

Universidad Centroccidental
"Lisandro Alvarado"
DECANATO DE MEDICINA
CIENCIAS FUNCIONALES
SECCION DE BIOQUIMICA
QUIMICA GENERAL

CURSO EN LINEA DE QUIMICA GENERAL

BIOENERGÉTICA

PROF. JHAM PAPALE

Barquisimeto, Mayo 2007

Tablas de contenido

	Página
Introducción	3
Objetivos de aprendizaje	3
Objetivo General	3
Objetivos Específicos	3
Contenidos	5
Trabajo.....	6
Energía.....	6
Trabajo biológico	6
Termodinámica.....	6
Bioenergética.....	6
Sistema.....	6
Entorno.....	6
Universo.....	6
Clasificación de los sistemas.....	7
Clasificación de los seres vivos.....	7
Flujo de energía en los seres vivos	8
Leyes de la temodinámica.....	10
Energía libre de Gibbs estándar.....	13
Energía libre de Gibbs real o actual.....	17
Estado estacionario.....	21
Como realiza la célula procesos no espontáneos.....	23
Ejercicios	28
Respuestas a los ejercicios.....	31

INTRODUCCION

Una de las características fundamentales de los seres vivos, es su capacidad de capturar, trasducir, utilizar y almacenar energía con la finalidad de asegurar su existencia. Toda esta energía proviene de la luz solar; energía radiante, es transformada en energía química por seres denominados autótrofos fotosintéticos. Estos organismos serán responsables de proveer a otros organismos vivos (heterótrofos) de los nutrientes necesarios a partir de los cuales obtener la energía necesaria para realizar trabajo biológico.

Esta energía presente en los nutrientes, es extraída mediante su degradación (catabolismo) hasta moléculas simples como el CO_2 y el H_2O . La energía así obtenida es almacenada bajo la forma de una molécula orgánica denominada ATP. Esta molécula es, principalmente, la responsable de la transferencia de energía a aquellos procesos químicos orgánicos que la requieran. Esta transferencia es llevada a cabo a través de un proceso denominado acoplamiento de reacciones; permitiendo que la célula obtenga la mayor eficiencia posible en el uso de la energía provenientes de los nutrientes.

La Bioenergética, puede utilizarse para explicar los procesos energéticos que ocurren a nivel celular. Es importante, para ello, tomar en cuenta que los sistemas químicos ordinarios difieren de los sistemas bioquímico en que estos últimos son esencialmente isotérmicos e isobáricos (temperatura y presión constantes), por lo cual utilizan energía química y no el calor para impulsar y mantener los procesos vitales.

En el presente tema se estudiarán, en una primera parte, conceptos básicos de termodinámica y la primera y segunda ley de la termodinámica. Posteriormente se planteará el estudio de la variación de la energía libre de Gibbs estándar y real; su cálculo e interpretación. Finalmente se estudiarán los mecanismos que utiliza la célula para realizar procesos no espontáneos que ocurren a nivel biológico.

Objetivos de Aprendizaje

Objetivo General

Comprender los conocimientos básicos relacionados con intercambio de energía a nivel celular en los organismos vivos.

Objetivos Específicos

1. Definir Termodinámica
2. Definir Energía
3. Definir sistemas y su clasificación
4. Clasificar a los organismos vivos de acuerdo a la fuente de carbono utilizada.
5. Clasificar a los organismos vivos de acuerdo a la obtención de su energía primaria.
6. Describir el flujo de energía en los seres vivos.
7. Explicar la primera ley de la termodinámica y la función de estado asociada a ella.

8. Explicar la segunda ley de la termodinámica y la función de estado asociada a ella.
9. Explicar el significado de la energía libre de Gibbs.
10. Describir las funciones de estado asociadas a la Energía libre de Gibbs.
11. Explicar el significado de la variación de la energía libre de Gibbs estándar de una reacción reversible.
12. Explicar la diferencia entre la energía libre de Gibbs estándar y la energía libre de Gibbs estándar biológica.
13. Calcular la variación de la energía libre de Gibbs estándar a partir de la constante de equilibrio.
14. Calcular la constante de equilibrio a partir de la variación de la energía libre de Gibbs estándar.
15. Calcular la variación de la energía libre de Gibbs real.
16. Explicar el significado de la variación de la energía libre de Gibbs real de una reacción reversible.
17. Explicar la diferencia entre la energía libre de Gibbs real y la energía libre de Gibbs real biológica.
18. Describir el estado estacionario y su diferencia con el estado de equilibrio.
19. Explicar los mecanismos a través de los cuales las células realizan procesos no espontáneos.
20. Explicar el mecanismo de manipulación de concentraciones.
21. Explicar el mecanismo de acoplamiento de reacciones.
22. Acoplar reacciones.
23. Calcular e interpretar la eficiencia del acoplamiento de reacciones.
24. Describir el proceso de vías alternas.

CONTENIDOS

1. Definición de Trabajo
2. Definición de Energía
3. Definición de Trabajo biológico
4. Definición de Termodinámica
5. Definición de Bioenergética
6. Definición de Sistema
7. Definición de Entorno
8. Definición de Universo
9. Clasificación de los sistemas
10. Clasificación de los seres vivos
11. Flujo de energía en los seres vivos
12. Leyes de la termodinámica
13. Energía libre de Gibbs estándar
14. Relación entre ΔG° y K_{eq}
15. Energía libre de Gibbs real o actual
16. Estado estacionario
17. Como realiza la célula procesos no espontáneos

DEFINICIONES

En nuestro quehacer diario podemos observar como la combustión de los hidrocarburos presentes en la gasolina producen el movimiento de los carros, como un hombre o animal son capaces de levantar una carga pesada. El movimiento de los carros o el levantamiento de una carga pesada constituyen lo que se denomina **TRABAJO** y la capacidad para llevar a cabo ese trabajo se denomina **ENERGIA**.

Existen diferentes tipos de energía: calórica, térmica, cinética, potencial, eléctrica, química etc. Además en el universo ocurre la transformación de un tipo de energía a otro, tal es el caso de la transformación de la energía eléctrica en energía lumínica. Entre los tipos de trabajo que podemos señalar tenemos: eléctrico, mecánico, osmótico etc.

Las células también llevan a cabo Trabajo, en este caso **TRABAJO BIOLÓGICO**, y por supuesto requieren de energía para poder realizarlo. El tipo de energía que utilizan los seres vivos para realizar trabajo biológico es del tipo químico.

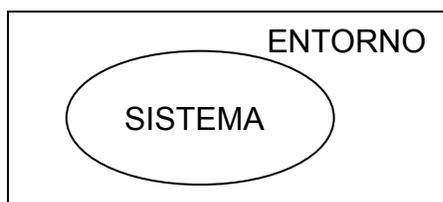
El Trabajo Biológico implica la realización de una serie de actividades que van desde la contracción muscular, transmisión del impulso nervioso, transporte de sustancia a través de la membrana plasmática hasta el crecimiento y replicación celular.

