $Y_{0.5}$ (50% saturación) = $\frac{L_{0.5}}{K + L_{0.5}}$; $L_{0.5} = 0.5 \frac{1}{K} + 0.5 \cdot L_{0.5} \Rightarrow \frac{1}{K} = L_{0.5}$

=> si aumentas K significa que

con el valor máximo de la curva obtengo ΔH y con $L_{0.5}$ obtengo $\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K$

con menos $[L]$ alcanzamos $\uparrow V$, y la curva es más pronunciada

● MICHAELIS - MENTEN: **EXAMEN**



$$Y = \frac{[ES]}{[E] + [ES]} = \frac{[ES]}{[E]_T} \Rightarrow [ES] = Y [E]_T$$

Lo sin unir sustrato














$$\frac{[E]_T \cdot [S]}{K_m + [S]} \Rightarrow V = \frac{K_2 [E]_T [S]}{K_m + [S]}$$

Por lo tanto: $\frac{1}{K} = K_m$

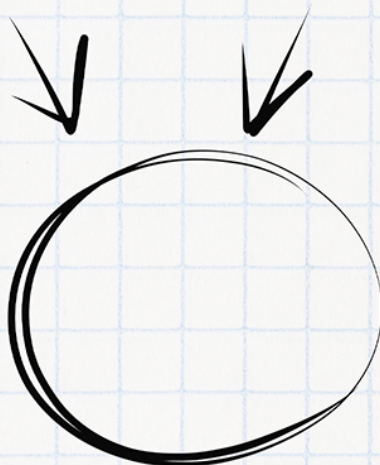
$$-K_2 [E]_T = V_{\text{mex}}$$

Imagínate aprobando el examen

Necesitas tiempo y concentración

Planes	 PLAN TURBO	 PLAN PRO	 PLAN PRO+
 Descargas sin publi al mes	10 	40 	80 
 Elimina el video entre descargas			
 Descarga carpetas			
 Descarga archivos grandes			
 Visualiza apuntes online sin publi			
 Elimina toda la publi web			
 Precios Anual <input type="checkbox"/>	0,99 € / mes	3,99 € / mes	7,99 € / mes

Ahora que puedes conseguirlo,
¿Qué nota vas a sacar?



WUOLAH

Podemos ver si esto se ajusta a una hipérbola rectangular:

$$\frac{Q}{Q_{\max}} = \gamma = \frac{[L]}{1/k + [L]} \Rightarrow Q = Q_{\max} \frac{[L]}{1/k + [L]} \quad \begin{matrix} \text{Si los puntos se} \\ \text{ajustan a esta ecuación,} \\ \text{entonces podemos} \\ \text{usarla.} \end{matrix}$$



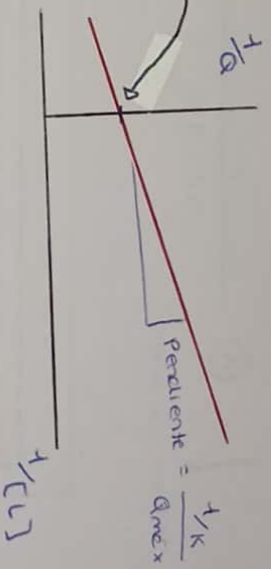
Es difícil de interpretar \rightarrow linealización.

Para interpretar, hacemos linealización, aplicando inversos:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1/k + [L]}{Q_{\max}[L]} = \frac{1/k}{Q_{\max}} \cdot \frac{1}{[L]} + \frac{1}{Q_{\max}}$$

pendiente

si se ajusta a una recta \Rightarrow hipótesis rectangular.



si añadimos nuevo ligando, elegiremos un punto en el que todo P se rebote con el mismo en el complejo PL y ya no podremos producir más calor: $P + L \rightleftharpoons PL$

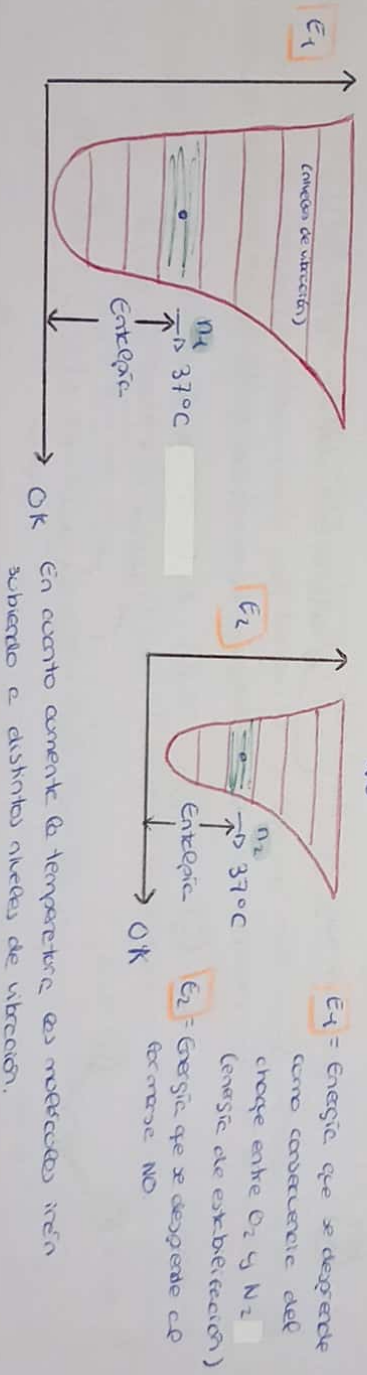
$$\frac{KJ}{\text{mol} \cdot l} = \Delta H$$

