

SEMINARIO 2

Conceptos Importantes

- Energía libre de reacción.
- Cociente de actividades Q .
- Constante de equilibrio K .
- Dependencia de K con T .

Fórmulas básicas

- $\Delta G = \Delta G^0(T) + RT \ln Q_p$, reacciones en fase gaseosa.
- $\Delta G = \Delta G^0(T, P) + RT \ln Q$, reacciones en solución.

Preguntas Conceptuales

1. Represente gráficamente a K como función de la variación de energía libre estándar.

Indique el valor de ΔG^0 en los siguientes casos:

- a) Una reacción que no ocurre ($K = 0$).
- b) Una reacción completa ($K = \infty$).
- c) Una reacción cuya variación de energía libre estándar es 0.

2. Grafique la variación de energía libre de una reacción en función de Q/K . Represente en este gráfico lo que ocurre cuando en el estado inicial sólo hay reactivos pero no productos. Represente la situación inversa: inicialmente sólo hay productos.

3. Suponiendo que para una reacción dada el ΔH_r^0 es constante, grafique cualitativamente el logaritmo natural de la constante de equilibrio como función de $1/T$ para el caso de una reacción exotérmica y de una endotérmica. En base a esto, indique cómo afecta la temperatura al equilibrio de ambos tipos de reacciones.

4. Considere que para la reacción $A+B \rightleftharpoons C$ la constante de equilibrio es de 0.024. Obtenga el valor de la constante de equilibrio para la reacción $C \rightleftharpoons A+B$ y $2A+2B \rightleftharpoons 2C$.

5. Considere la reacción $A+B \rightleftharpoons P$ que ocurre en agua y se encuentra en equilibrio. ¿Se perturba el equilibrio cuando se agrega más solvente?. En caso de considerar positiva la respuesta, indique hacia donde.

Problemas

Problema 1

Considere la reacción $A \rightarrow 2B$ en solución acuosa a 25 °C y 1 atm. La constante de equilibrio es 10 y el cambio de entalpía estándar es 50 Kcal/mol.

- a) Calcule el cambio de energía libre estándar a 25 °C.
- b) Calcule el cambio de entropía estándar a 25 °C.
- c) ¿Aumenta o disminuye la constante de equilibrio al aumentar la temperatura?
- d) ¿A T y P constante este sistema absorbe o entrega calor?
- e) Si se duplica la concentración de B : ¿Aumenta o disminuye el cambio de energía libre? Calcule el cambio en ΔG causado al duplicar la actividad de B .
- f) ¿Es espontánea la reacción cuando $a_A = 1$ y $a_B = 1$?
- g) Si se mantiene la actividad de B igual a 1, cuál es la actividad mínima de A que es suficiente para que la reacción siga siendo espontánea?

Problema 2

Considere la hidrólisis de ATP a ADP a pH = 7



- a) Calcule la constante de equilibrio para la reacción a 37 °C y 1 atm.
- b) Calcule la constante de equilibrio a 25 °C y 1 atm.
- c) Calcule la constante de equilibrio a 0 °C y 1 atm.

Datos $\Delta \bar{H}_r^0 = -24.3 \text{ kJ/mol}$, $\Delta \bar{G}_r^0 = -31.0 \text{ kJ/mol}$.

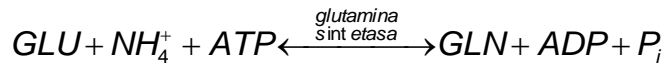
Problema 3

Use la energía libre de hidrólisis del ATP en condiciones estándar a 37 °C para resolver los siguientes casos.

- a) Calcular el ΔG de la hidrólisis cuando $[ATP] = 10^{-2}$, $[ADP] = 10^{-4}$ y $[P_i] = 2,5 \cdot 10^{-1}$.
- c) Calcule ΔG si $[ATP] = 10^{-7}$, $[ADP] = 10^{-1}$ y $[P_i] = 2,5 \times 10^{-1}$.

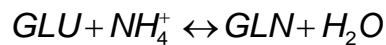
Problema 4

La biosíntesis de la glutamina a partir de glutamato e ión amonio es una reacción acoplada a la hidrólisis del ATP de acuerdo con el siguiente esquema

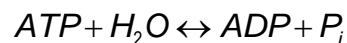


La constante de equilibrio para el sistema completo en presencia de la enzima es: $K' = 1200$ a pH 7 y 37 °C.

- ¿Cuál es el cambio de energía libre estándar, ΔG° , para la reacción a pH 7 y 37 °C?
- En ausencia de ATP , ADP y fosfato, la constante de equilibrio para la reacción:



es $K'_0 = 0,0035$ a pH 7 y 37 °C. Use esta observación y la información de arriba para calcular ΔG°_{310K} para la reacción:



- Explique brevemente la función del ATP en la ruta biosintética.
- ¿Cuál es la diferencia entre el papel del ATP y el papel de la enzima en el proceso bioquímico?

Problema 5

En un cierto solvente un polipéptido cambia de conformación de espiral estable a baja temperatura a una hélice estable a alta temperatura. La constante de equilibrio se puede escribir aproximadamente como:

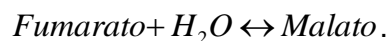
$$K = [\text{hélice}] / [\text{espiral}].$$

A 50 °C, $K = 1$ y a 60 °C, $K = 10$.

- Calcule el ΔH° para la reacción. ¿Se absorbe o entrega calor?
- Calcule ΔS° para la reacción a 50 °C.
- La estructura de hélice se supone rígida, sostenida por puentes de hidrógeno. La estructura de espiral es flexible, con los puentes de hidrógeno rotos. ¿Es consistente este modelo con los signos y magnitudes de ΔH° y ΔS° ? Explique el motivo de los valores obtenidos.

Problema 6

Un importante paso en la ruta metabólica es la conversión de fumarato a malato. En solución acuosa, la enzima fumarasa permite que se alcance el equilibrio



A 25°C la constante de equilibrio $K=a_M/a_F=4.0$, en la cual las actividades corresponden a la escala de concentración molar ($a=\text{concentración molar}$ cuando la solución es diluída).

- a) Indique si es espontánea la reacción tal como está escrita cuando las concentraciones de malato y fumarato son 0.001 M.
- b) Cuál es el cambio de energía libre del sistema cuando 2 moles de fumarato se convierten en malato a las concentraciones dadas en el inciso a).
- c) Sabiendo que a 35°C, $K=8.0$, calcule el cambio de entalpía estándar para esta reacción.
- d) Calcule el cambio de entropía estándar de reacción a 25°C.

En todos los casos, explicita las suposiciones que crea necesario hacer para poder resolver las preguntas.