La ciencia encargada de estudiar las transformaciones e intercambios de energía entre los seres inanimados se denomina **TERMODINÁMICA** y la encargada de estudiar esas transformaciones e intercambios de energía en los seres vivos es la **BIOENERGÉTICA**. Para poder aplicar los principios y leyes termodinámicas es importante tener claros algunos conceptos básicos:

Sistema: Fracción de materia del universo en la cual se observarán los cambios energéticos que puedan ocurrir durante una transformación química o física. Este debe estar delimitado dependiendo lo que se quiera estudiar. Un sistema puede ser una reacción química, una célula, una mitocondria, un órgano, un ser vivo completo o un planeta.

Entorno: Todo aquello que rodea al sistema.

Universo: Comprende tanto al sistema como al entorno.



UNIVERSO

CLASIFICACION DE LOS SISTEMAS.

Los sistemas pueden ser clasificados dependiendo si intercambian o no energía y materia con el entorno:

Sistemas aislados: Son aquellos sistemas que no intercambian ni energía ni materia con su entorno.

Sistemas cerrados: Son sistemas que son capaces de intercambiar energía con su entorno mas no-materia.

Sistemas abiertos: Son sistemas capaces de intercambiar energía y materia con su entorno.

La célula es un sistema abierto ya que intercambia energía y materia con su entorno a través de la membrana plasmática. Los sistemas aislados son más que todo de interés teórico.

CLASIFICACION DE LOS SERES VIVOS

Los seres vivos los podemos clasificar tomando en cuenta:

1.- Según la fuente de Carbono.

1.1.- **Organismos autótrofos:** (término que significa “autoalimentarse”). Son aquellos que utilizan formas simples de carbono, como el anhídrido carbónico, para elaborar sus nutrientes. Entre ellos podemos citar: las cianobacterias, bacterias sulfurosas púrpura y verdes, algas y plantas superiores.

1.2.- **Organismos heterótrofos:** (término que significa “se alimentan de otros”). Son aquellos que obtienen sus nutrientes del entorno en forma de moléculas orgánicas complejas ya elaboradas. Este tipo de organismo depende de los autótrofos para poder alimentarse.

2.- Según la fuente de energía primaria.

2.1.- **Fotótrofos:** Son aquellos organismos que utilizan la luz solar como energía para poder sintetizar sus alimentos. La gran mayoría de los organismos autótrofos son fotótrofos. Por lo tanto podríamos decir que los organismos **autótrofos fotosintéticos**, sintetizan sus alimentos utilizando como fuente de carbono el anhídrido carbónico y para ello obtienen la energía de la luz solar.

Cuando los organismos autótrofos fotosintéticos utilizan al agua como fuente de electrones se denomina **autótrofos fotosintéticos aeróbicos** y cuando utilizan una fuente de electrones diferente al agua (H₂, H₂S y compuestos orgánicos) se denominan **autótrofos fotosintéticos anaerobios o anóxicos.**

2.2.- **Quimiótrofos :** Son aquellos que obtienen la energía mediante la oxidación de sustancias bien sea orgánicas o inorgánicas, es decir utilizan reacciones de oxido-reducción para obtener su energía primaria. Cuando utilizan sustancias orgánicas se denominan **Quimiorganótrofos** y cuando utilizan sustancias inorgánicas se denominan **Quimiolitótrofos.** Tomando en cuenta estos criterios el hombre es un organismos **Heteroquimiorganotrófico.**

Los organismos quimiótrofos son **aeróbicos** si el aceptor final de electrones es el oxígeno y **anaerobios** si el aceptor final de electrones es diferente al oxígeno.

FLUJO DE ENERGIA EN LOS SERES VIVOS

La luz solar es una forma de radiación electromagnética o energía radiante que se produce por fusión nuclear de átomos de Hidrógeno para generar átomos de Helio, liberándose en el proceso radiación gamma.

Una pequeña porción de esta luz proveniente del sol es utilizada por los organismos autótrofos fotosintéticos para sintetizar compuesto orgánicos complejos o nutrientes, utilizando el anhídrido carbónico como fuente de carbono. De esta manera la energía radiante proveniente del sol es transformada en energía química, presente en los enlaces de los nutrientes formados.

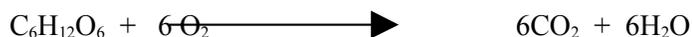
El proceso a través del cual los organismos autótrofos fotosintéticos sintetizan sus nutrientes se denomina **FOTOSINTESIS**. Este proceso puede representarse mediante la siguiente reacción :



La fotosíntesis se lleva a cabo gracias a que estos organismos poseen un pigmento (clorofila en las plantas y cianobacterias y bacterioclorofila en las bacterias sulfurosas púrpuras y verdes) capaz de capturar la luz solar ($h\nu$) y transformarla en energía química, mediante la síntesis de nutrientes tales como carbohidratos, lípidos y proteínas y liberando oxígeno molecular.

Los nutrientes así sintetizados son luego utilizados por los organismos heterótrofos, mediante un proceso de degradación, para obtener la energía que necesitan para realizar el trabajo biológico necesario que les asegurará sus supervivencia ante un medio que le es hostil. La energía así obtenida se almacena bajo la forma de ATP.

Este proceso llevado a cabo por los organismos heterótrofos se denomina RESPIRACION CELULAR y se representa a través de la ecuación:



Los organismos heterótrofos no solo utilizan las moléculas orgánicas complejas obtenidas de su entorno como combustible, sino que también le sirven para elaborar componentes celulares ya que como sabemos ellos son incapaces de sintetizar estas moléculas complejas.

En el proceso de la respiración celular se utiliza el oxígeno y se libera anhídrido carbónico, mientras que la fotosíntesis se utiliza el anhídrido carbónico y se libera oxígeno. Esto hace que se produzca lo que se llama el ciclo de la materia en el mundo biológico, en donde los heterótrofos utilizan el oxígeno y nutrientes producidos por los autótrofos mediante la fotosíntesis y los autótrofos utilizan el anhídrido carbónico generado en la respiración celular por los heterótrofos.

El propósito de un organismo heterótrofo es degradar los nutrientes tomados del entorno y extraerles la energía necesaria para llevar a cabo el trabajo biológico, el cual puede ser de diferentes tipos:

Químico: Biosíntesis de moléculas complejas (carbohidratos, lípidos y proteínas).

