

BIOENERGETICA

La bioenergética describe la transferencia y utilización de la energía en los sistemas biológicos. Utiliza las ideas básicas de la termodinámica, particularmente el concepto de energía libre. Los cambios en la energía libre (ΔG) proveen una cuantificación de la factibilidad energética de una reacción química y pueden proveer de una predicción de si la reacción podrá suceder o no.

La bioenergética se interesa sólo por los estados energéticos inicial y final de los componentes de una reacción, no del mecanismo o del tiempo necesarios para que el cambio químico se lleve a cabo. La bioenergética predice si un proceso es posible; la cinética cuantifica qué tan rápido ocurre la reacción.

Energía libre

La dirección y cantidad a la cual procede una reacción está determinada por el grado energía libre que dos factores cambian durante la reacción. Estos factores son la entalpía (ΔH , una medida del cambio de calor entre los reactivos y productos de la reacción) y la entropía (ΔS , una medida del cambio en el desorden de los reactivos y productos)

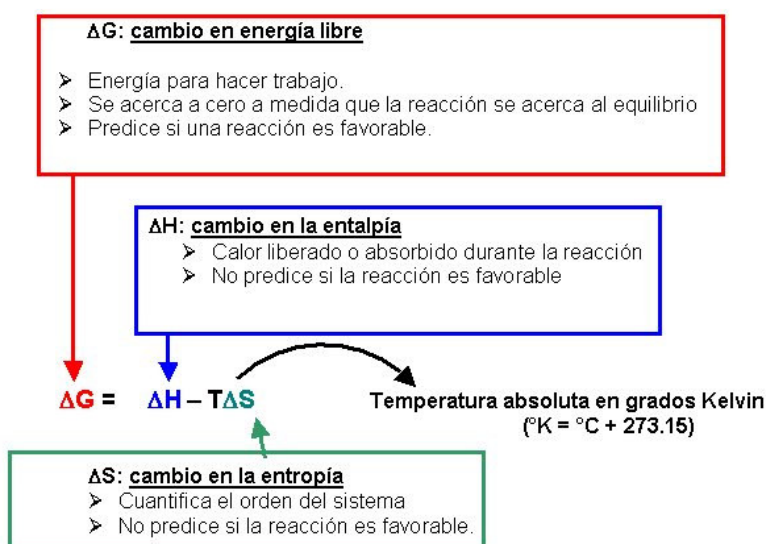


Figura: Relaciones entre los parámetros termodinámicos.

Ninguna de estas cantidades termodinámicas por sí mismas es suficiente para determinar si una reacción podrá suceder espontáneamente en el orden en el que está escrita. Pero, cuando se combinan matemáticamente, es posible conocer la tercera, a partir del conocimiento de dos de ellas. La entropía no se puede determinar experimentalmente, se debe calcular a partir de G y H .

Cambio en la energía libre (ΔG)

Cambio en la energía libre estándar (ΔG°)

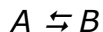
CAMBIO EN LA ENERGIA LIBRE (ΔG)

El cambio en la energía libre se puede presentar en dos formas ΔG y ΔG° . El primero (sin el subíndice $^{\circ}$) es la forma más general porque predice el cambio en la energía libre y por tanto la dirección de la reacción a cualquier concentración de reactivos y productos. Este valor contrasta con el cambio en la energía libre estándar ΔG° , que es el cambio en energía libre cuando la concentración de reactivos y productos es de 1 mol L^{-1} , aunque esta representación es de un estado no fisiológico, es útil para comparar cambios de energía en diferentes reacciones, de hecho puede ser determinada a partir de la cuantificación de la constante de equilibrio (k).

- 1.- El signo de ΔG predice la dirección de una reacción
- 2.- ΔG de las reacciones en una dirección o la contraria
- 3.- ΔG depende de las concentraciones de los reactivos y productos
- 4.- El signo de ΔG puede ser diferente del ΔG°

EL SIGNO DE ΔG PREDICE LA DIRECCION DE UNA REACCION

El cambio en la energía libre ΔG , puede ser utilizado para predecir la dirección de una reacción a presión y temperatura constantes; existen tres casos para ello, considere la reacción:



- a.- ΔG negativo
- b.- ΔG positivo
- c.- ΔG es cero

a.- ΔG negativo

Si el ΔG es un número negativo, hay una pérdida neta de energía y la reacción sucede espontáneamente en la dirección que está escrita, de tal manera que A se transforma en B, la reacción se denomina exergónica. El signo negativo proviene de la menor energía de los productos:

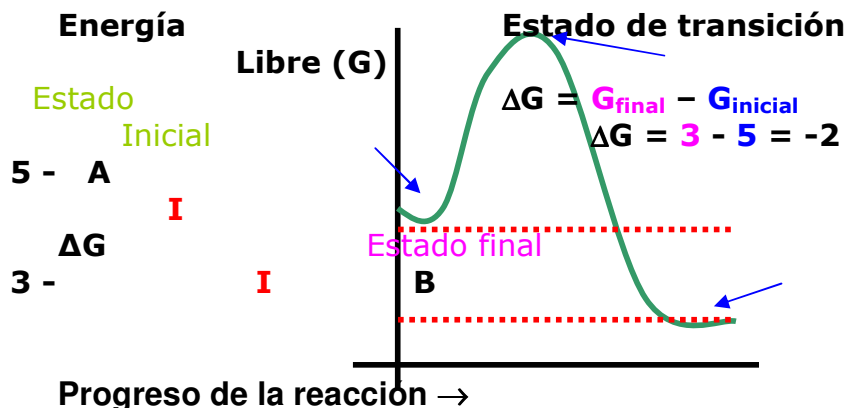
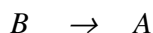


Figura: Cambio en la energía libre exergónico

b.- ΔG positivo

Si el ΔG es un número positivo, hay una ganancia neta de energía, y la reacción **NO** forma espontáneamente B en A, la reacción se denomina endergónica y necesita de un aporte de energía del medio para producir B a partir de A. El signo positivo proviene de la mayor energía de los productos:



Estado de transición

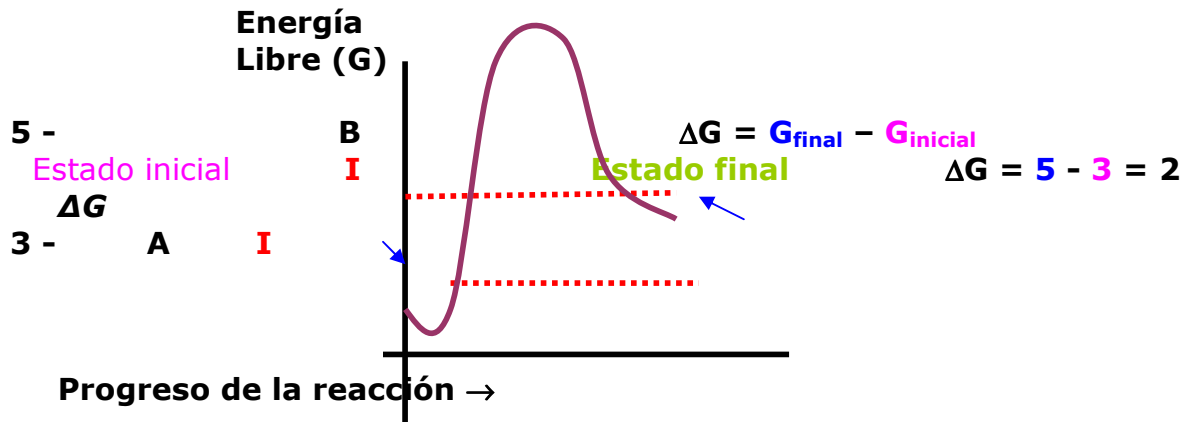


Figura: Cambio en la energía libre endergónico
c.- ΔG es cero

ΔG igual a cero significa que los reactivos y productos están en equilibrio. Note que cuando una reacción procede espontáneamente, *i.e.* la energía libre se está perdiendo, la reacción continúa hasta que ΔG es cero y se establece el equilibrio, *i.e.* no hay cambio neto de energía.

ΔG DE LAS REACCIONES EN UNA DIRECCION O LA CONTRARIA

La energía libre de la reacción hacia delante ($A \rightarrow B$) es igual en magnitud pero de signo contrario a la reacción reversa ($B \leftarrow A$). Recuerde el cálculo de ΔG en las figuras anteriores.

ΔG DEPENDE DE LAS CONCENTRACIONES DE LOS REACTIVOS Y PRODUCTOS:

El ΔG de la reacción $A \rightarrow B$ depende de la concentración de A y B. A presión y temperatura constantes, es posible derivar la siguiente relación:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[B]}{[A]} \quad (1) \quad \text{ó} \quad \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[A]}{[B]}$$

dependiendo el sentido de la reacción que se estudia y en donde ΔG° es el cambio en la energía libre estándar, R es la constante de los gases ideales ($1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ grado}$), T es la temperatura absoluta en grados K, [A] y [B] son las concentraciones molares de los reactivos y productos respectivamente; y ln es logaritmo natural.

