

## INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA

Termodinámica: campo de la física que describe y relaciona las propiedades físicas de la materia de los sistemas macroscópicos, así como sus intercambios energéticos

Sistema macroscópico: conjunto de materia que se puede aislar espacialmente y que coexiste con un entorno infinito e imperturbable.

Variables de estado: El estado de un sistema macroscópico se puede describir mediante propiedades medibles como la temperatura, la presión o el volumen, que se conocen como variables de estado. Es posible identificar y relacionar entre sí muchas otras variables termodinámicas (como la densidad, el calor específico, la compresibilidad o el coeficiente de dilatación), con lo que se obtiene una descripción más completa de un sistema y de su relación con el entorno.

Todas estas variables se pueden clasificar en dos grandes grupos: las *variables extensivas*, que dependen de la cantidad de materia del sistema, y las *variables intensivas*, independientes de la cantidad de materia.

Cuando un sistema macroscópico pasa de un estado de equilibrio a otro, se dice que tiene lugar un proceso termodinámico.

## PRINCIPIO CERO DE LA TERMODINÁMICA

Si dos sistemas distintos están en equilibrio termodinámico con un tercero, también tienen que estar en equilibrio entre sí.

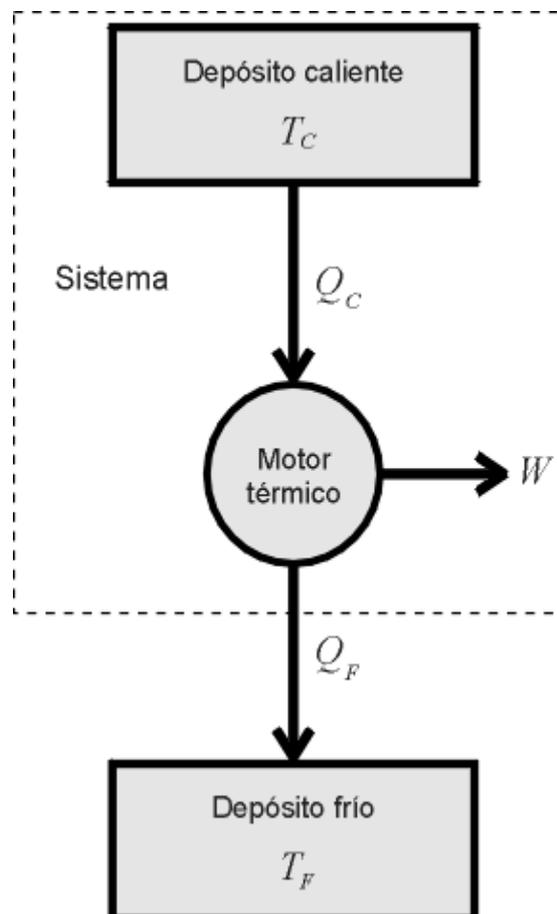
Cuando dos o más sistemas están en equilibrio mutuo, comparten una determinada propiedad. Esta propiedad se puede medir, y se le puede asignar un valor numérico definido. Esta propiedad compartida en el equilibrio es la *temperatura*.

Si uno de estos sistemas se pone en contacto con un entorno infinito que se encuentra a una temperatura determinada, el sistema acabará alcanzando el equilibrio termodinámico con su entorno, es decir, llegará a tener la misma temperatura que éste. (El llamado entorno infinito es una abstracción matemática denominada depósito térmico; en realidad basta con que el entorno sea grande en relación con el sistema estudiado).

## PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

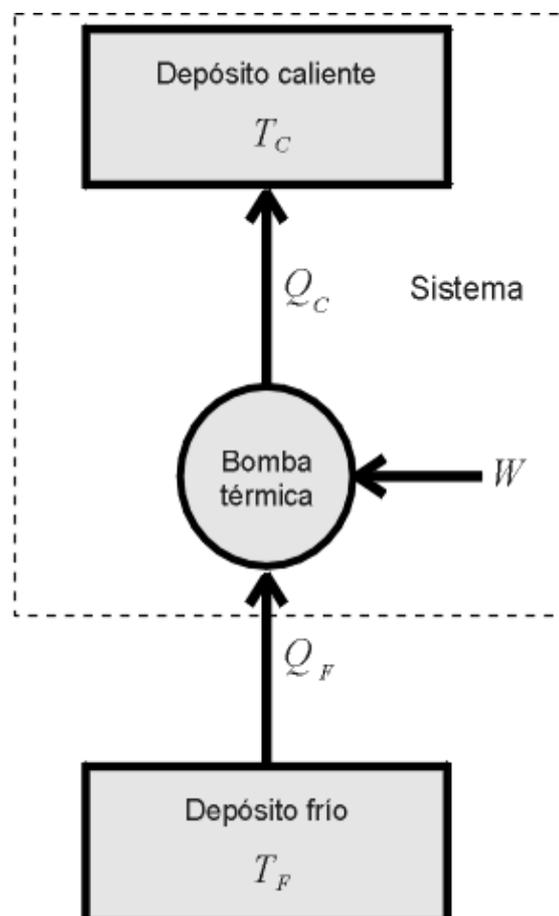
La energía no puede crearse ni destruirse —dejando a un lado las posteriores ramificaciones de la equivalencia entre masa y energía (véase Energía nuclear)— la cantidad de energía transferida a un sistema en forma de calor más la cantidad de energía transferida en forma de trabajo sobre el sistema debe ser igual al aumento de la energía interna del sistema. El calor y el trabajo son mecanismos por los que los sistemas intercambian energía entre sí.

En cualquier máquina, hace falta cierta cantidad de energía para producir trabajo; es imposible que una máquina realice trabajo sin necesidad de energía. Una máquina hipotética de estas características se denomina móvil perpetuo de primera especie. La ley de conservación de la energía descarta que se pueda inventar nunca una máquina así. A veces, el primer principio se enuncia como la imposibilidad de la existencia de un móvil perpetuo de primera especie.



## SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

La *entropía*, o sea, el desorden, de un sistema aislado nunca puede decrecer. Por tanto, cuando un sistema aislado alcanza una configuración de máxima entropía, ya no puede experimentar cambios: ha alcanzado el equilibrio. La naturaleza parece pues “preferir” el desorden y el caos. Se puede demostrar que el segundo principio implica que, si no se realiza trabajo, es imposible transferir calor desde una región de temperatura más baja a una región de temperatura más alta.



El segundo principio impone una condición adicional a los procesos termodinámicos. No basta con que se conserve la energía y cumplan así el primer principio. Una máquina que realizara trabajo violando el segundo principio se denomina “móvil perpetuo de segunda especie”, ya que podría obtener energía continuamente de un entorno frío para realizar trabajo en un entorno caliente sin coste alguno. A veces, el segundo principio se

formula como una afirmación que descarta la existencia de un móvil perpetuo de segunda especie.

### TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

El cero absoluto no se puede alcanzar por ningún procedimiento que conste de un número finito de pasos. Es posible acercarse indefinidamente al cero absoluto, pero nunca se puede llegar a él.

### FUNDAMENTOS MICROSCÓPICOS DE LA TERMODINÁMICA

Un sistema termodinámico formado por una sustancia pura se puede describir como un conjunto de moléculas iguales, cada una de las cuales tiene un movimiento individual que puede describirse con variables mecánicas como la velocidad o el momento lineal. En ese caso, debería ser posible, al menos en principio, calcular las propiedades colectivas del sistema resolviendo las ecuaciones del movimiento de las moléculas. En ese sentido, la termodinámica se podría considerar como una simple aplicación de las leyes de la mecánica al sistema microscópico.

Los objetos de dimensiones normales, a escala humana, contienen cantidades inmensas de moléculas. Suponiendo que las moléculas fueran esféricas, harían falta tres variables para describir la posición de cada una y otras tres para describir su velocidad. Describir así un sistema macroscópico sería una tarea que no podría realizar ni siquiera la mayor computadora moderna. Además, una solución completa de esas ecuaciones nos diría dónde está cada molécula y qué está haciendo en cada momento. Una cantidad tan enorme de información resultaría demasiado detallada para ser útil y demasiado fugaz para ser importante.

Por ello se diseñaron métodos estadísticos para obtener los valores medios de las variables mecánicas de las moléculas de un sistema y deducir de ellos las características generales del sistema. Estas características generales resultan ser precisamente las variables termodinámicas macroscópicas. El tratamiento estadístico de la mecánica molecular se denomina mecánica estadística, y proporciona a la termodinámica una base mecánica.

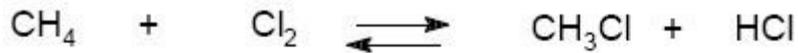
Desde la perspectiva estadística, la temperatura representa una medida de la energía cinética media de las moléculas de un sistema. El incremento de la temperatura refleja un aumento en la intensidad del movimiento molecular. Cuando dos sistemas están en contacto, se transfiere energía entre sus moléculas como resultado de las colisiones. Esta transferencia continúa hasta que se alcance la uniformidad en sentido estadístico, que corresponde al equilibrio térmico. La energía cinética de las moléculas también corresponde al calor, y, junto con la energía potencial relacionada con las interacciones entre las moléculas, constituye la energía interna de un sistema.

La conservación de la energía, una ley bien conocida en mecánica, se transforma en el primer principio de la termodinámica, y el concepto de entropía corresponde a la magnitud del desorden a escala molecular. Suponiendo que todas las combinaciones de movimientos moleculares son igual de probables, la termodinámica demuestra que cuanto más desordenado sea el estado de un sistema aislado, existen más combinaciones que pueden dar lugar a ese estado, por lo que ocurrirá con una frecuencia mayor. La probabilidad de que se produzca el estado más desordenado es abrumadoramente mayor que la de cualquier otro estado. Esta probabilidad proporciona una base estadística para definir el estado de equilibrio y la entropía.

Por último, la temperatura puede disminuirse retirando energía de un sistema, es decir, reduciendo la intensidad del movimiento molecular. El cero absoluto corresponde al estado de un sistema en el que todos sus componentes están en reposo. Sin embargo, este concepto pertenece a la física clásica. Según la mecánica cuántica, incluso en el cero absoluto existe un movimiento molecular residual. Un análisis de la base estadística del tercer principio se saldría de los límites de esta discusión.

## TERMODINÁMICA Y CINÉTICA DE LAS REACCIONES ORGÁNICAS

La concentración de reactivos y productos en el equilibrio está gobernada por la constante de equilibrio de la reacción.



$$K_{eq} = \frac{[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{HCl}]}{[\text{CH}_4][\text{Cl}_2]} = 1.1 \times 10^{19}$$

La constante de equilibrio para la cloración del metano es enorme ( $K_{eq}=1.1 \times 10^{19}$ ), lo que significa que la cantidad de reactantes en el equilibrio es cercana a cero. Cuando esto ocurre se dice que la reacción procede hasta su terminación. Por tanto, el valor de  $K_{eq}$  es una medida de la tendencia de la reacción a progresar hasta su terminación.

Del valor de la  $K_{eq}$  se puede calcular el cambio de energía libre del sistema que acompaña a la reacción. La energía libre se representa por  $G$  y el cambio ( $\Delta$ ) en energía libre asociado a la reacción se representa mediante  $\Delta G$  y mide la diferencia de energía entre los productos y los reactivos.

$$\Delta G = (\text{energía libre de los productos}) - (\text{energía libre de los reactivos})$$

El cambio de energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) es el que se emplea con mayor frecuencia cuando se estudia la termodinámica de las reacciones químicas. El símbolo  $^\circ$  se asigna a una reacción en la que los reactivos y los productos están en sus estados estándar:  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm de presión.

La ecuación que relaciona  $\Delta G$  y  $K_{eq}$  es:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

Siendo  $R = 1.99 \times 10^{-3}$  kcal/kelvin-mol

$T$  = temperatura absoluta en kelvins

El valor de  $RT$  a  $25^\circ\text{C}$  es 0.593 kcal/mol

La fórmula muestra que una reacción se favorece ( $K_{eq}$  grande) si tiene un valor negativo de  $\Delta G^\circ$ , es decir que se libera energía.

Una reacción con un valor positivo de  $\Delta G^\circ$  es una reacción desfavorable, y por tanto es necesario agregar energía al sistema para que tenga lugar.

Se considera que una reacción ha transcurrido casi por completo (>99.9%) si  $\Delta G^\circ$  es de más de -3 kcal/mol.

## ENTALPÍA Y ENTROPÍA.

El cambio de energía libre es función del cambio de entalpía, del cambio de entropía y de la temperatura del proceso según la ecuación:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

El cambio de entalpía ( $\Delta H$ ) es el calor de reacción, es decir el calor desprendido o consumido en el curso de una reacción. El cambio de entalpía es una medida de la fuerza de los enlaces en los productos y los reactivos. Las reacciones tienden a favorecer los productos con menor entalpía, que es lo mismo que decir que tienden a favorecer a los productos que contienen los enlaces más fuertes.

Si se rompen los enlaces más débiles y se forman enlaces más fuertes se desprende calor, y la reacción es *exotérmica* (valor negativo de  $\Delta H^\circ$ ). En una reacción exotérmica el término de la entalpía contribuye a un valor negativo favorable de  $\Delta G^\circ$ .