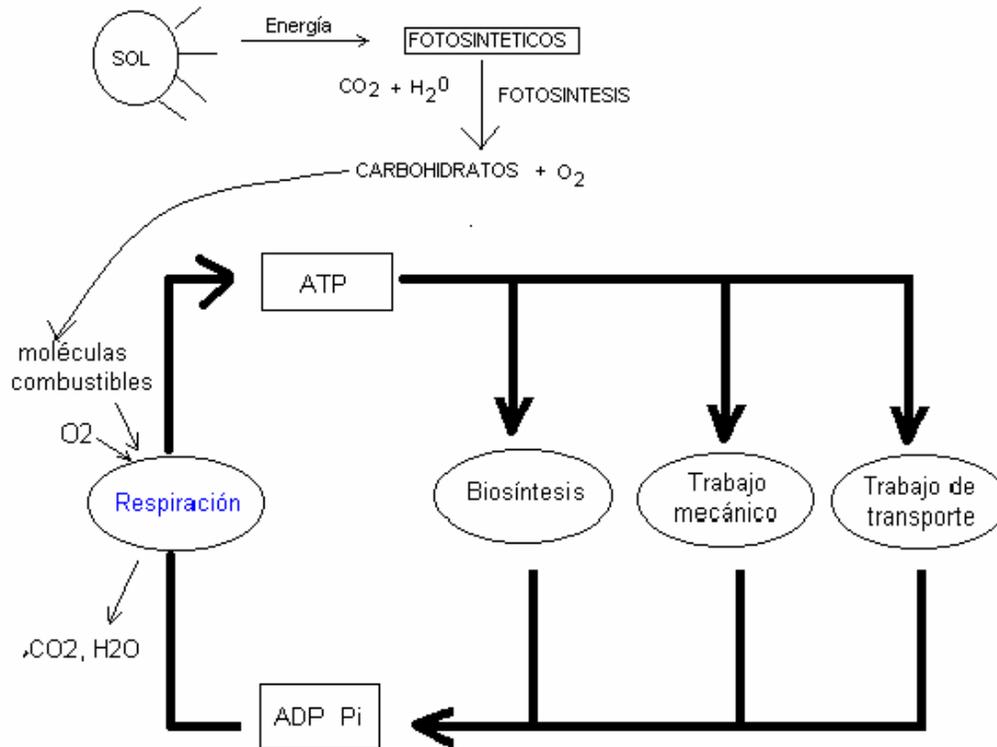
Osmótico: Permite el transporte y concentración de sustancias.

Mecánico: Contracción muscular.

Y una serie de actividades que permiten la supervivencia, desarrollo y reproducción del organismo vivo.

Podemos concluir diciendo que toda la energía biológica de la tierra proviene del sol, este es un proceso irreversible ya que la energía obtenida del sol no vuelve a él, sino que se disipa al final como calor.

Lo expuesto hasta aquí puede representarse de la siguiente manera:



LEYES DE LA TERMODINAMICA

Todo proceso físico o químico que ocurre en la naturaleza debe cumplir con las leyes de la Termodinámica. Aquí solo estudiaremos dos de ellas: la primera y segunda ley de la Termodinámica.

PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA.

“LEY DE LA CONSERVACION DE LA ENERGIA”.

“La energía no puede ser creada ni destruida durante los procesos físicos y químicos, sino que puede transformarse de una forma a otra.” En otras palabras “La energía del Universo permanece constante”.

Los procesos químicos van acompañado bien sea por una liberación o absorción de energía, la cual esta relacionada con el cambio de energía interna o química que se produce cuando los reaccionantes se transforman a productos. Si durante el cambio químico se produce trabajo bien sea sobre o por el sistema, el cambio de energía interna puede ser representado a través de la expresión matemática:

$$\Delta E = q - W \quad (1)$$

donde: ΔE corresponde al cambio de energía interna.

q corresponde al calor absorbido o liberado durante el cambio químico.

W corresponde al trabajo realizado sobre o por el sistema.

El trabajo, W , es igual a $p\Delta V$. Si lo realiza el sistema sobre el entorno presentará signo negativo y si lo realiza el entorno sobre el sistema presentará signo positivo.

Sustituyendo la expresión $p\Delta V$ en la ecuación 1 se obtiene:

$$\Delta E = q - p \Delta V \quad (2)$$

despejando el calor absorbido o liberado (q), se obtiene:

$$\Delta E + p \Delta V = q \quad (3)$$

A la expresión así obtenida $\Delta E + p \Delta V$, se denomina Entalpía, la cual se denota H . Por lo tanto podríamos definir a la **Entalpía como la cantidad de calor absorbido o liberado durante un proceso químico, medido a presión constante.**

Como es difícil medir la Entalpía de cada una de las sustancias participantes en la reacción, se determina lo que se denomina Variación de Entalpía o ΔH .

La ecuación 3 quedaría entonces:

$$\Delta H = \Delta E + p \Delta V \quad (4)$$

Cuando en un sistema el volumen, la presión y la temperatura no varían, tal es el caso de la célula, el término $p\Delta V$ es igual a cero y por lo tanto la variación de Entalpía corresponde al cambio de energía interna que ocurre durante el cambio químico.

La ecuación 4 quedaría:

$$\Delta H = \Delta E \quad (5)$$

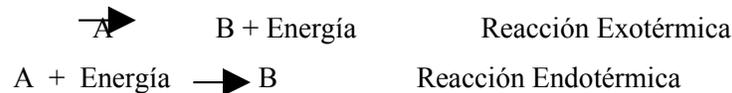
La Entalpía es una función de estado, por lo tanto siempre tendrá el mismo valor independientemente de la vía a través de la cual se lleve a cabo el cambio químico.

El cambio de Entalpía corresponde a la diferencia entre la Entalpía de los productos y la Entalpía de los reaccionantes.

$$\Delta H = H_{\text{productos}} - H_{\text{reaccionantes}} \quad (6)$$

De esta expresión indica que cuando la Entalpía de los productos es menor que la de los reaccionantes, el cambio de Entalpía (ΔH) presentará signo negativo, se dice entonces que la reacción libera energía y se denomina **Reacción Exotérmica**.

Si la Entalpía de los productos es mayor que los reaccionantes, el cambio de Entalpía será positivo, se dice que se absorbió energía para poder llevarse a cabo la reacción química y esta se denomina **Reacción Endotérmica**.



La variación de Entalpía viene expresada en las unidades de energía:

cal / mol o Kcal / mol 1 Kcaloria equivale a 1000 calorías

J / mol o KJ / mol 1 KJulio equivale a 1000 Julios.

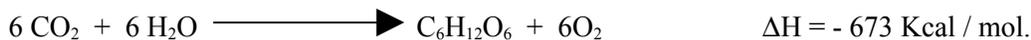
1 caloría equivale a 4,184 Julios.

Por convenio internacional, la variación de Entalpía (ΔH) de una reacción reversible corresponde al sentido directo de la reacción; el sentido inverso presentará el mismo valor de ΔH pero con signo contrario. Esto puede ejemplificarse de la siguiente manera:

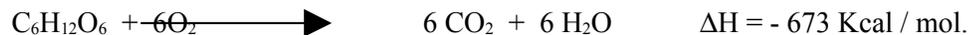
Sea la reacción:



el sentido directo de la reacción presenta un valor de ΔH igual a + 673 Kcal/mol. Lo que implica que para que el sentido directo de la reacción ocurra es necesario que se absorba 673 kcal / mol.



el sentido inverso de la reacción, presentará el mismo valor de ΔH que el sentido directo, pero de signo contrario, es decir, - 673 Kcal / mol.



Esto significa que cuando ocurre el sentido inverso de la reacción se liberan 673 Kcal / mol.

Cuando un organismo consume la misma cantidad de energía que gasta, no se produce ningún cambio en su peso corporal, lo contrario ocurre cuando se gasta mayor cantidad o menor cantidad de energía que la que se consume, en el primer caso se produce una disminución y en el segundo caso un aumento del peso corporal. En cualquiera de los dos casos podemos observar que la energía del Universo permanece constante, cumpliéndose así la primera ley de la termodinámica.

SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA.