EL SIGNO DE ΔG PUEDE SER DIFERENTE DE ΔG°

Una reacción con un ΔG° positivo puede proceder en la dirección hacia adelante (tiene un ΔG total negativo), si la relación de los productos y reactivos ($[B] / [A]$) es lo suficientemente pequeña (la diferencia entre la concentración de reactivos y productos es grande). Por ejemplo, considere el cambio de concentraciones en la segunda reacción de la glucólisis:



Condiciones de **no** equilibrio

0.9 mol L⁻¹ 0.09 mol L⁻¹

○ ● $\Delta G = -0.96 \text{ kcal mol}^{-1}$

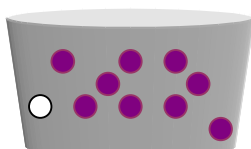
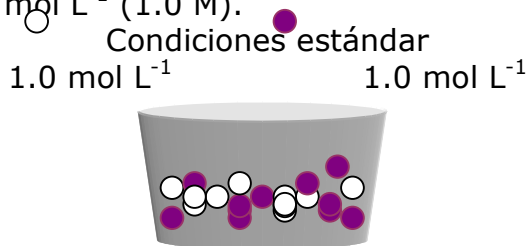


Figura: condiciones en las cuales la concentración de reactivo es elevada, comparada con la de producto.

Esto significa que la relación de productos y reactantes es pequeña (0.1), y que $RT \ln [\text{glucosa-6-fosfato}] / [\text{fructosa-6-fosfato}]$ es grande y negativo (-1363.4), lo que causa que ΔG sea negativo sin importar que ΔG° sea positivo (ver inciso 1b).

CAMBIO EN LA ENERGÍA LIBRE ESTÁNDAR (ΔG°)

ΔG° es el cambio en la energía libre estándar porque es igual al cambio en la energía libre ΔG , bajo condiciones estándar, es decir cuando los reactivos y productos están a una concentración de 1.0 mol L^{-1} (1.0 M).



$$\Delta G = \Delta G^\circ + 0.0 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Figura: representación de condiciones estándar.

Bajo estas condiciones, el logaritmo natural de la relación de reactivos y productos es cero ($\ln 1=0$) y por tanto el cambio en la energía libre se obtiene como: $\Delta G = \Delta G^\circ + 0$

1.- ΔG° es predictivo sólo bajo condiciones estándar:

Bajo condiciones estándar, ΔG° puede ser utilizado para predecir la dirección de una reacción, porque en estas condiciones ΔG° es igual a ΔG . ΔG° no puede predecir la dirección de una reacción bajo condiciones fisiológicas porque su cálculo está compuesto únicamente de constantes (R,T, y **k**) y por tanto no es alterado por cambios en las concentraciones de reactivos o productos.

2.- Relación entre ΔG° y la **k:**

En la reacción $A \rightarrow B$, el equilibrio se alcanza cuando no existe un cambio químico neto, *i.e.* cuando A se convierte en B tan rápido como B en A. En este estado la relación de [B] y [A] es constante, sin importar las concentraciones reales de los dos compuestos

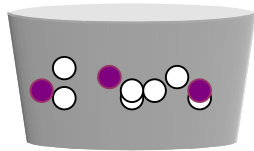
$$k = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} \quad (2) \text{ en donde } k \text{ es la constante de equilibrio y } [B]_{eq} \text{ y } [A]_{eq} \text{ son las concentraciones de B y A en el equilibrio. Si la reacción es } A \leftrightarrow B \text{ a presión y temperatura constantes, el cambio neto en la energía libre es cero. De ahí que:}$$

$$\Delta G = 0 = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} \quad (3) \text{ en donde la concentración de A y B son iguales en el equilibrio y su relación es igual a la } k$$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln k \quad (4) \text{ La ecuación (4) permite hacer algunas predicciones:}$$

- si $k = 1$, entonces $\Delta G^\circ = 0$ $A \leftrightarrow B$
- si $k > 1$, entonces $\Delta G^\circ < 0$ preferencialmente $A \rightarrow B$
- si $k < 1$, entonces $\Delta G^\circ > 0$ preferencialmente $A \leftarrow B$

Condiciones de equilibrio ●
 0.66 mol L⁻¹ 0.33 mol L⁻¹

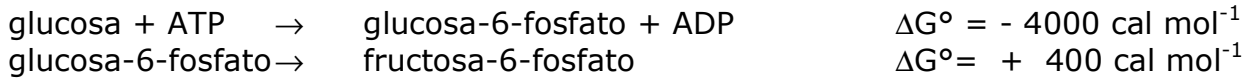


$$k = [\text{glucosa-6-fosfato}] / [\text{fructosa-6-fosfato}]$$

Figura: representación de las condiciones de equilibrio.