Si se rompen enlaces fuertes y se forman enlaces más débiles, entonces se consume energía en la reacción, y ésta es *endotérmica* (valor positivo de  $\Delta H^\circ$ ). En una reacción endotérmica el término de la entalpía contribuye a un valor positivo desfavorable de  $\Delta G^\circ$ .

Para la cloración del metano, el valor  $\Delta H^\circ$  es de aproximadamente -25 kcal/mol. Esta reacción es altamente exotérmica y la disminución de la entalpía constituye la fuerza impulsora del proceso.

La *entropía* se describe como la libertad de movimiento del sistema. Un valor positivo del cambio de la entropía indica que los productos tienen más libertad de movimiento

que los reactivos, y por lo tanto el desorden del sistema aumenta.

En muchos casos el cambio de entalpía ( $\Delta H$ ) es mucho mayor que el de entropía ( $T\Delta S^\circ$ ) y el término de entalpía es el que predomina en la reacción. Por tanto, un valor desfavorable de  $\Delta S^\circ$  no indica necesariamente que la reacción tiene un valor desfavorable de  $\Delta G$ . La formación de enlaces fuertes, por lo general, es la fuerza impulsora de la reacción

En la cloración del metano, el valor de  $\Delta S$  es de +2.9 ue (unidades de entropía o cal/kelvin-mol) y el valor del término entrópico  $T\Delta S$  es:

$$- T\Delta S^\circ = -(298 \text{ K}^\circ) (2.9 \text{ cal/K-mol}) = - 860 \text{ cal/mol} = -0.86 \text{ kcal/mol}$$

El valor de  $\Delta G^\circ$  es:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -25 \text{ kcal/mol} - 0.86 \text{ kcal/mol} = -25.86 \text{ kcal/mol (aprox. -26 kcal/mol)}$$

Como se puede deducir de la reacción anterior es el cambio de entalpía el factor que impulsa la cloración del metano. Este es el caso de la mayor parte de las reacciones orgánicas en el que con frecuencia el término de entropía es pequeño en relación con el término de entalpía.

Para medir el valor de  $\Delta H^\circ$  se lleva a cabo la reacción en un calorímetro. En la cloración del metano, por cada mol consumido de metano, se generan 25 kcal puesto que la reacción es exotérmica.

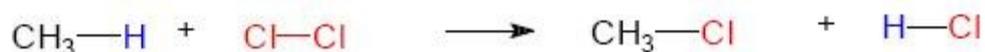
En muchos casos se puede predecir si una reacción determinada será endotérmica o exotérmica, sin medir el calor de la reacción, sumando y restando las energías implicadas en la ruptura y formación de los enlaces. Para poder llevar a cabo este cálculo se necesitan conocer las energías de los enlaces afectados.

Cuando se forman enlaces se desprende energía, sin embargo el proceso de ruptura de enlaces consume energía. Por tanto, las energías de disociación de enlace siempre son positivas (endotérmicas).

Las energías de disociación de los enlaces implicados en la cloración del metano son:

Cl-Cl	+ 58 kcal/mol
CH <sub>3</sub> -H	+ 104 kcal/mol
Cl-H	+ 103 kcal/mol
CH <sub>3</sub> -Cl	+ 84 kcal/mol

La reacción de cloración del metano es:



La reacción implica la ruptura de un enlace CH<sub>3</sub>-H y uno Cl-Cl y la formación de un enlace CH<sub>3</sub>-Cl y uno H-Cl.

La ecuación de velocidad (**ley de velocidad**) es la relación entre las concentraciones de los reactivos y la velocidad de reacción observada. Cada reacción tiene su propia ecuación de velocidad que hay que determinar experimentalmente

<b>Enlaces rotos</b> $\Delta H^\circ$ (por mol)		<b>Enlaces formados</b> $\Delta H^\circ$ (por mol)	
Cl-Cl	+ 58 kcal	H-Cl	-103 kcal
CH <sub>3</sub> -H	+ 104 kcal	CH <sub>3</sub> -Cl	-84 kcal
<b>total =</b>	<b>+162 kcal</b>	<b>total =</b>	<b>-187 kcal</b>

Por tanto, el valor teórico para la entalpía de la reacción de cloración del metano es:

$$\Delta H^\circ = + 162 \text{ kcal/mol} + (-187) \text{ kcal/mol} = - 25 \text{ kcal /mol}$$

## CINÉTICA Y ECUACIÓN DE VELOCIDAD

La cinética es el estudio de la velocidad de la reacción. El hecho de que una reacción sea termodinámicamente favorable no significa necesariamente que vaya a tener lugar. Por ejemplo, el metano y el cloro no reaccionan si la mezcla se mantiene fría y en la oscuridad.

La velocidad de una reacción se puede determinar midiendo el aumento en las concentraciones de los productos o la disminución de las concentraciones de los

reactivos a través del tiempo.

La velocidad de una reacción depende de la concentración de los reactivos. Si la concentración es alta los reactivos chocan entre sí con más frecuencia y la probabilidad de que ocurra la reacción es mayor.

Por ejemplo para la reacción:



Se ha determinado experimentalmente que la velocidad de la reacción es proporcional tanto a la concentración de bromometano [CH<sub>3</sub>Br] como a la concentración de aniones hidróxido [OH<sup>-</sup>] y la ecuación de velocidad es:

$$\text{velocidad} = k [\text{CH}_3\text{Br}] [\text{OH}^-]$$

Esta ecuación es de primer orden con respecto a cada uno de los reactivos porque es proporcional a la primera potencia de sus concentraciones y de segundo orden general porque es la suma de las dos potencias de las concentraciones.

Lo más importante es que la ecuación de velocidad se debe determinar experimentalmente y no se puede predecir de la estequiometría de la reacción.

La constante de velocidad *k* es una característica de cada reacción en particular y su valor depende de las condiciones de reacción, especialmente de la temperatura. Esta dependencia se expresa mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

*A* = constante

*E<sub>a</sub>* = energía de activación

*R* = constante de los gases (1.99 x 10<sup>-3</sup> kcal/kelvin-mol)

*T* = temperatura absoluta

La *energía de activación*, *E<sub>a</sub>*, es la energía cinética mínima que deben poseer las

moléculas para vencer las repulsiones entre sus nubes electrónicas cuando chocan. El término exponencial  $e^{-E_a/RT}$  corresponde a la fracción de colisiones en la que las partículas tienen la energía mínima  $E_a$  para reaccionar. El factor preexponencial  $A$  tiene en cuenta la frecuencia de las colisiones y la fracción de ellas que presenta la orientación correcta para que tenga lugar la reacción.