Anteriormente se pensaba que todo proceso que ocurría en forma espontánea tenía que liberar energía, es decir, que toda reacción exotérmica era espontánea (ΔH negativo). Luego comenzaron a observarse procesos que ocurrían en forma espontánea absorbiendo energía del entorno, procesos endotérmicos, entre ellos podemos citar la fusión del hielo y la disolución del cloruro de cesio en medio acuoso. Aunque en ambos procesos se cumplía con la primera ley de la termodinámica, esta ley no podía explicar porque estos procesos ocurrían espontáneamente..

La segunda ley de la termodinámica nos permite predecir la dirección en que ocurrirá un proceso determinado, para esto introduce una nueva función de estado denominada **Entropía** la cual se denota **S**. En las procesos químicos se determina es la variación de la Entropía, debido a la dificultad que presenta medir la entropía de cada una de las sustancias participantes; esta variación de la Entropía se denota ΔS .

En una forma sencilla la Entropía se refiere al desorden molecular. A mayor desorden menor orden y por ende mayor entropía, a menor desorden mayor orden y por lo tanto menor entropía. La entropía es máxima cuando se alcanza el equilibrio.

La segunda ley de la termodinámica nos dice: “Todo proceso espontáneo ocurre con un aumento de la entropía del Universo”. Esta ley puede expresarse matemáticamente de la siguiente forma:

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} = \Delta S_{\text{universo}} \quad (7)$$

De aquí podemos deducir que la entropía del Sistema y el Entorno pueden aumentar o disminuir, pero la entropía del Universo siempre aumentará es decir siempre será mayor a cero, por lo tanto la ecuación 7 quedaría:

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} > 0 \quad (8)$$

Si la entropía del sistema aumenta, la del entorno debe disminuir en una proporción menor a la que aumentó el sistema. Si la entropía del sistema disminuye, la del entorno debe aumentar en una proporción mayor que la que disminuyó el sistema, asegurándose así que la entropía del universo siempre aumente, es decir, siempre sea positiva o mayor a cero.

Cuando los organismos vivos se desarrollan, su entropía disminuye debido a su naturaleza altamente ordenada, pero esta disminución de la entropía ocurre a expensa de un aumento en el desorden o entropía en el entorno.

Un aumento en la variación de entropía presenta signo positivo, mientras que una disminución presenta signo negativo. Cuando ΔS es positivo, el sentido en que ocurrió el cambio es espontáneo, mientras que si es negativo el sentido en que ocurrió el cambio es no espontáneo.

Como era difícil determinar la espontaneidad de una reacción mediante la determinación de la entropía, Willard Gibbs desarrolló una ecuación en donde se relacionaban la variación de entalpía y la variación de

entropía con una tercera función de estado denominada **Energía libre de Gibbs**, que se denota **G**. La ecuación mencionada es la siguiente:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (9)$$

en donde: ΔH = Variación de Entalpía

ΔS = Variación de Entropía.

T = Temperatura absoluta.

ΔG = Variación de la Energía Libre de Gibbs.

Sabemos que a nivel celular los procesos bioquímicos ocurren a presión, volumen y temperatura constante, por lo tanto, ΔH corresponde a la variación de la energía interna, tal como se muestra en la ecuación 5, que ocurre durante el cambio químico.

Tomando en cuenta esta consideración y la ecuación 9, la **Energía libre de Gibbs** se podría definir como **la fracción de la energía interna utilizada para realizar trabajo, es decir es la energía útil para realizar trabajo biológico.**

La Energía Libre de Gibbs, puede ser medida en dos condiciones distintas:

- 1.- Condiciones Estándar
- 2.- Condiciones Reales.

ENERGÍA LIBRE DE GIBBS ESTANDAR

Cuando se hace referencia al estado estándar, se refiere a un estado estable, de condiciones fijas o constantes, que sirve como patrón referencial para el análisis termodinámico de un sistema. Tales condiciones son denominadas “condiciones estándar”, y son las siguientes:

- Temperatura = 25 °C = 298 °K
- Presión = 1 Atmósfera = 760 mmHg
- Concentración de sustancias en disolución = 1 Molar
- PH = 0 (Concentración de H_3O^+ = 1 M).

Las funciones termodinámicas que son analizadas bajo condiciones estándar se denotan con el símbolo correspondiente a la función seguido del símbolo °.

Cuando ocurre un cambio químico se determina la variación de la Energía libre de Gibbs ya que es más fácil de medir que la Energía libre de Gibbs de cada una de las sustancias participantes en la reacción.

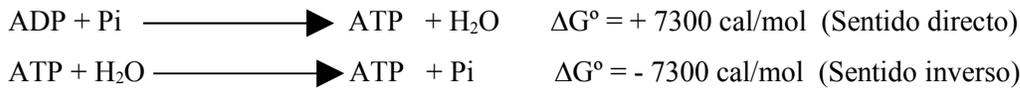
La variación de la energía libre de Gibbs estándar se denota ΔG° y corresponde a la diferencia entre la Energía libre de Gibbs de los productos y la de los reaccionantes, esto puede expresarse a través de la ecuación:

$$\Delta G^\circ = G^\circ_{\text{productos}} - G^\circ_{\text{reaccionantes.}}$$

En una reacción reversible, al igual que las otras funciones de estado, el valor de ΔG° señalado, corresponde al sentido directo de la reacción; el sentido inverso presentará el mismo valor pero con signo contrario.



El sentido directo de la reacción, presentará el valor de $\Delta G^\circ = + 7300 \text{ cal/mol}$, mientras que el sentido inverso presentará un valor de $\Delta G^\circ = - 7300 \text{ cal/mol}$.



Cuando el ΔG° presenta signo negativo se dice que la reacción es **Exergónica** y cuando presenta signo positivo se denomina **Endergónica** (del griego “ergo” que significa trabajo ya que ΔG es la energía útil para realizar trabajo biológico).

El valor de ΔG° es propio de cada reacción, puede presentar signo positivo o negativo. Conocer el valor del ΔG° es útil ya que orienta acerca de la espontaneidad de una reacción química.

- ❖ Si ΔG° presenta signo negativo, entonces el sentido directo de la reacción es espontáneo y el inverso no espontáneo. La energía libre estándar de los reaccionantes es mayor que la de los productos.
- Si por el contrario ΔG° presenta un signo positivo, el sentido inverso es espontáneo y el directo no espontáneo. La energía libre estándar de los productos es mayor que la de los reaccionantes.

Ejemplo:



Tal y como está planteada la reacción, el sentido espontáneo de la reacción es el inverso ya que el valor de ΔG° presenta signo positivo. El sentido no espontáneo de esta reacción sería el directo.

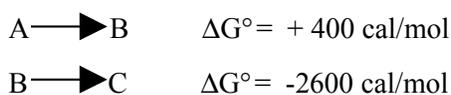


Tal y como está planteada la reacción, el sentido espontáneo de la reacción es el directo ya que el valor de ΔG° presenta signo negativo. El sentido no espontáneo de esta reacción sería el inverso.

La energía libre de Gibbs es una función de estado por lo tanto, su valor es independiente del mecanismo a través del cual ocurre el cambio. Así, si un cambio químico ocurre en varias etapas, el cambio de energía libre de Gibbs total, será igual a la suma algebraica de los cambios de energía libre de cada una de las etapas, en otras palabras la energía libre de Gibbs tiene propiedad aditiva.