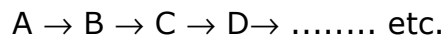
3.- Los ΔGs de dos reacciones consecutivas son aditivos:

Los cambios en la energía libre estándar (ΔG°) así como los cambios en la energía libre, son aditivos en una secuencia consecutiva de reacciones:



4.- los ΔGs de una vía son aditivos:

Esta propiedad aditiva de los cambios en la energía libre es muy importante en las vías metabólicas en los cuales los substratos deben ir en una dirección específica:



A medida que la suma de ΔGs de las reacciones individuales es negativa, la vía puede proceder potencialmente como se escribe, aún y cuando algunos de los cambios en la energía libre parciales tengan signo positivo la velocidad de las reacciones en las vías depende por supuesto de la velocidad de catálisis de las enzimas participantes.

LA ENTROPIA

El término entropía, que significa literalmente "cambio en," fue utilizado en 1851 por primera vez por Rudolf Clausius, uno de los formuladores de la segunda ley de la termodinámica. Una definición rigurosa de la entropía necesita consideraciones estadísticas y probabilísticas. Aun así, su naturaleza puede ser ilustrada cualitativamente con los siguientes ejemplos, cada uno de ellos demuestra un aspecto de la entropía.

La tetera y el esparcimiento al azar del calor

La oxidación de la glucosa

Información y entropía

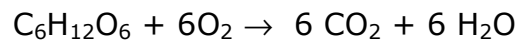
La tetera y el esparcimiento al azar del calor

Es de dominio público el conocimiento de que el vapor generado por el agua hirviendo, puede ser utilizado como trabajo, por ejemplo el chiflido de una tetera se genera únicamente cuando el agua está hirviendo. Supongamos que se apaga la hornilla que calienta a la tetera que está chiflando y contiene agua a 100 °C (lo que en termodinámica se conocería como el sistema), todo esto está en la cocina (los alrededores) y dejamos que se enfríe la tetera. A medida que se enfría, no se hace más trabajo, y por tanto, deja de chiflar; aún así el calor se transfiere a los alrededores, aumentando la temperatura de la cocina en una cantidad infinitesimal

hasta que se alcanza un equilibrio. En ese instante, todas las partes de la tetera, el agua y la cocina, están precisamente a la misma temperatura. La energía libre que una vez estuvo concentrada en la tetera chiflando con agua a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, ya no existe mas. Pero su equivalente en energía calorífica está completamente esparcido al azar en la suma de tetera + agua + cocina (el universo). Esta energía ya no está disponible para hacer trabajo debido a que no hay diferencia de energía en la cocina, de hecho, el incremento en entropía en la cocina (los alrededores), es irreversible. Sabemos por la experiencia diaria que el calor nunca regresará a la tetera desde la cocina y la hará chiflar al calentar el agua a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, esto es termodinámicamente imposible.

La oxidación de la glucosa

La entropía es un estado o condiciones no solo de la energía sino también de la materia. Los organismos aerobios (heterótrofos), extraen energía libre de la glucosa que obtienen de sus alrededores al oxidarla con O_2 , que también obtienen de los alrededores. Los productos finales de este metabolismo oxidativo el CO_2 y H_2O se regresan a los alrededores. En este proceso los alrededores sufren de un incremento en la entropía mientras que el organismo permanece en un estado estacionario t no presenta un cambio en su orden interno. A pesar de que existe un cambio en la entropía debido a la desaparición de calor, la entropía también está relacionada con otro tipo de orden, que se ilustra a continuación en la reacción de oxidación de la glucosa:



Que esquemáticamente puede ser representado de la siguiente forma:

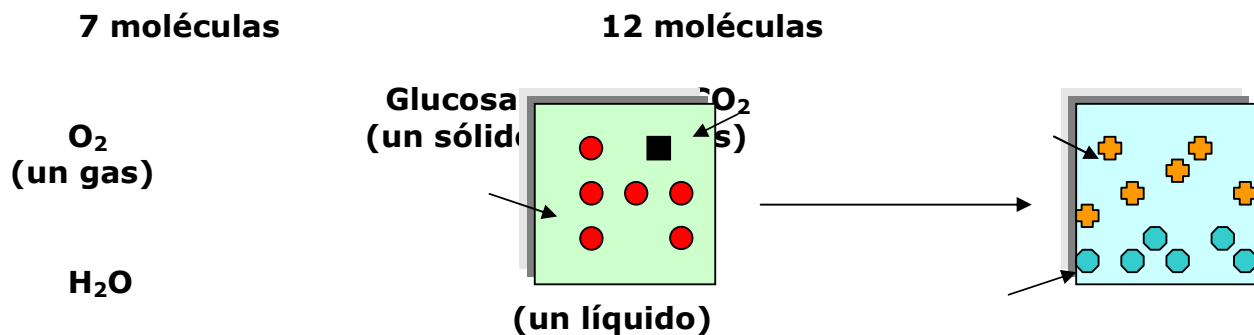


Figura: representación de la oxidación de una molécula de glucosa.

Los átomos contenidos en una molécula de glucosa más 6 moléculas de Oxígeno, un total de 7 moléculas, están ahora, después de la oxidación de la glucosa, repartidas en 12 moléculas ($6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$).

Cuando una reacción química resulta en un incremento en el número de moléculas o bien existe una transformación de un estado de la materia a otro, por ejemplo de un compuesto sólido a uno líquido o de este último a un gas, el desorden molecular (el aumento en los grados de libertad de las moléculas), y por tanto la entropía del sistema se incrementa.

Información y entropía

Seguramente todos hemos comido alguna vez sopa de letras, existen ahí todas las letras del alfabeto, que sirven para formar miles de palabras, el no. se incrementa si

pensamos que esas mismas palabras pueden ser escritas en diferentes idiomas, pero las letras se encuentran completamente al azar, con un patrón caótico, es muy raro encontrar ahí un arreglo que posea una palabra formada. Pero, cuando empezamos a aprender a leer y escribir, la sopa de letras es una herramienta fabulosa. A partir de un no. muy grande de letras que contienen ninguna o muy poca información, el sistema posee mucha entropía, es posible aumentar el orden y arreglarlo incluso para formar oraciones. De lo anterior se debe concluir que la información es una fuente de energía, de hecho se le ha denominado "entropía negativa". Existe una rama de las matemáticas denominada teoría de la información, que es necesaria para la programación lógica de las computadoras, que está muy relacionada con la termodinámica.

Los organismos vivos, están altamente ordenados, naturalmente, no poseen estructuras al azar y son inmensamente ricos en información, que es necesaria para llevar a cabo los miles de procesos que les permite mantenerse en homeóstasis, fenómeno necesario para vivir. Generalmente como asociamos la entropía al orden y relacionamos a las enfermedades con un desorden del metabolismo, *a priori* suponemos que somos muy ordenados. Para explicar la verdad, recuérdese la tercera ley de la termodinámica: en el cero absoluto (-273.15 °C), la entropía es cero, y la inmensa mayoría de los seres vivos viven a temperaturas mucho mayores. Debido a lo anterior, los seres vivos son sistemas que poseen cierto grado de entropía. Esta cantidad no es tan baja como lo es en un sólido, ni intermedia como se esperaría para un líquido, estamos de hecho muy lejos de ser tan entrópicos como un gas; la entropía de nuestros cuerpos es la suma de la entropía de las moléculas que nos constituyen en los tres estados de la materia y sus diferentes grados de transformación n calor. La entropía de los seres vivos es tal que depende incluso del estado metabólico particular, una mujer embarazada posee un grado de entropía diferente al que posee cuando no está embarazada. No es trivial calcular la entropía de los seres vivos. Finalmente una reflexión más al respecto: cuando la muerte sobreviene, el grado de desorden que retienen los seres vivos disminuye, piénsese simplemente en la pérdida de la temperatura corporal (recuérdese el ejemplo arriba citado de la [tetera](#)). Esta idea no está en contraposición con el enunciado de: "la entropía del universo tiende a un máximo", la energía calorífica de los seres vivos aumenta la entropía de sus alrededores y por tanto del universo, los seres vivos luchan continuamente para mantener su entropía misma que pierden al morir i.e. pasan de un estado muy entrópico a otro mucho menos entrópico. Uno de los principios termodinámicos dice que la energía del universo crece, en el caso de los seres vivos, al morir su posterior descomposición (putrefacción), alterará el orden de los alrededores haciendo que la entropía del universo aumente.