\Rightarrow si dividimos Q_{\max} entre la concentración de la proteína obtenemos ΔH .

ENTROPÍA : ESTADOS CUÁNTICOS

Cuando las moléculas están en disolución debemos verlas como niveles de energía. En el medio fisiológico, normal, todas las moléculas están en el nivel fundamental (electrónico) y el 98% en el nivel de vibración más bajo.

En cada nivel de vibración encontramos multitud de niveles de rotación y dentro de estos, niveles de traslación. Si estuvieramos a 0K estaríamos en el nivel de rotación más bajo, del nivel de vibración más bajo del electrónico fundamental y no tendríamos movimiento (rotación = 0).

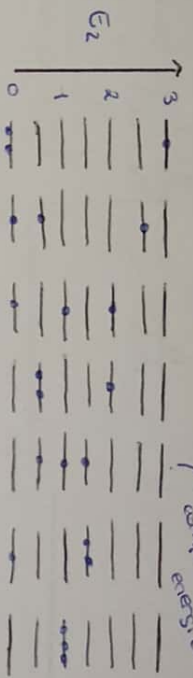
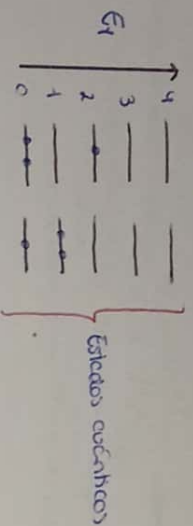


Por lo tanto, en una **sección química** lo que tenemos hace es transferir una molécula que está en O_2 a N_2 , cambiándole el otro nivel de energía. Como no todos las moléculas se encuentran en el mismo nivel, debemos usar la termodinámica estadística por ver cómo se distribuyen.

Modos normales de vibración del agua: $3N - 6$

Como las proteínas tienen millones de átomos, tenemos millones de modos de vibración.

Ejemplo: molécula con $N=3$, donde $N = \text{nº átomos}$
 $H=2$



Niveles de energía
 (A) $\Delta H = 3 - 2 = 1$

(B) Al tener mayor energía, aumentamos el número de estados cuánticos.

Siempre que aumentamos la temperatura, aumenta la energía y, por tanto, el número de estados cuánticos $\rightarrow \uparrow \uparrow$ Entropía.

Entropía = nº de estados cuánticos posibles

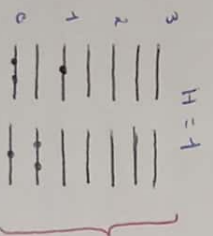
Cuanto más empaquetados estén los niveles de energía, disminuiremos el valor de la distancia entre los distintos niveles de energía y aumentaremos la posibilidad de estados cuánticos \downarrow

$\uparrow \uparrow$ Entropía

$\Delta E_{\text{vibración}} = h \cdot \nu = 0$ A mayor frecuencia, mayor ΔE (menor empaquetamiento)

$\downarrow \nu = 0 \uparrow$ nº de estados cuánticos

$\nu = \frac{1}{\lambda n c}$
 Fuerza de enlace: si disminuye, $\downarrow \Delta E \rightarrow 0 \uparrow \nu$
 Cuando aumenta la masa también disminuye ΔE_v



Si pesamos: (A) \rightarrow (C)

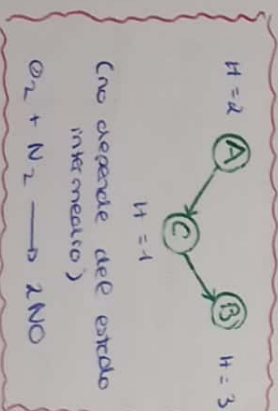
$$\Delta H = 1 - 2 = -1$$

ΔG

He habido un cambio en los niveles de energía sin que cambie la probabilidad de ocupación \rightarrow Distribución de las moléculas

Los valores de energía dependen de las propiedades físicas de las moléculas \rightarrow Eso hace que cambie H

En cambio, si pesamos de: (C) \rightarrow (B), $T \Delta S = \lambda$ (aumenta la entropía)



En este caso: $\Delta H = E_2 - E_1 + (1-2) + (3-1) = \Delta E + \Delta H_s$

ΔG $T \Delta S$

ΔE = diferencia de energía entre los niveles de E de los λ estados (formación de λ moléculas)