Ejemplo:

Sea la siguiente reacción hipotética: $A \longrightarrow E$ la cual ocurre a través de las siguientes etapas:





La suma algebraica de las ΔG° de todas las etapas permite obtener el ΔG° total de la reacción A \longrightarrow E.

$$\Delta G^\circ \text{ total} = 400 \text{ cal/mol} + (-2600 \text{ cal/mol}) + (-500 \text{ cal/mol}) + 300 \text{ cal/mol} =$$

$$\Delta G^\circ \text{ total} = -2400 \text{ cal/mol.}$$

ENERGÍA LIBRE DE GIBBS ESTANDAR BIOLÓGICO.

El estado estándar biológico es aquel que es medido en las condiciones estándar de temperatura, presión y concentración mencionadas anteriormente, con la única excepción de que la concentración de los iones hidronio (H_3O^+) igual a 10^{-7} M, lo que corresponde a un pH es igual a 7. La variación o cambio de la energía libre de Gibbs medida en condiciones estándar biológica se denota ΔG° .

Ejemplo:



RELACION ENTRE ΔG° Y CONSTANTE DE EQUILIBRIO.

La variación de energía libre estándar y la constante de equilibrio están relacionadas a través de la ecuación:

$$\Delta G^\circ = -2,303 RT \log K_{eq} \quad (10)$$

donde: $R = 1,987 \text{ cal/mol} \times \text{K}$

$$T = 25 \text{ }^\circ\text{C} + 273 = 298 \text{ K}$$

Sustituyendo en la ecuación 10 cada uno de estos términos se obtiene:

$$\Delta G^\circ = (-2,303 \cdot 1,987 \cdot 298) \log K_{eq}$$

$$\Delta G^\circ = -1364 \log K_{eq} \quad (11)$$

$$\Delta G^\circ = -1364 \log K_{eq}' \quad (11)$$

Es importante hacer notar que el valor del término constante viene expresado en cal/mol, por lo tanto cuando se utiliza 1364 el valor de ΔG° vendrá expresado en cal/mol, si va a utilizar Kcal/mol el término constante tendrá el valor de 1,364.

Esta ecuación nos permite calcular el valor de ΔG° si conocemos el valor de K_{eq} . Por el contrario, si conocemos el valor de ΔG° , podemos conocer el valor de K_{eq} a través de la ecuación.

$$K_{eq} = \text{Antilog} (\Delta G^\circ / - 1364) \quad (12)$$

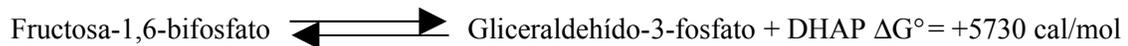
$$K_{eq}' = \text{Antilog} (\Delta G^\circ / - 1364) \quad (12)$$

Si analizamos minuciosamente la relación entre la variación de energía libre estándar y la constante de equilibrio, a través de la ecuación anterior, podemos decir:

- ❖ Cuando el valor de K_{eq} es mayor que 1, el $\log K_{eq}$ será positivo, ΔG° presentará un valor negativo y por ende el sentido directo de la reacción será el sentido espontáneo.
- ❖ Cuando el valor de K_{eq} es menor que 1, el $\log K_{eq}$ será negativo, ΔG° presentará un valor positivo y por ende el sentido inverso de la reacción será el sentido espontáneo.

Ejemplo:

Se tiene la siguiente reacción:



- a.- Calcule la constante de equilibrio de la reacción.
- b.- Indique el sentido espontáneo de la reacción. Explique su respuesta.

Solución:

- a.- Como conocemos el valor de ΔG° , podemos calcular el valor de K_{eq} mediante la ecuación: $K_{eq} = \text{Antilog} (\Delta G^\circ / - 1364)$ sustituyendo $K_{eq} = \text{antilog}(5730/-1364)$ $K_{eq} = 6.30 \times 10^{-5}$
- b.- El sentido espontáneo de la reacción es el inverso, porque ΔG° es positivo y $K_{eq} < 1$.

Ejemplo:

Sea la siguiente reacción:



- a.- Calcule el valor de ΔG°
- b.- Indique el sentido espontáneo de la reacción explique su respuesta.

Solución:

- a.- Como conocemos el valor de K_{eq} podemos calcular ΔG° utilizando la formula:

$$\Delta G^\circ = -1364 \log K_{eq} \quad \text{sustituyendo} \quad \Delta G^\circ = -1364 \log 19$$

$$\Delta G^\circ = -1744.22 \text{ cal/mol}$$

- b.- El sentido espontáneo de la reacción es el directo porque ΔG° es negativo y $K_{eq} > 1$.

ENERGÍA LIBRE DE GIBBS REAL O ACTUAL

En las células las concentraciones de las sustancias que participan en las reacciones químicas son diferentes a 1 M, es decir, diferentes a las condiciones estándar. Por lo tanto, la variación de la Energía libre de Gibbs no es de tipo estándar sino real; son concentraciones en condiciones reales. La energía libre de Gibbs medida bajo estas condiciones, se denomina Variación de la Energía libre de Gibbs real o actual y se denota ΔG o ΔG_{real} .

Mientras que ΔG° es propia de cada reacción y, por ende, presenta siempre el mismo valor; ΔG_{real} varía con las condiciones de concentraciones, es decir, al variar las condiciones de concentraciones varía el valor de ΔG_{real} .

El valor de ΔG_{real} viene determinado por la ecuación:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2,0303 RT \log \frac{[PRD]^n}{[PRI]^m} \quad (13)$$

donde: ΔG corresponde a la energía libre de Gibbs real o actual.

ΔG° corresponde a la energía libre de Gibbs estándar.

T corresponde a la temperatura absoluta: 298 K

R constante universal de los gases: 1,987 cal / mol . K

n y m son los coeficientes de las sustancias participantes de la reacción.

El término 2,303 RT es igual a: $2,303 \times 1,987 \times 298 = 1364$ cal/mol sustituyendo en la ecuación 13 se obtiene:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 1364 \log \frac{[PRD]^n}{[PRI]^m} \quad (14)$$

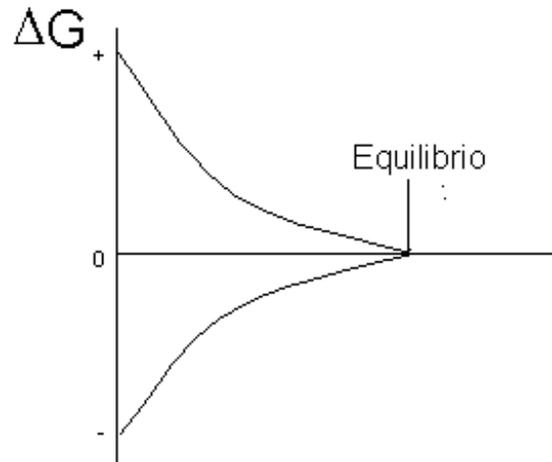
lo que es igual escribir: $\Delta G = \Delta G^\circ + 1364 \log \Gamma \quad (145)$

donde Γ corresponde al cociente de concentraciones.

La variación de energía libre actual o real, nos permite predecir el sentido de la reacción que se esta realizando para alcanzar el equilibrio.

