

## 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  $\Delta G^0$  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  $\Delta H_r^0$  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.

- Calcule el cambio de energía libre estándar a 25 °C.
- Calcule el cambio de entropía estándar a 25 °C.
- ¿Aumenta o disminuye la constante de equilibrio al aumentar la temperatura?
- ¿A T y P constante este sistema absorbe o entrega calor?
- Si se duplica la concentración de  $B$ : ¿Aumenta o disminuye el cambio de energía libre?  
Calcule el cambio en  $\Delta G$  causado al duplicar la actividad de  $B$ .
- ¿Es espontánea la reacción cuando  $a_A = 1$  y  $a_B = 1$ ?
- 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  $pH = 7$



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

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

**VER A QUÉ TEMP ESTÁN ESTOS DATOS**

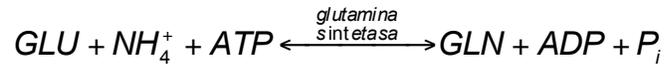
### **Problema 3**

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

- Calcular el  $\Delta G$  de la hidrólisis cuando  $[ATP] = 10^{-2}$ ,  $[ADP] = 10^{-4}$  y  $[P_i] = 2,5 \cdot 10^{-1}$ .
- Calcular el máximo trabajo útil bajo las condiciones de la parte (a) cuando un mol de  $ATP$  se hidroliza. Este trabajo podría usarse, por ejemplo, para contraer un músculo y elevar un peso.
- Calcule  $\Delta G$  y el máximo trabajo útil si  $[ATP] = 10^{-7}$ ,  $[ADP] = 10^{-1}$  y  $[P_i] = 2,5 \times 10^{-1}$ .

#### **Problema 4**

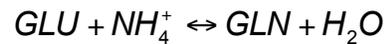
La biosíntesis de la glutamina a partir de glutamato e ión amonio es una reacción acoplada a la hidrólisis del ATP de acuerdo con el siguiente esquema **QUIEN LA ACOPLA? UNA ENZIMA?**



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

a) ¿Cuál es el cambio de energía libre estándar,  $\Delta G^\circ$ , para la reacción a **pH 7 y 37 °C**?

b) 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  $\Delta G^\circ_{310}$  para la reacción:



c) Explique brevemente la función del *ATP* en la ruta biosintética.

d) ¿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,  $K = 10$ .

a) Calcule el  $\Delta H^\circ$  para la reacción. ¿Se absorbe o entrega calor?

b) Calcule  $\Delta S^\circ$  para la reacción a 50 °C.

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  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$ ? Explique el motivo de los valores obtenidos.