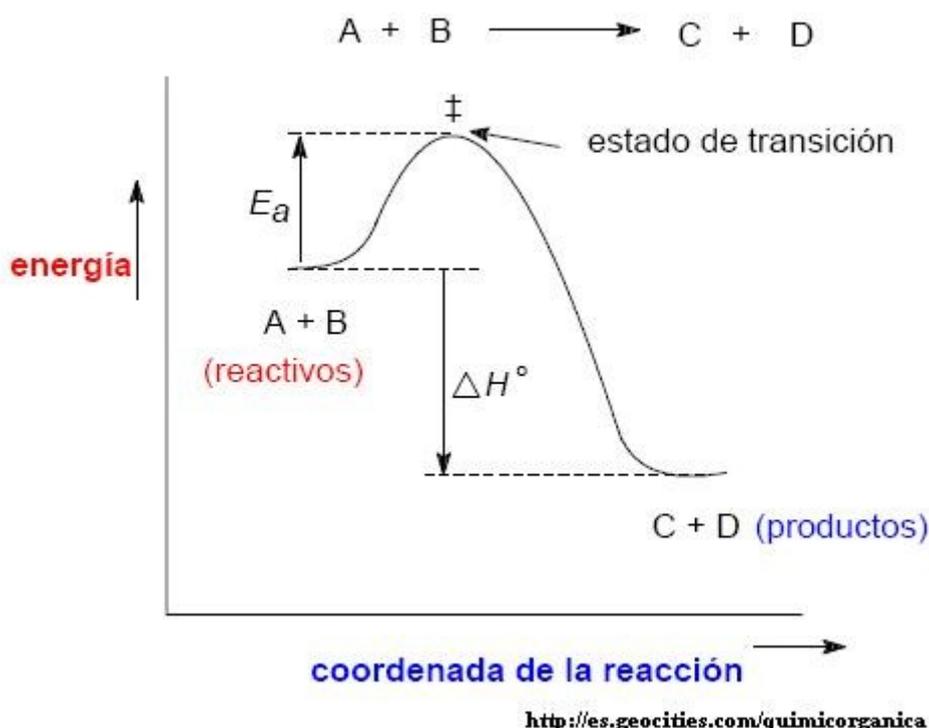
La constante de velocidad aumenta cuando se eleva la temperatura. Si se aumenta la temperatura la reacción procede más rápidamente. El problema con el aumento de la temperatura es que todas las reacciones se aceleran, incluyendo las reacciones secundarias indeseables. Por tanto, hay que llevar a cabo las reacciones químicas a una temperatura que permita que la reacción deseada proceda a una velocidad razonable, sin que se provoque un aumento de la velocidad de las reacciones secundarias indeseables.

La energía de activación  $E_a$  representa la diferencia de energía entre los reactivos y el *estado de transición*, que es la configuración estructural de mayor energía en el transcurso de la reacción. Un estado de transición es inestable y no se puede aislar. No es un intermedio de la reacción, porque un intermedio tiene al menos cierta estabilidad y es una especie que existe durante un tiempo finito, aunque sea muy breve. Los estados de transición tienen altas energías porque los enlaces deben comenzar a romperse antes de que comiencen a formarse otros y, por tanto, en un estado de transición los enlaces no están completamente rotos pero tampoco completamente formados. El estado de transición se representa con frecuencia con una doble cruz.

La energía de activación es la barrera que tienen que superar los reactivos para convertirse en los productos de la reacción. El valor de  $E_a$  siempre es positivo y su magnitud depende de la energía relativa del estado de transición.

## ESQUEMAS DE ENERGÍA DE REACCIÓN

Los conceptos de estado de transición y de energía de activación se comprenden con mayor facilidad gráficamente. En el esquema que se da a continuación se representa el perfil de energía para una reacción exotérmica de un solo paso.



El eje vertical del diagrama representa la energía potencial total de todas las especies o sustancias implicadas en la reacción. El eje horizontal se conoce como coordenada de reacción y simboliza el progreso de la reacción, que va desde los reactivos, en la izquierda, hacia los productos, en la derecha.

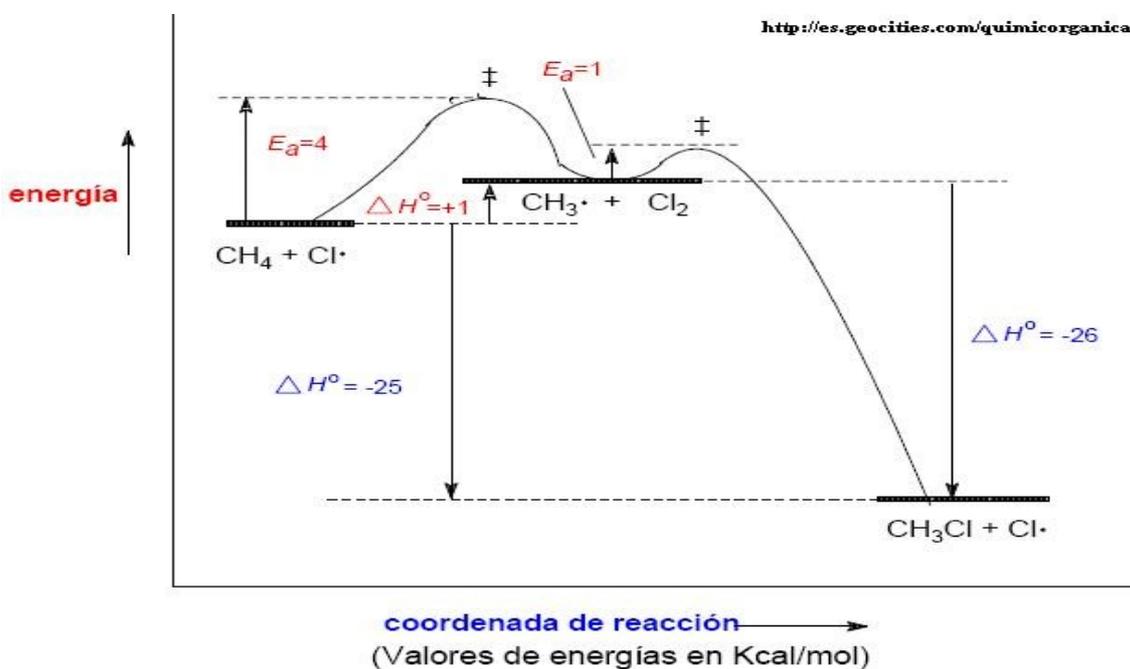
El estado de transición es el punto máximo de la gráfica. La energía de activación ( $E_a$ ) es la diferencia de energías entre los reactivos y el estado de transición. El calor de reacción ( $\Delta G^\circ$ ) es la diferencia entre la energía de los reactivos y la de los productos.