- Cuando el ΔG_{real} presenta signo negativo, indica que el sentido que se esta realizando para alcanzar el equilibrio es el DIRECTO.
- Cuando el ΔG_{real} presenta signo positivo, el sentido de la reacción que se esta realizando para alcanzar el equilibrio es el INVERSO.
- Cuando el ΔG_{real} presenta es igual a cero (0), la reacción ha alcanzado el equilibrio.
- A medida que una reacción avanza hacia el equilibrio ($\Delta G_{real} = 0$), el valor absoluto de ΔG_{real} se hace cada vez menor.
- Una reacción se considera cercana al equilibrio si su valor de ΔG_{real} es menor a 1000 cal/mol.

Graficamente lo dicho puede representarse de la siguiente manera:



Ejemplo:

Sea la siguiente reacción perteneciente a la glicólisis anaeróbica:



Si las concentraciones intracelulares de las sustancias participantes son:

Fructosa-1,6-bifosfato = 31 micromolar

Gliceraldehído-3-fosfato = 18,5 micromolar

DHAP = 138 micromolar

Se pregunta:

- Calcule el valor de K_{eq} de reacción.
- Indique el sentido espontáneo de la reacción. Explique su respuesta.
- Calcule el valor de la variación de la Energía libre de Gibbs real.
- Indique el sentido que ocurre para alcanzar el equilibrio. Explique su respuesta.

Solución:

a.- Para calcular el valor de K_{eq} utilizamos la siguiente ecuación:

$$K_{eq} = \text{Antilog} (\Delta G^\circ / -1364) \text{ sustituyendo } K_{eq} = \text{antilog}(5730/-1364)$$

$$K_{eq} = 6.30 \times 10^{-5}$$

b.- El sentido espontáneo de la reacción es el inverso, porque ΔG° es positivo y $K_{eq} < 1$.

c.- Para calcular el valor de ΔG_{real} se usa la fórmula:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 1364 \log \Gamma \quad \text{y} \quad \Gamma = \frac{[\text{Gliceraldehído-3-fosfato}][\text{DHAP}]}{[\text{Fructosa-1,6-bifosfato}]}$$

Transformamos primero las concentraciones de cada una de las sustancias participantes a molar:

Fructosa-1,6-bisfosfato = 31 micromolar = 31×10^{-6} M

Gliceraldehído-3-fosfato = 18,5 micromolar = $18,5 \times 10^{-6}$ M

DHAP = 138 micromolar = 138×10^{-6} M

Sustituyendo:

$$\Gamma = (18,5 \times 10^{-6} \text{ M}) (138 \times 10^{-6} \text{ M}) / (31 \times 10^{-6} \text{ M}) \quad \Gamma = 8,24 \times 10^{-5}$$

Sustituyendo el valor de Γ en la ecuación del ΔG_{real} se obtiene:

$$\Delta G = +5730 \text{ cal/mol} + 1364 \log 8,24 \times 10^{-5}$$

$$\underline{\Delta G = 159,32 \text{ cal/mol}}$$

d.- El sentido que ocurre para alcanzar el equilibrio es el inverso ya que el valor de ΔG_{real} es positivo y además, tal y como se estudió en equilibrio químico, $\Gamma > K_{\text{eq}}$.

ENERGÍA LIBRE DE GIBBS REAL BIOLÓGICA

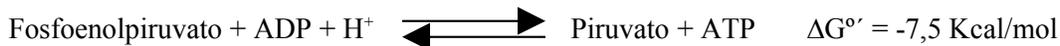
En los sistemas biológicos, las concentraciones de protones y del agua permanecen constantes. La concentración de protones es igual a 10^{-7} M (pH=7) y la concentración de agua es 55,56 M. Estos valores constantes tanto de protones como del agua están incluidos en la constante de equilibrio biológica K_{eq}' y, por ende, en el valor de $\Delta G^{\circ'}$. La ecuación de la variación de Energía libre de Gibbs real biológica se expresa de la siguiente manera:

$$\Delta G_{\text{real}}' = \Delta G^{\circ'} + 1364 \log \Gamma' \quad \text{donde} \quad \Gamma' = [\text{PRD}]^n / [\text{PRI}]^m$$

En este caso como las concentraciones de protones y agua ya están incluidas en el valor de $\Delta G^{\circ'}$, no se incluyen en el valor de Γ' .

Ejemplo:

Sea la siguiente reacción:



Si las concentraciones intracelulares son:

Fosfoenolpiruvato: 23 micromolar ADP: 138 micromolar

Piruvato: 51 micromolar ATP: 1850 micromolar

Con base en los datos suministrados responda las siguientes preguntas:

- a.- Calcule la constante de equilibrio biológica.
- b.- Indique el sentido espontáneo de la reacción. Explique su respuesta.
- c.- Calcule la variación de la energía libre de Gibbs real biológica.
- d.- Indique el sentido que ocurre para alcanzar el equilibrio. Explique su respuesta.

Solución:

a.- Utilizando la ecuación:

$$K_{eq}' = \text{Antilog} (\Delta G^{\circ} / - 1364)$$

como el valor de ΔG° esta expresado en Kcal/mol se debe transformar a cal/mol multiplicándola por 1000. $\Delta G^{\circ} = -7,5 \text{ Kcal/mol} \times 1000 = -7500 \text{ cal/mol}$.

Sustituyendo $K_{eq}' = \text{antilog} (-7500/-1364)$ $K_{eq} = 315.161,91$

b.- El sentido espontáneo de la reacción es el directo ya que ΔG° es negativo y $K_{eq} > 1$.

c.- Utilizando la ecuación:

$$\Delta G_{real}' = \Delta G^{\circ} + 1364 \log \Gamma'$$

$$\Gamma' = [\text{Piruvato}][\text{ATP}]/[\text{Fosfoenolpiruvato}][\text{ADP}] \quad \text{observe que como } \Gamma' \text{ no se incluyen los } H^+$$

Transformamos las concentraciones a molar:

Fosfoenolpiruvato: 23 micromolar = $23 \times 10^{-6} \text{ M}$

ADP: 138 micromolar = $138 \times 10^{-6} \text{ M}$

Piruvato: 51 micromolar = $51 \times 10^{-6} \text{ M}$

ATP: 1850 micromolar = $1850 \times 10^{-6} \text{ M}$

Sustituyendo se tiene:

$$\Gamma' = (51 \times 10^{-6} \text{ M})(1850 \times 10^{-6} \text{ M}) / (23 \times 10^{-6} \text{ M})(138 \times 10^{-6} \text{ M})$$

$$\Gamma' = 29,73$$

Sustituyo en la fórmula:

$$\Delta G_{real}' = \Delta G^{\circ} + 1364 \log \Gamma' \quad \Delta G_{real}' = -7500 \text{ cal/mol} + 1364 \log 29,73$$

$$\Delta G_{real}' = -5490,56 \text{ cal/mol}$$

d.- El sentido de la reacción que ocurre para alcanzar el equilibrio es el directo ya que $\Delta G_{real}'$ es negativo y $\Gamma' > K_{eq}'$.