En energías electrónicas: el nivel electrónico no cambia y el valor es diferente por cada átomo. Además, es la mejor contribución a ΔH y ΔG (rotura de enlaces covalentes)

Por lo tanto:

- ΔH = energía total
- ΔS = diferencia entre estados cuánticos
- ΔG = cambio de energía entre los niveles (no del electrónico)
- ΔE = información de rotura de enlaces covalentes

Importante

Puedo eliminar la publi de este documento con 1 coin

¿Cómo consigo coins? → Plan Turbo: barato
→ Planes pro: más coins

pierdo espacio



Necesito concentración

ali ali oohh esto con 1 coin me lo quito yo...

WUOLAH

CUÁNTICA

Intentemos conocer la probabilidad de encontrar los electrones en un sitio específico. Al hacer el modelo de una molécula, definimos una estructura donde la probabilidad de que encontremos los electrones de esa molécula es del 95%. \Rightarrow Si la probabilidad es del 100%, el modelo se vuelve estéril (no distinguimos átomos y enlaces).

$$\text{Energía nivel tresdional: } E(n+1) - E_n = h^2/8ma^2((n+1)^2 - n^2) = h^2 \cdot 8ma^2 \dots$$

• PARTICULA DE UNA CAJA:

Es un modelo de estado ^{cuántico} para características de moléculas.

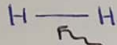
La partícula en una caja es un modelo que se compone de una partícula (del tamaño de un átomo o una molécula) de masa m que puede moverse a lo largo de una dimensión.

La partícula está sometida a una función de energía potencial (V):

• Dentro de la caja: $0 < V < a$

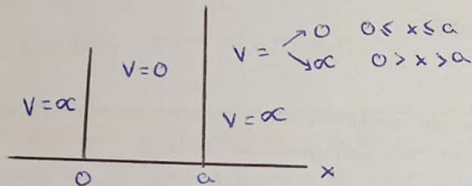
• Fuera de la caja: $V \rightarrow \infty$ ($0 > x > a$) \rightarrow Para que la partícula se quede debe someterse a una ∞ (E).

En el caso de un enlace, los electrones se encuentran en un mínimo de energía potencial:



Para romperlo hay que suministrar una gran cantidad de energía.

Desde el punto de vista de la mecánica cuántica, toda la información concerniente a la partícula está contenida en una función matemática (Φ), que se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger:



$$\left[-(\hbar^2/2m)(d^2\Phi/dx^2) + V(x)\Phi = E\Phi \right]$$

La solución de esta ecuación diferencial es:

• $\Phi = 0$ Fuera de la caja

• $\Phi = A \sin((2mE)^{1/2}/\hbar)x$ dentro de la caja.

• LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER:

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es una ecuación diferencial \rightarrow Debemos encontrar la función Φ que satisface la igualdad expresada por la ecuación.

Componentes de la ecuación:

$$h' = \frac{h \text{ (cte de Planck)}}{2\pi}$$

$V(x)$ = energía potencial (función de x)

m = masa partícula

E = energía de la partícula

Teniendo en cuenta que la caja es unidimensional y que dentro de la caja $V(x) = 0$:

$$\left[\frac{d^2\Phi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \cdot \Phi \right] \Rightarrow$$

Debemos hallar una función (Φ) que derivate 2 veces con respecto a x no de la misma función multiplicada por una cte.

La función seno satisface esto, por lo que una opción podría ser:

$$\left[\Phi = A \cdot \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \cdot x\right) \right]$$

Contiene toda la información del sistema.

Uno de los postulados de la mecánica cuántica es que $\Phi \rightarrow$ continua $\Rightarrow \Phi(x=0) = 0$ y $\Phi(x=a) = 0$. Esto se cumplirá siempre y cuando se cumpla la condición: $\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \cdot a = n\pi$, $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$

Por lo tanto, la energía de la partícula puede valer: $E = \frac{h^2}{8ma^2} \cdot n^2$ donde $n = 1, 2, 3, \dots \infty$

Cuanto (nivel más bajo de energía) $\Rightarrow n=1 \Rightarrow E = \frac{1}{4} \Rightarrow E$ siempre es un múltiplo de cuatro

La partícula en ese caso nunca puede tener una energía (E) distinta \Rightarrow Podemos predecir la energía.

Si sustituimos en $\Phi = \frac{\sqrt{2mE}}{h}$ por $\frac{n\pi}{a}$ obtenemos los distintos valores de E de la partícula, que siempre son valores concretos y no puede serse de ahí (no hay valores intermedios) la energía es entera porque la partícula se mueve dentro de la caja y n es el número cuántico principal, es decir, el nivel de energía en el que se mueva el electrón.