La reacción de cloración del metano pasa por dos pasos de propagación, cada uno con sus calores de reacción y energías de activación:

				$\Delta H^\circ$	$E_a$			
CH <sub>4</sub>	+	Cl $\cdot$	$\longrightarrow$	CH <sub>3</sub> $\cdot$	+	HCl	+ 1 kcal/mol	4 kcal/mol
CH <sub>3</sub> $\cdot$	+	Cl <sub>2</sub>	$\longrightarrow$	CH <sub>3</sub> Cl	+	Cl $\cdot$	-26 kcal/mol	1 kcal/mol

En la reacción de cloración del metano los radicales Cl $\cdot$  y CH<sub>3</sub> $\cdot$  son los intermedios de la reacción. A diferencia del estado de transición, estos intermedios son estables mientras no choquen con otros átomos, moléculas o radicales. El siguiente esquema

muestra un perfil de energía de la reacción de cloración del metano que transcurre en dos etapas:



En una reacción en varias etapas cada paso tiene su propia velocidad característica. Sin embargo, solo puede haber una velocidad general de la reacción, que está controlada por el *paso determinante de la velocidad*. Normalmente, el paso que determina la velocidad general es el punto más alto en el perfil de energía, que corresponde al el estado de transición de mayor energía.

En la cloración del metano el punto más alto en el perfil de energía es el estado de transición para la reacción del metano con el radical cloro. Este paso es el que determina la velocidad de la reacción.

La reacción de cloración del metano transcurre en dos etapas. La primera etapa es endotérmica. En los procesos endotérmicos el estado de transición de la reacción se parece a los productos, tanto en energía como en estructura. En un proceso exotérmico, como en la segunda etapa de cloración del metano, el estado de transición de la reacción se parece más a los reactivos, tanto en energía como en estructura. Estas relaciones energéticas y estructurales entre los estados de transición y los reactivos o productos se conocen con el nombre de postulado de *Hammond*.

## INTERMEDIOS DE REACCIÓN.

Los intermedios de reacción son especies de tiempo de vida media corto y no están presentes nunca en altas concentraciones debido a que reaccionan tan rápidamente como se forman.

Los intermedios de reacción más usuales en Química Orgánica son las especies de carbono trivalente (tres enlaces), que se clasifican de acuerdo con su carga en:

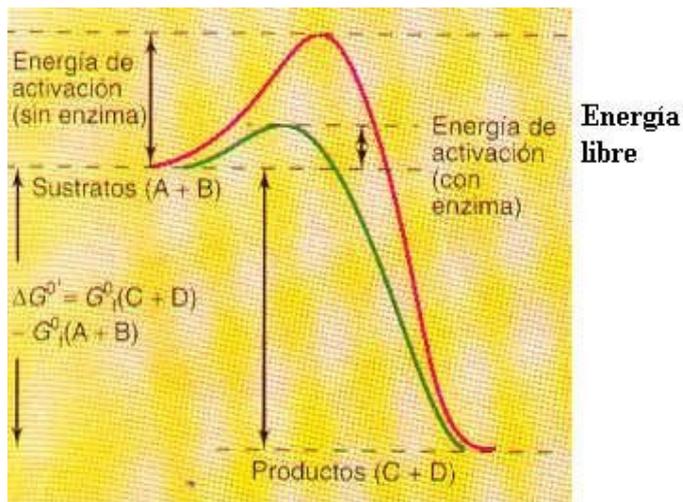
Carbocationes, o iones carbonio, especies químicas cargadas positivamente. En estos intermedios el átomo de carbono trivalente tiene todos los electrones externos compartidos.

Radicales, también llamados radicales libres, entidades químicas electrónicamente neutras en las que el átomo de carbono trivalente tiene un electrón no compartido.

Carbaniones, especies cargadas negativamente, en las que el átomo de carbono trivalente contiene un par electrónico no compartido.

## CATÁLISIS Y ENZIMAS

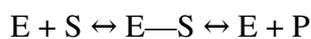
El concepto de energía de activación nos lleva al de catálisis. Un *catalizador* es una sustancia que sirve para bajar la energía de activación de una reacción. Un catalizador sirve para incrementar la velocidad de una reacción y, en ello, él no cambia. Es importante resaltar que los catalizadores no afectan la energética o el equilibrio de una reacción, afectando solamente la velocidad a la que ocurre tal reacción.



### Proceso de la reacción

Proceso de una reacción hipotética:  $A + B \rightarrow C + D$  y concepto de energía de activación. Las reacciones químicas pueden no ocurrir espontáneamente incluso si se libera energía, ya que los reactivos deben ser primero activados. Una vez que la activación ha tenido lugar, ocurre la reacción. Los catalizadores, tal como las enzimas, rebajan la energía de activación requerida.

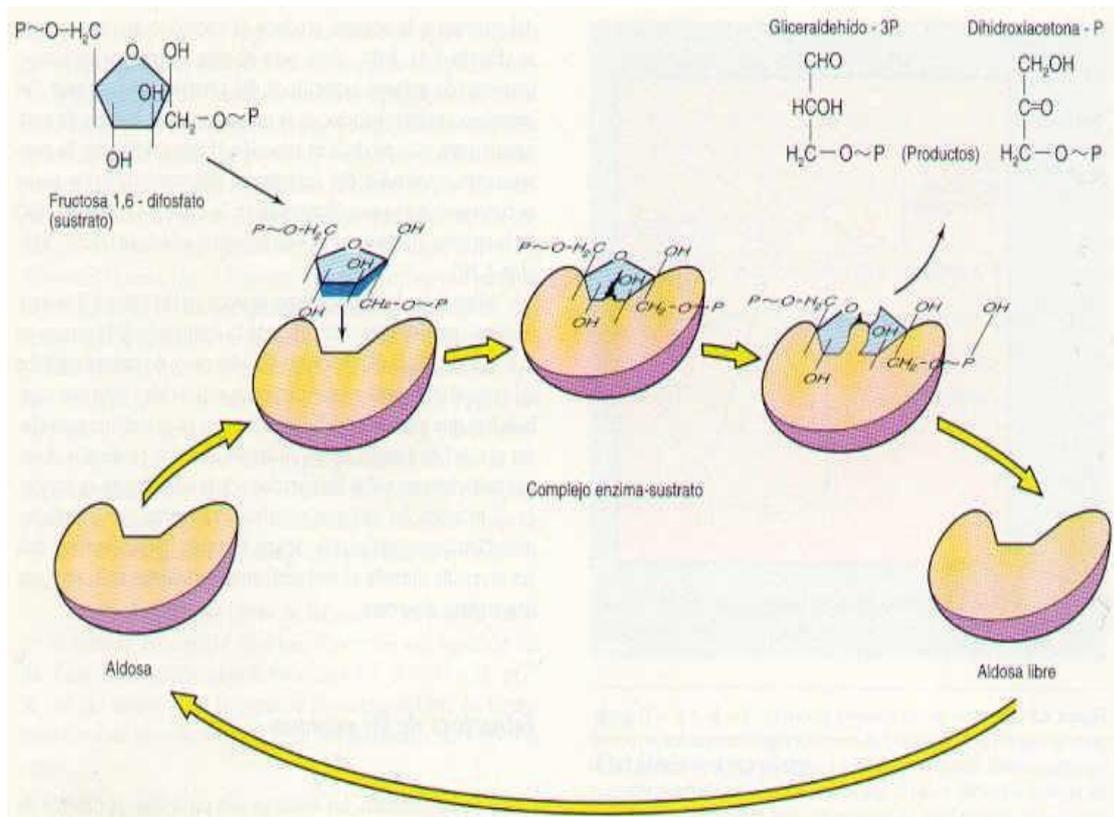
La mayoría de las reacciones en organismos vivos no ocurrirían a velocidad apreciable sin catálisis. Los catalizadores de las reacciones biológicas son proteínas llamadas *enzimas*. Las enzimas son altamente específicas para las reacciones que catalizan. Esto es, cada enzima cataliza un único tipo de reacción química, o en el caso de ciertas enzimas, una clase de reacciones muy relacionadas. Esta especificidad está relacionada con la estructura tridimensional de la molécula enzimática. En una reacción catalizada enzimáticamente, la enzima se combina temporalmente con el reactivo, el sustrato (S) de la enzima, formando un complejo enzima-sustrato (E—S). Entonces, a medida que la reacción procede, el producto (P) se libera y la enzima (E) vuelve a su estado original:



La enzima (E) es generalmente más grande que el sustrato (S) y la combinación de la enzima y el sustrato depende normalmente de fuerzas débiles, tales como puentes de hidrógeno, fuerzas de van der Waals e interacciones hidrófobas para juntar la enzima con el sustrato. La pequeña parte de la enzima a la que se une el sustrato se conoce como el centro activo de la enzima.

Para catalizar una reacción específica, un enzima debe hacer dos cosas: (1) unir el

sustrato correcto y (2) situar el sustrato en el centro activo. La unión del sustrato a la enzima produce el complejo enzima-sustrato. Esto sirve para alinear los grupos reactivos, tensionando enlaces específicos del sustrato. El resultado del complejo enzima-sustrato es la reducción de la energía de activación para que proceda la reacción, con la consiguiente conversión del sustrato en producto. Estos pasos se representan esquemáticamente en la imagen inferior para el caso de la enzima glicolítica *fructosa bifosfato aldolasa*.



Ciclo catalítico de la enzima fructosa bifosfato aldolasa. Esta enzima cataliza la siguiente reacción: fructosa 1,6-difosfato  $\rightarrow$  gliceraldehído 3-fosfato + dihidroxiacetona fosfato en la glucólisis. Después de la unión de la fructosa 1,6-difosfato y la formación del complejo enzima-sustrato, la conformación de la enzima es alterada, lo que introduce tensión en ciertos enlaces del sustrato, el cual se rompe dando lugar a los dos productos.

Nótese que la reacción representada en la gráfica de arriba es exotérmica, porque la energía libre de la formación del sustrato es más grande que la del producto. En este caso, no solamente debe superarse la barrera de energía de activación, sino que también hay que introducir suficiente energía en el sistema para elevar el nivel de energía de los sustratos al de los productos. Aunque teóricamente todas las enzimas son reversibles en su acción, en la práctica, las enzimas catalizan reacciones exo o

endotérmicas unidireccionalmente. Si una reacción particular tiene que ser revertida durante el metabolismo, normalmente lo será por una enzima diferente.

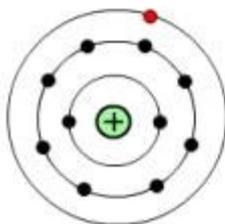
## INTERACCIONES ENTRE ÁTOMOS

### EL ENLACE IÓNICO

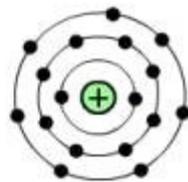
Cuando se transfieren electrones de un elemento metálico a uno no metálico, existe una atracción electrovalente entre el catión y el anión lo cual produce un compuesto de tipo iónico y cuya estructura generalmente es cristalina, como es el caso del sodio y la el cloro que por sus distribuciones electrónicas buscan una mayor estabilidad formando una sal donde cada ión de cloro está rodeado por seis cationes de sodio y cada sodio rodeado por seis aniones de cloro.

Mediante una transferencia de un electrón al cloro de cada sodio adquiere la distribución del neón.

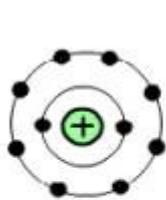
Mediante la transferencia de un electrón del sodio, el cloro adquiere la distribución del argón.



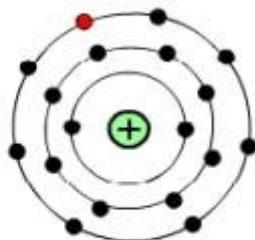
Na



Cl



$\text{Na}^+$

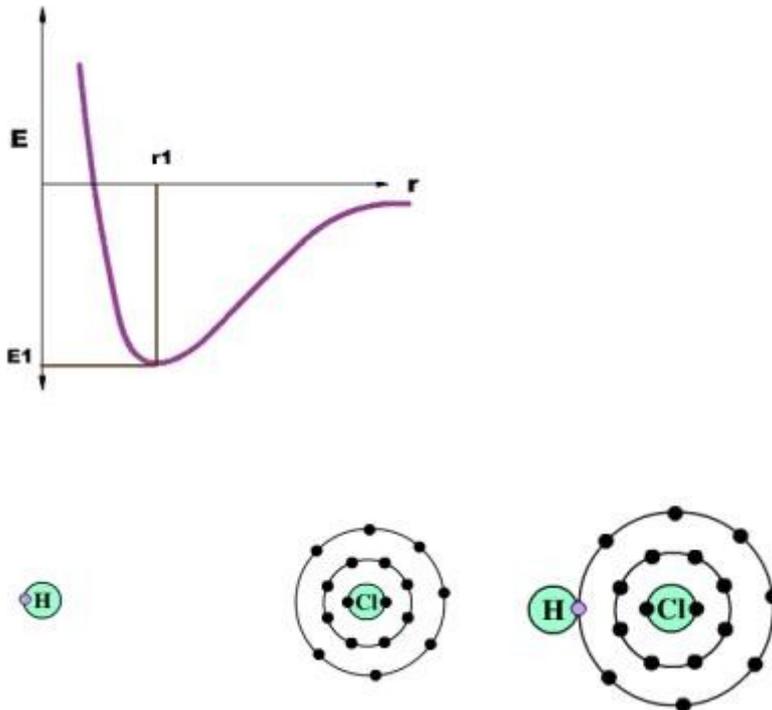


$\text{Cl}^-$

## EL ENLACE COVALENTE

Cuando no existe suficiente diferencia de electronegatividad para que exista transferencia electrónica, resultan dos átomos compartiendo uno o más pares de electrones y forman una molécula con energía de atracción débil en resultado poseen bajos puntos de fusión y ebullición en comparación con los iónicos. Los enlaces pueden ser simples, dobles y triples, según la forma de compartir uno, dos o tres electrones.

La energía de las fuerzas de atracción o repulsión entre los elementos que conforman un enlace iónico es función de la distancia internuclear llegando a una distancia mínima donde se compensa las fuerzas de atracción y de repulsión, la cual se denomina distancia de enlace.



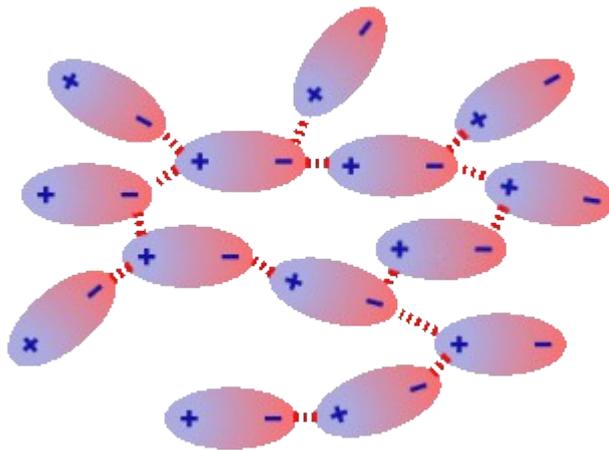
La energía potencial de un sistemas de dos átomos, presenta un comportamiento donde a grandes distancias no hay interacción, a distancia de varios diámetros atómicos

predomina la atracción y distancias muy cercanas predomina la repulsión, causando que la energía potencial aumente. Las energías de atracción y repulsión se equilibran en el mínimo punto de la curva; a dicha distancia los átomos son estables y se dice que el enlace químico existe entre ellos.

## FUERZAS DE VAN DER WAALS

### FUERZAS DE ORIENTACIÓN O DE KEESON (DIPOLO-DIPOLO)

Este tipo de interacción aparece solamente entre moléculas polares. Además, son proporcionales a los valores de los momentos dipolares de las moléculas.



Esta interacción se produce por las atracciones electrostáticas que se producen entre la zona cargada negativamente de una molécula y la positiva de otra, lo que provoca que las moléculas se vayan orientando unas con respecto a otras.

Así, por ejemplo, si las moléculas polares constituyen un gas (por ejemplo  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ , etc.) y están sometidas a fuerzas de orientación de cierta importancia, este gas será fácilmente licuable. Al disminuir ligeramente la temperatura, decrece la agitación térmica, los dipolos se orientan entre sí, las moléculas se asocian y se produce un estado más condensado (líquido).

Estas fuerzas de orientación influyen en el alejamiento del comportamiento ideal.

## FUERZAS DE DISPERSIÓN O DE LONDON

Son fuerzas muy débiles, aunque aumentan con el número de electrones de la molécula. Todos los gases, incluyendo los gases nobles y las moléculas no polares, son susceptibles de ser licuados. Por ello deben de existir unas fuerzas atractivas entre las moléculas o átomos de estas sustancias, que deben ser muy débiles, puesto que sus puntos de ebullición son muy bajos.

Para visualizar la situación física, se puede considerar un átomo de gas noble. La distribución electrónica alrededor del núcleo positivo es esférica, de manera que no hay momento dipolar neto; pero, como los electrones están en movimiento, puede haber en cualquier instante un desbalance de la distribución electrónica en el átomo. Esto quiere decir que puede autopolarizarse momentáneamente. Este átomo polarizado induce un momento dipolar en el vecino, que a su vez crea el mismo efecto en sus vecinos y el efecto se va propagando por toda la sustancia.

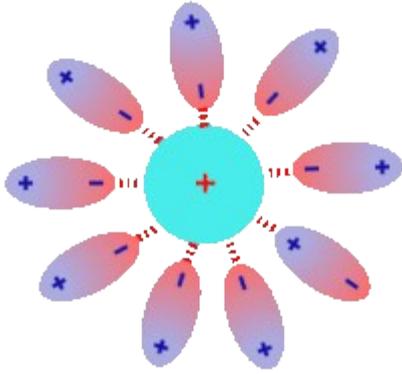
Estos dipolos inducidos causan entonces que los átomos de los gases nobles o las moléculas no polares se atraigan mutuamente. En general, son proporcionales al nº de electrones por molécula, aunque también puede influir la forma de la molécula.

## FUERZAS DE INDUCCIÓN (DIPOLO-DIPOLO INDUCIDO).

Donde una molécula polar induce un dipolo en otra molécula no polar; originándose, de esta forma, la atracción electrostática. Esta fuerza explica la disolución de algunos gases apolares ( $\text{Cl}_2$ ) en disolventes polares.

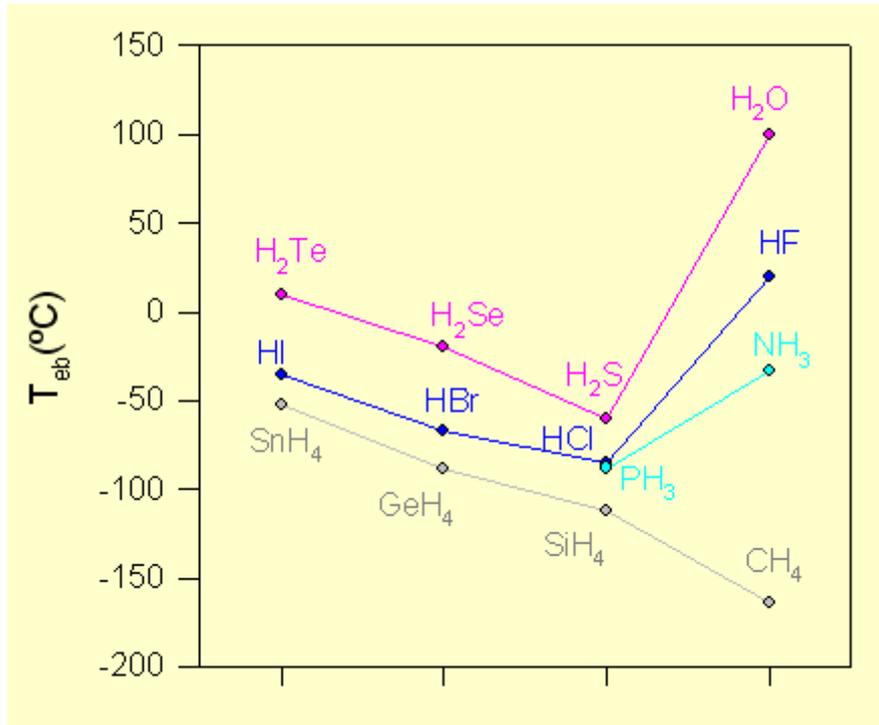
## FUERZAS ION-DIPOLO

En este caso el ion se va rodeando de las moléculas polares. Estas fuerzas son importantes en los procesos de disolución de sales.



## PUENTES DE HIDRÓGENO

Finalmente, en determinados casos, algunas moléculas pueden unirse a otras mediante una unión más débil que los tipos principales de enlace, pero más fuerte que las fuerzas de van der Waals, llamada enlace por puente de hidrógeno. Esta unión aumenta la cohesión entre las moléculas y sólo puede darse en aquellas en las que hay alguno de estos tres tipos de enlace: F - H ; O - H y N - H.



Este tipo de fuerza se evidencia cuando se representan los puntos de ebullición de los compuestos que forma el hidrógeno con los elementos de algunos grupos de los no

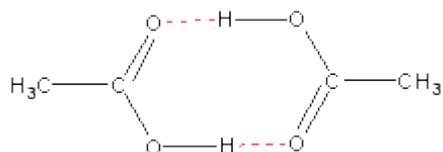
metales.

Como se observa en la gráfica, los puntos de ebullición del HF, H<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub> son más altos de lo esperado, según la tendencia observada en las combinaciones del hidrógeno con los elementos de los diversos grupos.

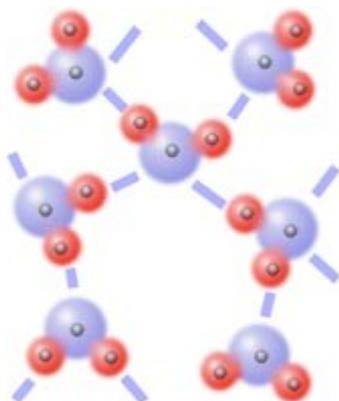
Esto es debido a que, en estos casos, se forman asociaciones moleculares, a causa del enlace por puente de hidrógeno, que es necesario romper para provocar el cambio de estado; por eso, los puntos de fusión y ebullición resultan más elevados.

Fuerzas de este tipo también están presentes en compuestos como alcoholes, azúcares, ácidos orgánicos, etc., y es la causa de las relativamente altas temperaturas de fusión y ebullición de estos compuestos.

Hay que recalcar que las fuerzas por puente de hidrógeno se establecen entre los elementos muy electronegativos indicados (F, O y N) y un hidrógeno de una molécula vecina; y siempre que en ambas moléculas aparezcan, a su vez, directamente unidos. Estas fuerzas pueden dar lugar a la formación de dímeros, como puede ocurrir en el caso del ácido acético. En el dibujo se han trazado en rojo los enlaces por puente de hidrógeno:



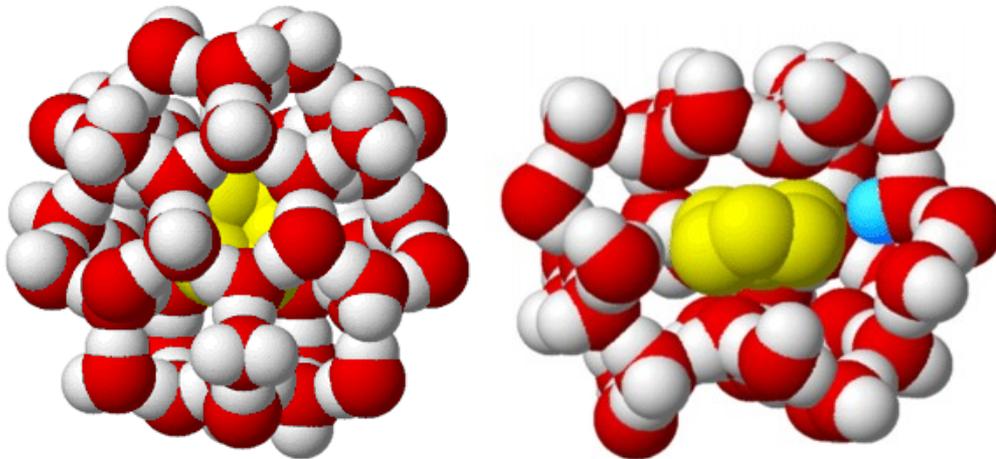
Los enlaces por puente de hidrógeno son los responsables de la estructura del hielo. Cada molécula de agua se rodea de cuatro construyendo una estructura voluminosa, que hace que el hielo sea menos denso que el agua líquida.



## INTERACCIÓN HIDROFÓBICA

Por definición, una sustancia es hidrofóbica si no es miscible con el agua. Básicamente la hidrofobicidad ocurre cuando la molécula en cuestión no es capaz de interactuar con las moléculas de agua ni por interacciones ión-dipolo ni mediante puentes de hidrógeno.

Tal es el caso de los hidrocarburos saturados. En esta situación las moléculas de agua en la vecindad del hidrocarburo se orientan y se asocian formando una estructura parecida al hielo, creándose una especie de jaula de moléculas de agua alrededor de la molécula hidrofóbica. Esta estructura se conoce como clatrato.



En este caso el estado más estable será el de mayor entropía, o, lo que es lo mismo, el que tenga menos moléculas de agua ordenadas, ya que la variación de entalpía en este caso es prácticamente nula.

Por consiguiente, el sistema se dispone espontáneamente en el estado en el que el mayor número de moléculas de hidrocarburo están juntas, simplemente porque el desorden del agua es mayor en ese estado.

Ciertamente, las moléculas hidrofóbicas se van a unir entre sí por fuerzas de dispersión,

pero como estas interacciones se forman entre cualesquiera moléculas, la contribución neta de estas interacciones a la energía del efecto hidrofóbico se puede considerar despreciable.