ESTADO ESTACIONARIO

Los seres vivos necesitan tener un intercambio continuo de energía con su entorno. Como el estado de equilibrio químico implica que cesa el intercambio de energía, puede establecerse como aforismo que **la vida es incompatible con el estado de equilibrio** y por consiguiente el enfoque de la termodinámica clásica basada en la tendencia de todo proceso a alcanzar el equilibrio, no es estrictamente aplicable a los procesos vitales.

Las reacciones biológicas tienden a alcanzar un **estado estacionario**, diferente al **estado de equilibrio**.

En el **estado estacionario** las concentraciones de los componentes de la reacción, se hacen constantes pero distintas a las concentraciones de equilibrio. Si se utiliza la notación empleada en el capítulo correspondiente, se tendría:

Γ (estado estacionario) es constante y diferente a K_{eq} .

Si no se alcanza el estado de equilibrio, la reacción no cesa de intercambiar energía, por lo tanto:

ΔG_{real} (estado estacionario) es diferente a cero (0).

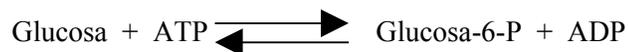
En el estudio del intercambio de energía y de las variables de estado relacionados con él y empleando los postulados de la termodinámica clásica, **el tiempo que se requiere y por lo tanto la velocidad de reacción no se consideran**. Por el contrario en el estado estacionario es fundamental considerar la velocidad de reacción, porque uno de los mecanismos principales en el mantenimiento del estado estacionario es el control de la velocidad en las etapas regulatorias de los metabolismos intermediarios.

Existen otros mecanismos para mantener el estado estacionario, uno de ellos, el flujo de un compuesto hacia compartimentos intracelulares donde existe la enzima que permite utilizarlo (si se quiere disminuir la concentración del compuesto) o fuera del compartimento (si se quiere aumentar su concentración). Otra posibilidad es “activar” o “inactivar” procesos metabólicos en donde se utiliza el compuesto.

La tabla 1, contiene las concentraciones intracelulares de los intermediarios de la glicólisis en el eritrocito humano.

INTERMEDIARIO	CONCENTRACIÓN (μM)
Glucosa	5000
Glucosa-6-fosfato (G6P)	83
Fructosa-6-fosfato (F6P)	14
Fructosa-1,6-difosfato (FDP)	31
Fosfato de dihidróxiacetona (DHA)	138
Gliceraldenido-3-fosfato (G3P)	18,5
3-fosfoglicerato (3PG)	118
2-fosfoglicerato (2PG)	29,5
Fosfoenolpiruvato (PEP)	23
Piruvato (Pyr)	51
Lactato (Lact)	2900
ATP	1850
ADP	138
Fosfato	1000

De acuerdo a los datos allí presentados, la reacción:



La cual presenta un $\Delta G'$ real:

$$\Delta G'_{\text{real}} = -4000 + 1364 \log \frac{(138 \times 10^{-6})(83 \times 10^{-6})}{(5000 \times 10^{-6})(1850 \times 10^{-6})}$$

$\Delta G'_{\text{real}} = -7965$ cal/mol. y está totalmente alejada del equilibrio

Por el contrario, la reacción:



$$\Delta G'_{\text{real}} = +5730 + 1364 \log \frac{(138 \times 10^{-6})(18,5 \times 10^{-6})}{(31 \times 10^{-6})}$$

$\Delta G'_{\text{real}} = +159$ cal/mol. y está muy cerca del equilibrio.

COMO REALIZA LA CELULA PROCESOS NO ESPONTANEOS

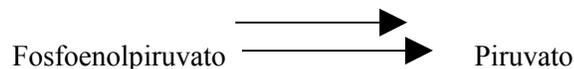
Las células deben llevar a cabo procesos que son no espontáneos, para ello utiliza una serie de mecanismo que le permitirán que el proceso se realice en ese sentido. Entre estos mecanismos podemos mencionar:

1.- Manipulación de las concentraciones.

Las células pueden manejar las concentraciones de las sustancias participantes en una reacción determinada pero dentro del rango del estado estacionario, ya que concentraciones por encima de este rango presentan problemas de solubilidad y osmolaridad.

Ejemplo:

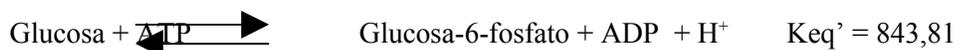
Se tiene la reacción:



Para que en la célula se produzca fosfoenolpiruvato a partir de Piruvato, es decir el sentido contrario. Piruvato Fosfoenolpiruvato, basta teóricamente con aumentar la concentración de piruvato. Sin embargo, tal aumento de la concentración de Piruvato no es posible ya que el Piruvato formado a partir de Fosfoenolpiruvato, es rápidamente utilizado como sustrato o reaccionante de otras vías metabólicas lo que hace imposible su acumulación y no se logra el aumento de concentración necesario para que ocurra el sentido no espontáneo de dicha reacción, además un aumento de la concentración de Piruvato, ocasionaría problemas de osmolaridad y de solubilidad. In vitro esto si puede realizarse ya que no se producirían estos tipos problemas.

Ejemplo:

Sea la siguiente reacción:



Las concentraciones intracelulares de las sustancias participantes son:

Glucosa = 5000 micromolar ATP = 1850 micromolar

Glucosa-6-fosfato= 83 micromolar ADP = 138 micromolar

Se pregunta:

a.- Calcule la variación de energía libre estándar biológica.

b.- Indique el sentido espontáneo de la reacción. Justifique su respuesta.

c.- Calcule la variación de energía libre de Gibbs real biológica.

d.- Indique el sentido que ocurre para alcanzar el equilibrio. Explique su respuesta.

e.- Que rango de concentración de ADP será necesario que maneje la célula para que ocurra el sentido inverso de la reacción.

Solución:

a.- Para calcular ΔG° se usa la ecuación:

$$\Delta G^{\circ} = -1364 \log K_{eq}'$$

$$\text{Sustituyendo: } \Delta G^{\circ} = -1364 \log K_{eq}' \quad \Delta G^{\circ} = -1364 \log 843,81 \quad \underline{\Delta G^{\circ} = -3991,40 \text{ cal/mol}}$$

b.- El sentido espontáneo de la reacción es el directo ya que $K_{eq}' > 1$ y ΔG° es positivo.

c.- Se utiliza la fórmula:

$$\Delta G^{\text{real}} = \Delta G^{\circ} + 1364 \log \Gamma$$

$$\Gamma = \frac{[\text{ADP}][\text{Glucosa-6-fosfato}]}{[\text{Glucosa}][\text{ATP}]}$$

Se transforman las concentraciones a molares:

$$\text{Glucosa} = 5000 \text{ micromolar} = 5000 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{ATP} = 1850 \text{ micromolar} = 1850 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{Glucosa-6-fosfato} = 83 \text{ micromolar} = 83 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{ADP} = 138 \text{ micromolar} = 138 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\Gamma = \frac{(138 \times 10^{-6} \text{ M})(83 \times 10^{-6} \text{ M})}{(5000 \times 10^{-6} \text{ M})(1850 \times 10^{-6} \text{ M})} \quad \Gamma = 1,24 \times 10^{-3}$$

Sustituyendo:

$$\Delta G^{\text{real}} = -3991,40 + 1364 \log 1,24 \times 10^{-3} \quad \Delta G^{\text{real}} = -7955,97 \text{ cal/mol}$$

d.- El sentido que ocurre para alcanzar el equilibrio es el directo ya que el valor de ΔG^{real} es negativo y $\Gamma > K_{eq}'$.