Para un número ∞ de niveles cuánticos \Rightarrow Tenemos un número infinito de funciones $\Phi \Rightarrow$ Infinitos niveles de energía.

$$\Phi = A \cdot \sin \frac{n\pi}{a} x \quad \left. \begin{array}{l} \text{si } x=c \Rightarrow \Phi = A \cdot \sin n\pi \\ \text{si } x=0 \Rightarrow \Phi = 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{las funciones son continuas } \rightarrow \text{ deben} \\ \text{dentro de la caja.} \end{array}$$

• LA PROBABILIDAD:

La energía Φ es una herramienta que en sí misma no tiene significado, pero si se eleva al cuadrado adquiere un significado:


$$\Phi^2 = \frac{dP}{dx} \Rightarrow \text{Densidad de probabilidad de encontrar a la partícula dentro de la caja.}$$


Si representamos Φ^2 las funciones siguen siendo continuas y con una forma similar, pero con valores siempre positivos (>0)

$$P = \int \Phi^2 dx \Rightarrow \text{Donde } P \int_0^a \Phi^2 dx = 1$$

Toda la función

Probabilidad dentro de la caja

1er nivel energético

 $E = \frac{h^2}{8ma^2}$ Tiene un máximo de probabilidad en el centro de la caja y 0 en los extremos (campana de Gauss)

2º nivel energético

 $E = \frac{h^2}{2ma^2}$ Tiene 2 máximos de probabilidad y 3 mínimos: en los extremos y en el centro

Por lo tanto, vemos que el número cuántico (n) determina el valor de la energía y el no de máximos

de modelo de la caja es éste por debajo con energías cuánticas:

- E_1 : orbitales del H_2
- Orbitales σ 1s
- Orbitales σ antenales 1s
- $H-H$ $n=1$
- $H-H$ $n=2$
- $P=0$

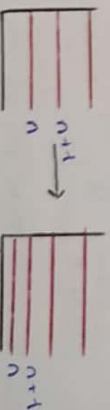
• SISTEMAS MACROSCÓPICOS:

La diferencia de energía entre niveles sucesivos será: $E(n+1) - E(n) = \frac{h^2}{8ma^2} \frac{(n+1)^2 - n^2}{(n+1)^2 - n^2} = \frac{h^2}{8ma^2} \frac{2n+1}{(n+1)^2 - n^2}$

Vemos que para cualquier valor de n, la diferencia de energía entre niveles sucesivos disminuye al aumentar la masa (m) o el espacio disponible (a).

La diferencia relativa de energía entre niveles de energía con respecto al nivel inferior:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{E_2 - E_1}{E_1} = \frac{\frac{h^2}{8ma^2} ((n+1)^2 - n^2)}{\frac{h^2}{8ma^2} n^2} = \frac{1}{n} + \frac{1}{n^2} = \frac{2n+1}{n^2}$$



Cuando $n \rightarrow \infty$, $\frac{\Delta E}{E} \rightarrow 0 \Rightarrow$ No hay diferencia de energía con respecto al nivel anterior. Esto significa que los niveles están tan cerca que la energía deja de estar cuantizada y pasa a ser continua. \rightarrow No hay niveles, es un continuo de energía.

$\frac{\Delta E}{E}$ \rightarrow se hace 0 con respecto al nivel más bajo de los átomos, es decir, que podemos seguir cuantizando la energía, pero se hace 0 la diferencia entre los niveles.

Vamos a despegar el número cuántico n :

$$\left[n = \frac{\sqrt{8m \cdot a}}{h} \right] \Rightarrow 0 \text{ es el numerador, } n \text{ adquiere valores discretos (1, 2, 3, \dots)}$$

Sin embargo, cuando m , E y a adquieren valores macroscópicos, $n \rightarrow \infty$ debido al pequeño valor de h . Por lo tanto, la energía se hace continua.

Conclusión: conforme aumenta el número cuántico, los niveles de energía se van empaquetando.

Por lo tanto, cuanto mayor sea un molécula, por el mismo número cuántico los niveles de energía se hacen más pequeños \rightarrow **Agrupación de partículas:** $\uparrow m \rightarrow \uparrow n \rightarrow$ Empaquetamiento de los niveles. Esto significa que cuando las moléculas son muy grandes podemos usar la mecánica clásica porque la energía se hace continua.

¿Qué ocurre cuando se empaquetan los niveles de energía?

Si se empaquetan los niveles de energía, obviamente, el número de estados cuánticos,

$$\left[g = k \ln \frac{\Omega}{\Omega_{\text{rev}}} \right] \quad \begin{array}{l} \text{nº de estados cuánticos (la entropía es proporcional al número de} \\ \text{estados cuánticos), que aumentan con el empaquetamiento} \end{array}$$

Por lo tanto, la entropía aumenta con m y V

Aument. ocurre cuando los masa y el volumen en el que se encuentran

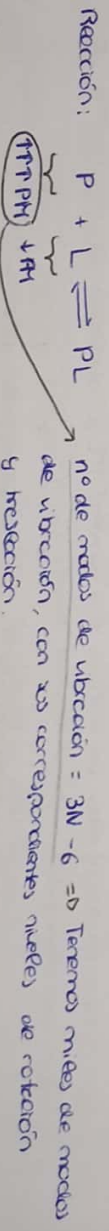
Volumen excluido de la proteína = Moléculas de agua en la superficie que forman la capa de solvatación y acompañan siempre a la proteína, manteniéndola disuelta.

El volumen excluido es un volumen ocupado por una partícula que ya no está disponible para otra. Por tanto: $\uparrow m \rightarrow \uparrow$ Volumen $\rightarrow \uparrow$ Entropía.

Se puede medir ΔG y ΔH \rightarrow Entre ellos hay una diferencia que es la entropía.

INTERACCIÓN PROTEÍNA-LIGANDO

Cuando una molécula sufre que no sea el ligando específico, toda una zona de la proteína, se produce un pequeño cambio en esa región. Sin embargo, la unión del ligando en el sitio de unión, se transmite a toda la proteína, produciendo un cambio conformacional.



Todos esos energías potenciales vienen de fuerzas de interacción débiles entre los átomos de la cadena que mantienen la estructura de las proteínas \rightarrow Estas interacciones son los equivalentes ligeros del mismo papel que los enlaces covalentes en las reacciones químicas generales entre partículas pesadas, no proteínas.

$\Delta H = E$ liberada al formar $PL - E$ necesaria para romper interacciones que impiden que se forme PL

\hookrightarrow Las únicas diferencias entre PL y $P + L$ es que también algunos interacciones.

Cuando tenemos la proteína sola (P), tenemos X no de partes de H y cuando interacciona con el ligando (L) se crean ciertos interacciones, pero se forman otros nuevos \rightarrow Es muy difícil de cuantificar.

Efecto hidrofóbico = se liberan moléculas de agua al unirse a volúmenes de exclusión, aumentando el volumen de agua disponible $\rightarrow \downarrow \Delta E \rightarrow \uparrow S$ (mayor empaquetamiento)

La disminución entre la energía inicial y la final es la energía libre $\rightarrow \Delta G$:

$$\Delta G = \underbrace{\text{Energía de productos} - \text{Energía de reactivos}}_{\Delta E_{\text{electrónica}}} + \Delta E_{\text{vib.}} + \Delta E_{\text{rotación}} + \Delta E_{\text{traducción}}$$

Todas estas energías dependen de la posición de las moléculas en los distintos niveles. Cuando hay efecto hidrofóbico cambian todas estas ΔE menos la electrónica.

Como: $\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$

ΔH (lo medimos) \rightarrow Diferencia de energía entre los niveles
 ΔG (lo medimos) \rightarrow Diferencia de energía entre los niveles
 $T \cdot \Delta S$ (cambio en la T) \rightarrow Diferencia de energía entre los niveles

$$C(\text{capacidad calorífica}) = \frac{dH}{dT}$$

Los cuerpos con alta capacidad calorífica tienen los niveles de energía muy empaquetados, por lo que al suministrar calor, van aumentando mucho la temperatura, porque cambian de nivel de energía. Por el contrario, los metales reflejantes (baja capacidad calorífica) son aquellos que necesitan un suministro de calor muy alto para que cambie su temperatura, debido a que los niveles de energía están muy separados por lo que necesitan un aporte muy grande para subir de nivel.

⚠ Para aumentar la T del cuerpo, necesitamos cambiar de nivel de energía.

Por ejemplo: $\uparrow C \rightarrow \uparrow S \rightarrow \uparrow H \Rightarrow$ son valores grandes (intervalo amplio en interacciones P-L), pero los diferentes son pequeños, así no cambian.

- Reacciones químicas: $\Delta H \approx \Delta G \rightarrow$ valores muy altos
 ΔS es despreciable
 - Interacciones P-L: ΔG es muy pequeño ($\approx 30 \text{ kJ/mol}$)
 $\Delta H \approx \Delta S \rightarrow$ valores bajos
- En reacciones químicas se rompen y forman enlaces covalentes ($\approx 300 \text{ kJ}$); mientras que, en PL, son interacciones débiles \rightarrow átomos y restos de átomos muy pequeños. Además, el producto es muy similar (PH por $\gg \gg$ H y ligando).

• ENERGÍA LIBRE

Una reacción química es la transformación de un conjunto de niveles de energía en otro conjunto de niveles de energía, donde se distribuyen las moléculas.

Como cambian los niveles de energía y la distribución de las moléculas en ellos, cambian los estados cuánticos. Los 2 cosas ocurren al mismo tiempo, pero podemos usarlos por separado:

- $P_i \Delta E_i$: cambiamos exclusivamente los niveles de energía, pero no los estados cuánticos (como únicamente cambia la H, hay un cambio en la estructura atómica de la molécula, $\rightarrow \Delta G$

ΔG : cambio en los niveles de energía sin cambiar P (prohibición de distribución o estados cuánticos)

- $E_i \Delta P_i$: mantenemos el empaquetamiento, pero cambiamos los estados cuánticos (P). Como tenemos que elegir a una energía final (H), debemos suministrar.

ΔS : Energía que debe absorber el sistema para mover los niveles de energía, pero cambiando la distribución de los metales en ellos.

Que ocurre o no la reacción depende del primer paso (ΔG), es decir, que cambian los niveles de energía.

$$H = \sum P_i E_i \Rightarrow dH = \sum P_i dE_i + \sum E_i dP_i$$

ΔG $\quad T \cdot \Delta S$

Importante

Puedo eliminar la publi de este documento con 1 coin

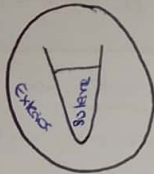
¿Cómo consigo coins? → Plan Turbo: barato
→ Planes pro: más coins

perdo espacio



$$dS = \frac{dH}{dT}$$

en un
proceso
reversible



Si en el sistema ocurre una reacción y transfiere energía al exterior, donde no está ocurriendo nada, entonces:

$$\Delta S_{\text{exterior}} = - \left(\frac{\Delta H}{T} \right) = - \left(\frac{\Delta G + T\Delta S}{T} \right)$$

Es porque cede el calor al sistema para compensar la reacción que ha ocurrido.

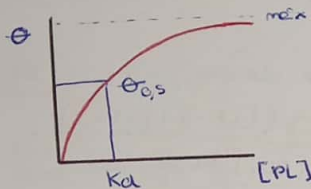
$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S + \Delta S_{\text{exterior}} = \Delta S + \left(- \frac{\Delta G}{T} - \Delta S \right) = - \frac{\Delta G}{T} \Rightarrow T\Delta S_u = \Delta S - \frac{\Delta G}{T} - \Delta S = 0$$

$$\Rightarrow T\Delta S_u = -\Delta G \quad \text{Si la reacción es espontánea siempre aumenta la entropía del universo.}$$

Con cualquier propiedad física (X) se cumple que:

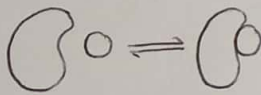
$$X = \frac{d[PL]}{d[PL]_{\text{max}}} = \text{Función de saturación} \quad (\theta = 0 \text{ y } 1)$$

Proporcional



$$\text{Si } X = Q, Q_{\text{max}} = \Delta H$$

→ Multiplicar por 10 la constante de equilibrio (aumentar 1 orden de magnitud) aumenta 6 K_d el ΔG (aprox).

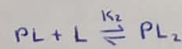
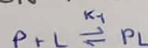
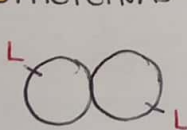


ΔG debe ser \ominus para que ocurre. Esta reacción implica $\Delta G_{\text{electrónico}} = \ominus$ (es la mayor contribución). En cuanto a $\Delta G_{\text{vibración}}$, como suele aumentar la fuerza de interacción entre PL, suele ser \oplus (aumenta la energía). En el caso

de $\Delta G_{\text{rotación}}$, se produce un desdoblamiento, por lo que también es \oplus . Por último, en cuanto al efecto hidrofóbico $\Delta G = \ominus$

Conclusión: hay compensación de efectos y por eso la diferencia es tan pequeña.

• PROTEÍNAS CON 2 SITIOS DE UNIÓN DE LIGANDO:



En esta situación tenemos 2 equilibrios y, por tanto, 2 constantes de equilibrio distintas:

$$K_1 = \frac{[PL]}{[P][L]} \quad \text{y} \quad K_2 = \frac{[PL_2]}{[PL][L]} \quad \begin{cases} [PL] = K_1 [P][L] \\ [PL_2] = K_2 [PL][L] \end{cases}$$

Por lo tanto, definimos una nueva función de saturación:

$$Y = \frac{[\text{sitios ocupados}]}{[\text{sitios totales}]} = \frac{[PL] + 2 \cdot [PL_2]}{2 \cdot ([P] + [PL] + [PL_2])}$$

Vamos a definir distintos conceptos:

Sigmoidal

Curva que siguen algunas proteínas al interaccionar con el ligando:

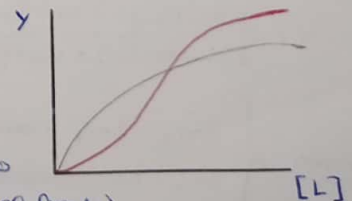
Presenta ventajas: tiene un máximo mayor (más eficiente transportando el ligando) y un K_d menor (más eficiente a la hora de disociarse del ligando).

⊕ En la cinética interviene el tiempo, pero en el equilibrio no.

Cooperatividad

Las proteínas que presentan cooperatividad siguen una curva sigmoidal (coeficiente de 2 polinomios de 2º grado)

$$\text{siguimos despejando la ecuación anterior: } Y = \frac{K_1 [P][L] + 2K_1 K_2 [P][L]^2}{2([P] + K_1 [P][L] + K_1 K_2 [P][L]^2)} = 0$$



Necesito concentración

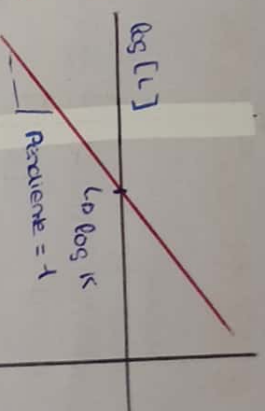
ali ali ooh
esto con 1 coin me
lo quito yo...

WUOLAH

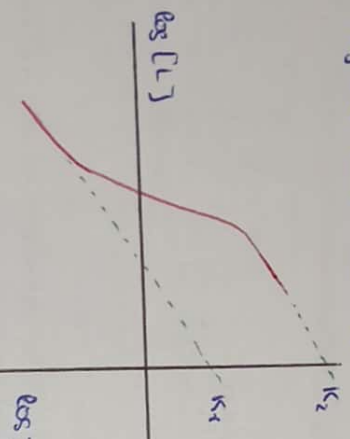
Representaciones de HRE

$$y = \frac{[L]}{1 + [L]} \Rightarrow \frac{1}{y} = \frac{1}{[L]} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{[L]}} = \frac{1}{[L]} - 1 = \frac{1}{K[L]} \Rightarrow \frac{1-y}{y} = \frac{1}{K[L]} \Rightarrow \frac{y}{1-y} = K[L] \Rightarrow \log \frac{y}{1-y} = \log K + \log [L]$$

↳ Puntos de corte con el eje x



Como las concentraciones de ligando siempre van a ser < 1 , $\log [L] < 0$. Por otro lado, cuando tenemos concentraciones de ligando muy bajas, y vamos a ser sigmoide, entonces $\log \frac{y}{1-y}$ va a ser constante (no hay prácticamente ningún sitio ocupado). Mientras que, si nos vamos a concentraciones muy altas de ligando (sitios ocupados), hay una zona recta que extrapola a la segunda constante (casi todos los sitios están ocupados).



En ese caso de que la curva sea una sigmoide, se hace una representación de HRE obtenemos esta curva. Experimentalmente es imposible obtener los datos recta inicial y final y obtenemos la zona intermedia, que es una recta con una pendiente mayor de uno. Por lo tanto, este tipo de representación nos sirve para ver si hay cooperatividad (pendiente > 1).

$$\log \frac{y}{1-y} \quad \text{ó} \quad \log \frac{y}{1-y} \quad (\text{pendiente} = 1)$$

En ese caso de que haya cooperatividad negativa, $K_1 > K_2 \Rightarrow$ pendiente < 1

Por el caso de un dímero, podemos usar los siguientes modelos:

$$n_H = \frac{K}{1 + \sqrt{\frac{K_{m1}}{K_{m2}}}}$$

$$L_{0.5} = \frac{1}{\sqrt{K_{m1} K_{m2}}}$$

Indice de Hill (pendiente)
Concentración de ligando que es de un 50% de saturación.

Si hay cooperatividad positiva: $n_H > 1$

• **MODELOS EXPERIMENTALES:** (los modelos no se pueden demostrar, ajustan datos experimentales)

cuando obtenemos los datos experimentales vamos a buscar un modelo que se ajuste lo mejor posible a ellos.

• Modelo de Adair: $P + L \rightleftharpoons PL$ $PL + L \rightleftharpoons PL_2$

• Modelo de Hill: $P + nL \rightleftharpoons PL_n$

• Modelo de Monod: no hay cooperatividad (todas las constantes microscópicas son iguales)

$$S = \text{sustrato}$$

$$L = \text{constante de afinidad}$$

$$R + S \rightleftharpoons RS$$

$$L = \frac{[T]}{[N]}$$

$$RS + S \rightleftharpoons RS_2$$

$$R \rightleftharpoons T$$

$$T + S \rightleftharpoons TS$$

$$TS + S \rightleftharpoons TS_2$$

Los sitios de unión son idénticos e independientes.

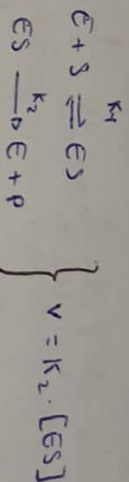
R y T son mecanismos de una misma proteína \rightarrow dímero con 2 conformaciones

$$Y = \frac{K_{mR}[S](1 + K_{mR}[S])^{n-1} + K_{mT}[S]}{(1 + K_{mR}[S])^n + (1 + K_{mT}[S])^n}$$

ENZIMOLOGÍA

Recorda

lente (determine la velocidad de la reacción)



$$v = \frac{[ES]}{[E_t]}$$

$$\Rightarrow [ES] = v [E_t] \Rightarrow v = k_2 \cdot v [E_t] =$$

$$= \frac{k_2 [E_t]}{k + [S]}$$

Representación sigmoide.

Por lo tanto, si vemos que la gráfica se ajusta a una sigmoide, podemos usar ese modelo o el de Adair.

$K = K_m$ (constante de disociación)

TRANSPORTE

Fórmula de Einstein - Smoluchowsky:

$$\bar{X} = \sqrt{2Dt}$$

Coefficiente de difusión

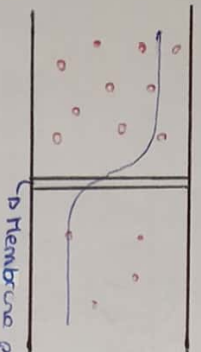
$$\bar{X}^2 = 2Dt$$

Condiciones de equilibrio termodinámico:

$$t = \frac{\bar{X}^2}{2D}$$

Eq. químico \rightarrow Reacción química $\sum \nu_i \mu_i = 0$
 $\mu_A \neq \mu_B$ difusión

- Eq. térmica (Téc)
- Eq. mecánica (pde).



$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln c_A \rightarrow$ Como consecuencia de la diferencia en el potencial químico (mayor donde hay mayor concentración), se va a mover moléculas a la derecha.
 Si $\mu = \Delta G^\circ \rightarrow \Delta$ la derecha hay $\downarrow G \rightarrow$ El sistema tiende a minimizar ΔG

Podemos medir el flujo de las moléculas cuando hay una ligera concentración:

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

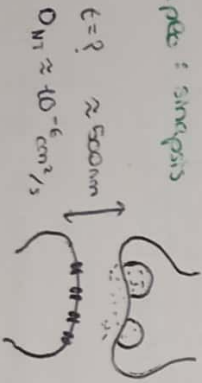
\Rightarrow Cuanto más grande sea un molécula, más lentamente difunde ($\downarrow D \rightarrow \downarrow J$)

(1º ley de Fick)

Coefficiente de difusión cm^2/s

Una molécula en disolución se está moviendo continuamente y si es un disolución homogénea, no habrá un desplazamiento específico. Sin embargo, si no es homogénea, como hay diferencias de concentraciones, hay distintos choques y, por lo tanto, habrá difusión \rightarrow las moléculas se mueven por la diferencia de presión \rightarrow Equilibrio mecánico.

Ejemplos: sinapsis



Al estar el neurotransmisor, las moléculas chocan entre ellas y tenderán a viajar en dirección al terminal post-sináptico.

$$t = \frac{(500 \cdot 10^{-9})^2}{2 \cdot 10^{-6}} = \frac{25 \cdot 10^{-14} \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 10^{-6}} \approx \boxed{10^{-3} \text{ seg}}$$

La difusión es muy poco eficaz, por lo que las cosas vivas que la usan como medio de transporte no pueden ser de gran tamaño.

Importante

Puedo eliminar la publi de este documento con 1 coin ¿Cómo consigo coins?

Plan Turbo: barato

Planes pro: más coins

pierdo espacio



Necesito concentración
ali ali ooh
esto con 1 coin
me lo quito yo...

• MOVIMIENTO DE CARGAS:

Las cargas se van a mover siempre que haya una diferencia de potencial:

$$J = K \frac{dv}{dx}$$

K : es equivalente al coeficiente de difusión

También se puede expresar mediante la ley de Ohm:

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{dQ}{dt} = K \cdot \frac{dv}{dx} \Rightarrow I = A \cdot K \cdot \frac{dv}{dx} \Rightarrow \frac{dv}{dx} = I \cdot \frac{1}{AK}$$

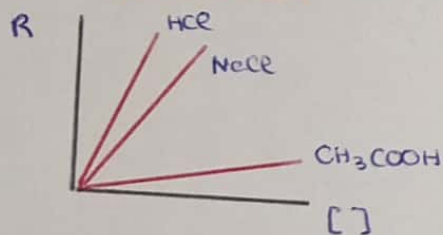
$$\int dv = \int I \cdot \frac{1}{AK} dx \Rightarrow \Delta V = I \cdot \left[\frac{1}{AK} \Delta x \right] \rightarrow \text{Resistencia}$$

$$K = \frac{\Delta x}{A \cdot R} = \frac{em}{cm^2 \cdot \Omega} = cm^{-1} \Omega^{-1}$$

Conductividad

Un flujo siempre es proporcional al gradiente que lo provoca \Rightarrow En el caso de las cargas es la diferencia de potencial.

Si vemos la conductividad de distintos compuestos:



Un ácido débil (CH_3COOH) prácticamente no se disocia, por lo que generará pocas cargas, a diferencia de un ácido fuerte (HCl), que se disocia completamente.

\hookrightarrow Si no tenemos cargas, la conductividad prácticamente no depende de la concentración.

WUOLAH