e.- Para que ocurra el inverso de la reacción ΔG^{real} debe ser positivo, es decir, $\Delta G^{\text{real}} > 0$

$$\Delta G^{\text{real}} = \Delta G^{\circ} + 1364 \log \Gamma \quad \Delta G^{\circ} + 1364 \log \Gamma > 0 \quad \text{despejando } \Gamma$$

$$1364 \log \Gamma > -\Delta G^{\circ} \quad \log \Gamma > -\Delta G^{\circ} / 1364 \quad \Gamma > \text{antilog} (-\Delta G^{\circ} / 1364)$$

$$\text{antilog} (-\Delta G^{\circ} / 1364) = K_{eq}' \quad \text{sustituyendo: } \Gamma > K_{eq}'$$

Esto significa que cuando $\Delta G'_{\text{real}} > 0$: $\Gamma > K_{\text{eq}}$ '

Es decir:

$$[\text{ADP}][\text{Glucosa-6-fostato}]/[\text{Glucosa}][\text{ATP}] > K_{\text{eq}}$$

Despejando [ADP] se obtiene:

$$[\text{ADP}] > K_{\text{eq}}' [\text{Glucosa}][\text{ATP}] / [\text{Glucosa-6-fostato}]$$

Sustituyendo:

$$[\text{ADP}] > 843,81(5000 \times 10^{-6} \text{ M})(1850 \times 10^{-6} \text{ M}) / (83 \times 10^{-6} \text{ M})$$

$$[\text{ADP}] > 9,40$$

La [ADP] debe ser mayor a 9,40 M para que ocurra el sentido inverso de la reacción.

2. - Acoplamiento de reacciones.

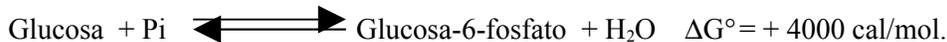
El acoplamiento de reacciones es otro de los mecanismos a través de los cuales las células pueden llevar a cabo procesos no espontáneos. Consiste en la transferencia de energía de una reacción espontánea a una no espontánea.

Para que se lleve a cabo el acoplamiento se deben cumplir ciertas normas:

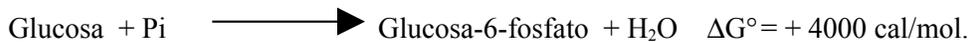
- La reacción espontánea debe liberar mayor cantidad de energía que la no espontánea.
- El acoplamiento debe ocurrir de mol a mol.
- Debe existir un intermediario común, el cual es el responsable de la transferencia de energía. En algunas reacciones, este intermediario no se visualiza con facilidad, pero si se analiza con detalle, paso a paso, puede comprobarse su existencia.
- La energía no utilizada para el acoplamiento se pierde como calor. No se puede utilizar para realizar otro acoplamiento.

Lo dicho hasta aquí, puede visualizarse a través del siguiente ejemplo:

Sean las siguientes reacciones:

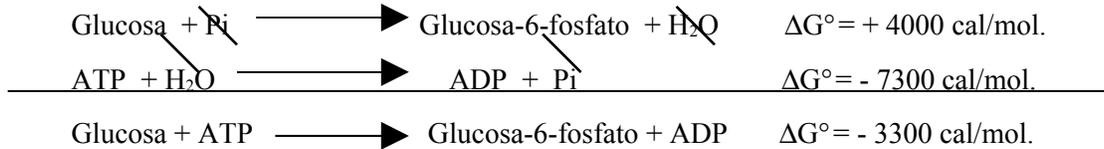


Si desglosamos las dos reacciones se obtienen:



Como podemos observar cada una de las reacciones tienen un sentido espontáneo (ΔG° negativo) y un sentido no espontáneo (ΔG° positivo). El acoplamiento debe realizarse entre la reacción espontánea que libere mayor cantidad de energía y la reacción no espontánea que requiera la menor cantidad de energía. La reacción acoplada resultante es unidireccional.

Tomando en cuenta esto, el acoplamiento se realizará entre las reacciones:



En este caso el intermediario común es el grupo fosfato. La reacción espontánea libera 7300 cal/mol, la cual es una cantidad de energía mayor que la que requiere la no espontánea (4000 cal/mol) para poder llevarse a cabo. La variación de energía libre de Gibbs estándar de la reacción acoplada se obtiene sumando algebraicamente (tomando en cuenta los signos) las variaciones de energía libre de Gibbs de ambas reacciones que se acoplan: $+4000 \text{ cal/mol} - 7300 \text{ cal/mol} = -3300 \text{ cal/mol}$. El valor de la variación de energía libre de Gibbs estándar de la reacción acoplada siempre será negativa y corresponde a la cantidad de energía no utilizada para realizar el acoplamiento, por lo tanto, se pierde como calor. Como se observa la reacción acoplada tiene un solo sentido, que va de izquierda a derecha, en decir es unidireccional.

EFICIENCIA DEL ACOPLAMIENTO

La eficiencia del acoplamiento indica el porcentaje de la energía disponible que fue utilizada para realizar el acoplamiento. Se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\text{EFICIENCIA} = \frac{\text{Energía utilizada}}{\text{Energía disponible}} \times 100$$

Para el ejemplo anterior la eficiencia del acoplamiento sería:

$$\text{Energía utilizada} = 4000 \text{ cal/mol}$$

$$\text{Energía disponible} = 7300 \text{ cal/mol.}$$

Al sustituir ambos datos en la fórmula se obtiene:

$$\text{EFICIENCIA} = \frac{4000 \text{ cal/mol}}{7300 \text{ cal/mol}} \times 100 \quad \text{EFICIENCIA} = 54,8 \%$$

Este resultado nos indica que solo el 54,8 % de la energía disponible fue utilizada para el acoplamiento y el resto, 45,2 % se libera en forma de calor.

La célula procura, dentro de lo posible, lograr la mayor eficiencia en sus procesos de acoplamiento.

3.- Vías alternas o de desvíos.

Son rutas alternas que emplea la célula cuando la reversión de una reacción no es posible. Un ejemplo de este tipo de mecanismo lo constituye la reacción de la transformación del fosfoenolpiruvato a piruvato, en donde la célula no puede formar piruvato a fosfoenolpiruvato mediante la reversión de esta reacción.

La célula recurre entonces a una serie de reacciones alternas que involucran diferentes compartimentos celulares debido a la distribución de las enzimas implicadas:

- El piruvato entra a la mitocondria donde es transformado a Oxaloacetato por la enzima piruvato carboxilasa mitocondrial,



- El oxaloacetato es transformada a Malato por acción de la enzima malato deshidrogenasa mitocondrial.



El malato así formada sale de la mitocondria por el sistema de transporte de dicarboxilatos de la membrana mitocondrial interna en intercambio con fosfato o con otro dicarboxilato. En el citosol, el malato es convertido nuevamente a Oxaloacetato por la enzima Malato deshidrogenasa citosólica, a través de la reacción:



La siguiente etapa es catalizada por la enzima fosfoenolpiruvato carboxiquinasa.



La reacción global que resulta de la suma de las reacciones alternas es:

