

**FBCB**

**UNL**

# **Biofisicoquímica de Metaloproteínas**

**Departamento de Física  
Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas  
Universidad Nacional del Litoral  
- Santa Fe -  
ARGENTINA**



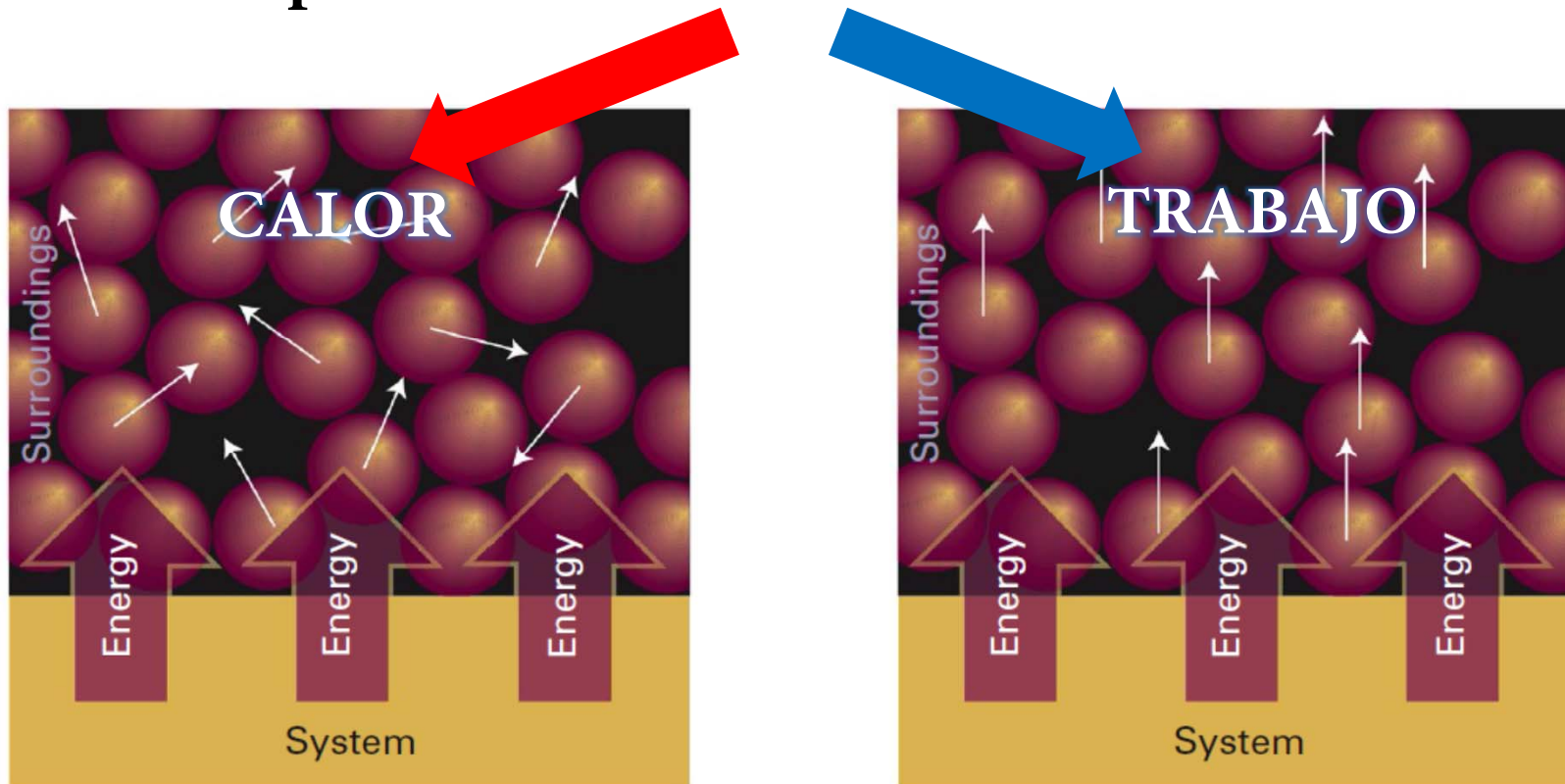
# **TEORIA 7: Termodinámica, equilibrio y electroquímica.**

- **Termodinámica**
  - *Revisión de conceptos: Trabajo, Calor y Energía interna*
  - *Definición de Entalpía, Entropía y Energía libre de Gibbs*
  
- **Equilibrio Químico**
  
- **Bases de Electroquímica**
  - *Conceptos básicos*
  - *Ecuación de Nernst: múltiples aplicaciones*
  - *Gráficos de Latimer, Frost y Pourbaix*
  
- **Teoría de Marcus**
  - **Derivaciones de la teoría de Marcus**
  - **Modelo de Dutton-Mosser**

# Termodinámica

- Las Leyes de la Termodinámica gobiernan todos los procesos químicos, y por lo tanto todo lo que ocurre dentro de una célula.
- Gracias a la termodinámica podemos no sólo explicar, sino también predecir si una reacción se llevará a cabo, si liberará o absorberá energía (como calor o trabajo).

## Conceptos fundamentales de la Termodinámica

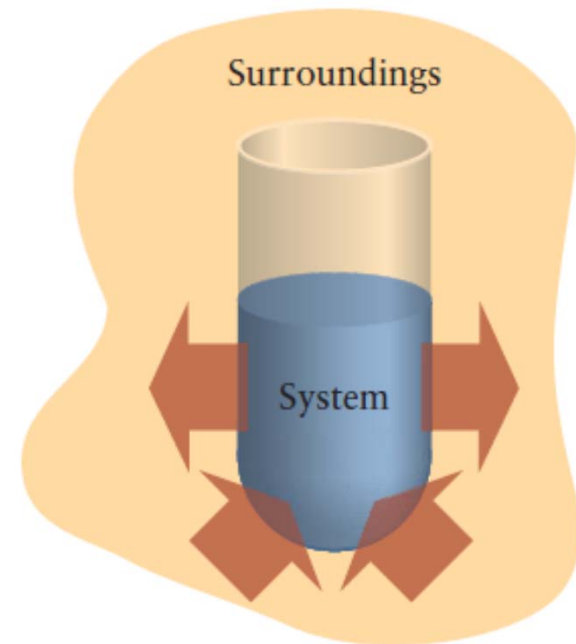


# Termodinámica

Conceptos: en termodinámica se estudia como la energía se transforma y como se transfiere de un lugar a otro.

- Sistema: región de interés, en estudio (e.g. mezcla de reacción, una célula, etc.)
- Entorno: Todo lo que rodea inmediatamente al sistema (e.g. baño termostático donde se lleva a cabo una reacción)
- Tipos de Sistema
  - Abierto: intercambia materia y energía con el ambiente.
  - Cerrado: intercambia energía con el ambiente, pero la cantidad de materia es constante.
  - Aislado: no posee contacto con el ambiente.

En Termodinámica, el concepto de Universo consiste en el sistema y su entorno inmediato.



# Termodinámica

**Trabajo**: es la propiedad más fundamental de la termodinámica. Indica el proceso en el cual una fuerza "F" desplaza algo una distancia "d"...

- e.g. expansión de un gas en un motor de combustión para levantar una masa en contra de la fuerza gravitacional).

$$W = F \cdot d$$

|        |        |        |
|--------|--------|--------|
| [J]    | [N]    | [m]    |
| Joules | Newton | metros |

**Energía**: es la capacidad que tiene un sistema para realizar un trabajo.

- e.g. un resorte comprimido puede realizar un trabajo, mientras que uno en la posición de equilibrio no. Por lo tanto el primero posee más energía.

→ En termodinámica esta energía acumulada se conoce como **Energía Interna (U)**.

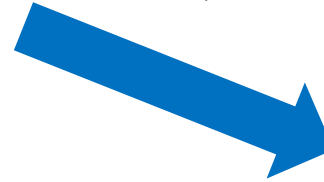
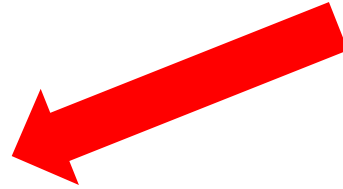
→ Si el sistema realiza trabajo (e.g. el resorte comprimido mueve algo y llega a su posición de equilibrio) su  $\Delta U$  será negativo, o sea que entregó energía, y *viceversa*.

→ Si solo hubo transferencia de E en forma de W

$$\Delta U = W$$

# Termodinámica

## Tipos de Trabajo



### **Expansión (Volumen= variable)**

e.g. Combustión en un motor que mueve el pistón (*que a su vez mueve un automóvil*).

### **No expansión (Volumen= constante)**

e.g. Una reacción química en una pila realiza trabajo eléctrico al generar corriente:  
Mover electrones en una dirección.

# Termodinámica

**Calor:** la  $U$  de un sistema (o sea su capacidad para realizar  $W$ ) también puede ser transferida en forma de calor ( $Q$ ) hacia el ambiente (aumenta el movimiento aleatorio de las moléculas / partículas cercanas).

- *i.e.* en termodinámica el  $Q$  es la transferencia de energía que resulta en una diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ).
- La energía fluye como  $Q$  desde una región de alta  $^{\circ}T$  hacia una región de baja  $^{\circ}T$ .
- O sea que si el sistema no está aislado térmicamente, el sistema puede recibir o ceder energía en forma de  $Q$ .
- Qué es  $Q$  y que es lo que fluye?  $\rightarrow$  Energía térmica =  $E_c + E_p$  proveniente del movimiento caótico de átomos, iones, moléculas.
  - En regiones cuyas  $T$  son más elevadas, mayor es el movimiento de las partículas.
  - Cuando dos regiones (sistema y ambiente) con diferentes  $T$  entran en contacto, las moléculas de la región con  $T$  más elevada transfieren energía hacia la zona fría, o sea que:

La zona caliente pierde  $U$

Mientras que la zona fría gana  $U$

$(\Delta U < 0) \rightarrow$  exotérmico

$(\Delta U > 0) \rightarrow$  endotérmico

Si solo hubo transferencia de  $U$  en forma de  $Q \rightarrow \Delta U = Q$

Nota: aunque  $Q$  se mide en [J] según IUPAC, en bioquímica aún se usa [cal]  $\rightarrow 1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$

# Primera Ley de la Termodinámica

- Hasta este punto consideramos transferencia de U como W o Q separadamente.
- Sin embargo, en la mayoría de los procesos naturales U cambia en forma de W y Q simultáneamente:

$$\Delta U = W + Q$$

Esta expresión sólo indica que tanto W como Q son medios para intercambiar U del sistema con el ambiente.

La diferencia entre transferir W o Q:

- W: implica mover moléculas/átomos/iones en una dirección definida.
- Q: implica estimular el movimiento de los mismo en orientaciones aleatorias.

→ Si el sistema hizo W y/o entregó Q, su U habrá cambiado.

→ 1<sup>ra</sup> Ley de la Termodinámica:

**La U de un sistema aislado es constante.**

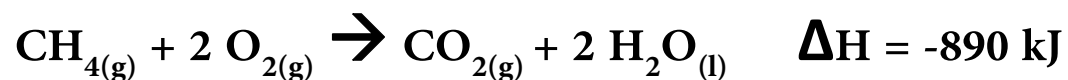
Nota: La U de un sistema es una función de estado, o sea que no depende de como el sistema fue preparado.  
P, V, T y  $\delta$  también son funciones de estado. W y Q no son funciones de estado.



# Entalpía (H)

Latín: calor interno

- **Toda reacción química implica un intercambio en energía con el ambiente / entorno.**
- Esta energía es liberada o absorbida como Q > *Ejemplo: Combustión de un hidrocarburo:*



- En esta reacción se consumen gases (CH<sub>4</sub> y O<sub>2</sub>) y se generan otros (CO<sub>2</sub>), o sea que hay cambio de Volumen pero no hay Trabajo (no hay desplazamiento de nada)...
- Solo hay liberación de calor (...en este caso...)

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

Teniendo en cuenta (P.V = n.R.T → P. ΔV = Δn<sub>(g)</sub>.R.T)  
La ecuación puede ser escrita como...

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{(g)} \cdot R \cdot T$$

...pero en los casos en que ΔV = 0 (e.g. las reacciones no generen gases)

$$\rightarrow \Delta H = \Delta U = Q \text{ (no hay trabajo)}$$

Nota: teniendo en cuenta que [Δn<sub>(g)</sub>.R.T] > 0, en reacciones en las que se generen gases: ΔH es más positiva que ΔU

→ Además la H depende de la T, según a ley de Kirchoff:  $\Delta H^\circ_{(T_2)} = \Delta H^\circ_{(T_1)} + (T_2 - T_1) \Delta C_p$

...donde:

$$\Delta C_p = \sum n \cdot C_{p,m(\text{productos})} - \sum n \cdot C_{p,m(\text{reactivos})}$$

# Entropía (S)

- La primera ley de la termodinámica nos indica cuanta energía es intercambiada entre el sistema y el entorno inmediato cuando ocurre, por ejemplo, una reacción.
- Al ocurrir ese intercambio, la energía del universo (sistema+entorno) permanece constante.
- Sin embargo, la primera ley no nos brinda información sobre si una reacción o proceso tiene "tendencia" a ocurrir o no. En otras palabras, si un cambio es espontáneo o necesita una influencia externa para ocurrir.
- Un cambio espontáneo puede ser lento y a veces necesita ser iniciado (e.g.  $H_2$  y  $O_2$  tienden a reaccionar y formar  $H_2O$ , pero una mezcla de estos gases puede permanecer intacta por siglos, a menos que se inicie la reacción con una chispa).
- La termodinámica explora entonces los intercambios de energía y además la tendencia para que estos ocurran. Sin embargo, la velocidad con la que estos cambios ocurren (cinéticas de reacción) no están incluidas en el campo de la termodinámica.
- Cuando un proceso o reacción ocurre, la energía y materia tienden a dispersarse por el universo de forma desordenada. En lenguaje termodinámico, la medida de ese desorden es la ENTROPÍA:
  - Entropía baja  $\rightarrow$  poco desorden
  - Entropía elevada  $\rightarrow$  mucho desorden

Entonces: si el universo tiende hacia el desorden, las reacciones espontáneas son aquellas con  $\Delta S > 0$

## - Segunda Ley de la termodinámica:

**el universo (sistema+ambiente) tiende al desorden.**

- La definición cuantitativa de S que se puede medir para realizar predicciones acerca del desorden viene dada por la expresión:

$$\Delta S = Q_{\text{rev}} / T$$

*S es una función de estado*

...donde T es la temperatura absoluta [K] y  $Q_{\text{rev}}$  es el calor intercambiado en un proceso reversible.

# Entropía (S)

- Está establecido que la S es un concepto clave en química ya que predice hacia donde va a evolucionar el universo (e.g. una reacción química que ocurre dentro de una célula, o en un reactor)
- Sin embargo, la S del sistema no es suficiente para predecir la espontaneidad de un proceso, ya que también depende de la S del entorno...o sea que depende de como cambie la entropía del universo.
- Algunos procesos parecerían desafiar la Segunda Ley: e.g. la gestación de la vida y las células (estructura y procesos) que existen en la actualidad necesitaron alcanzar un nivel de orden extraordinario.
- Sin embargo, si tenemos en cuenta que lo que gobierna la espontaneidad de un proceso es el  $\Delta S$  total:

$$\Delta S_{\text{Total}} = \Delta S_{\text{Sistema}} + \Delta S_{\text{Entorno}}$$

- El sistema + entorno constituyen ahora un nuevo “sistema” aislado (el universo), y la Segunda Ley de la Termodinámica en realidad se aplica al Universo y no sólo al Sistema.
- En definitiva, es crítico entender que un proceso en el cual  $\Delta S_{\text{Sistema}} < 0$  puede igualmente ser espontáneo si  $\Delta S_{\text{Ambiente}} > 0$  ...y...  $|\Delta S_{\text{Ambiente}}| > |\Delta S_{\text{Sistema}}|$  ...o sea *positivo y de mayor magnitud*.

$$\rightarrow \Delta S_{\text{Total}} > 0$$

- Dado que el ambiente es siempre mucho mayor que el sistema, su  $T_{\text{entorno}}$  permanece constante aunque el sistema cambie su  $T_{\text{sistema}}$ . Por lo tanto, teniendo en cuenta que:

$$\Delta S = Q_{\text{rev}} / T \quad \rightarrow \quad \Delta S_{\text{Entorno}} = Q_{(\text{Rev,Entorno})} / T_{\text{entorno}}$$

Dado que:  $Q_{(\text{Rev,Sistema})} = -Q_{(\text{Rev,Ambiente})}$  ...y si la P es constante:  $Q_{(\text{Rev,Entorno})} = \Delta H_{\text{Entorno}}$

$$\rightarrow \Delta S_{\text{Entorno}} = -\Delta H_{\text{Sistema}} / T$$

# Energía libre de Gibbs (G)

## Equilibrio:

- Un sistema en equilibrio no tiende a “desplazarse” hacia ningún sentido (e.g. reacción química).
- Este sistema permanecerá en este estado hasta que sea perturbado (e.g. agregar un reactivo, modificar la T, P, etc.).
- Una mezcla de sustancias en equilibrio continua formando productos pero regenera los reactivos a una velocidad equivalente de forma que no hay un cambio neto de la composición de la mezcla.
- En otras palabras, a nivel microscópico continúan sucediendo reacciones, pero a nivel macroscópico no hay cambios en el sistema, o sea que en el equilibrio ni la reacción directa ni la inversa son espontáneas...

$$\Delta S_{\text{Total}} = 0 \quad \dots \text{esta es la condición de equilibrio en termodinámica}$$

Teniendo en cuenta que:

$$\Delta S_{\text{Total}} = \Delta S_{\text{Sistema}} + \Delta S_{\text{Entorno}} \quad \dots \Delta S_{\text{Entorno}} \text{ no se puede medir...}$$

...pero...

$$\Delta S_{\text{Entorno}} = -\Delta H_{\text{Sistema}} / T \quad \dots (\text{a P y T constantes})$$

...entonces...

$$\Delta S_{\text{Total}} = \Delta S_{\text{Sistema}} - \Delta H_{\text{Sistema}} / T \quad \dots (\text{P y T constantes})$$

...reordenando...

$$-T \cdot \Delta S_{\text{Total}} = -T \cdot \Delta S_{\text{Sistema}} + \Delta H_{\text{Sistema}} \quad \dots \text{se puede evaluar espontaneidad midiendo solo el sistema}$$

$$\Delta G = \Delta H_{\text{Sistema}} - T \cdot \Delta S_{\text{Sistema}} \quad \rightarrow \quad \Delta G = -T \cdot \Delta S_{\text{Total}}$$

# Energía libre de Gibbs (G)

$$\Delta G = \Delta H_{\text{Sistema}} - T \cdot \Delta S_{\text{Sistema}} \quad \rightarrow \rightarrow \rightarrow \quad \Delta G = -T \cdot \Delta S_{\text{Total}}$$

- O sea que el cambio en energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) es una medida del cambio de la entropía total del sistema + entorno ( $\Delta S_{\text{Total}}$ ) a T y P constante.

$\Delta G < 0 \rightarrow$  proceso directo espontáneo  
 $\Delta G = 0 \rightarrow$  equilibrio  
 $\Delta G > 0 \rightarrow$  proceso reverso espontáneo

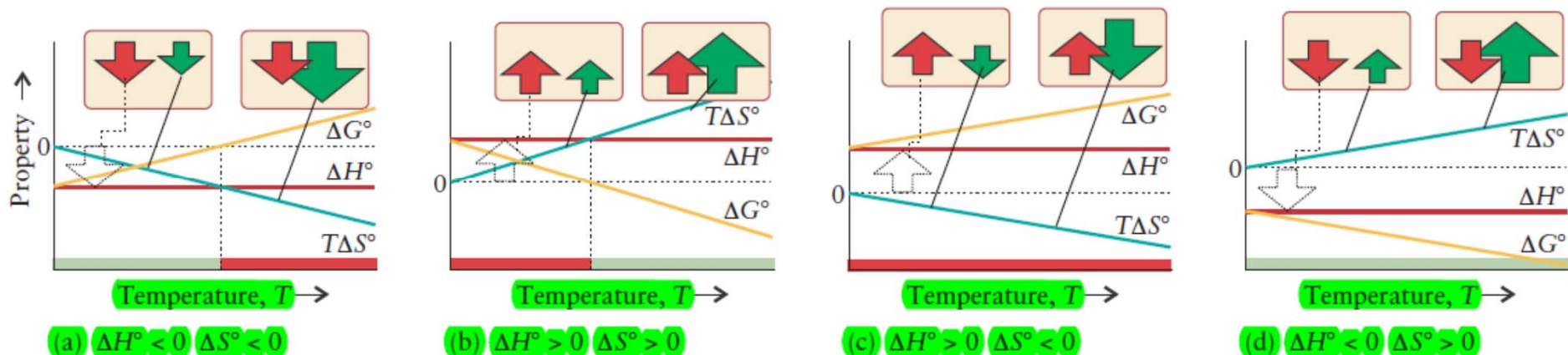
$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

...ver capítulo 10 del Chemical Principles de Atkins

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q \quad \Delta G_r^\circ = -RT \ln K$$

- $\Delta H_{\text{Sistema}}$  y  $\Delta S_{\text{Sistema}}$  no dependen de la T en gran medida, sin embargo teniendo en cuenta la ecuación de arriba podemos ver que  $\Delta G$  depende directamente de la T, e incluso puede cambiar de signo si la T varía considerablemente:

...existen 4 casos posibles...



# Equilibrio químico

# Bases de Electroquímica

- Electroquímica es una rama de la físicoquímica que estudia reacciones químicas donde hay intercambio de electrones, normalmente en la interfase de un electrodo (material conductor o semiconductor) y una solución electrolito.
- Estudia cambios químicos asociados a la energía eléctrica.
- Cuando una reacción química espontánea da lugar a una corriente (e.g. pilas, baterías) se conoce como electroquímica. También es el caso cuando una reacción se da por aplicación de una corriente eléctrica externa (e.g. electrolisis).
- Si los electrones son transferidos directamente entre moléculas o iones entonces tenemos reacciones redox.
- Conocer y manejar la Electroquímica y sus fundamentos es clave para descubrir y desarrollar fuentes alternativas/limpias de energía que reemplazen las actuales (combustibles fósiles).
- La transferencia de electrones entre átomos/moléculas es el fundamento de la vida, ya que la fotosíntesis (proceso que originó la vida como la conocemos) así como la respiración y varios procesos fermentativos están basados en el movimiento de cargas para convertir energía que puede ser usada por las células.
- La electroquímica está íntimamente ligada con la termodinámica, sobre todo con el concepto de energía libre de Gibbs, su relación con el  $W$  no expansivo y la dependencia del  $\Delta G$  con la constante de equilibrio.

# Bases de Electroquímica

Ejemplo de una reacción redox espontánea:

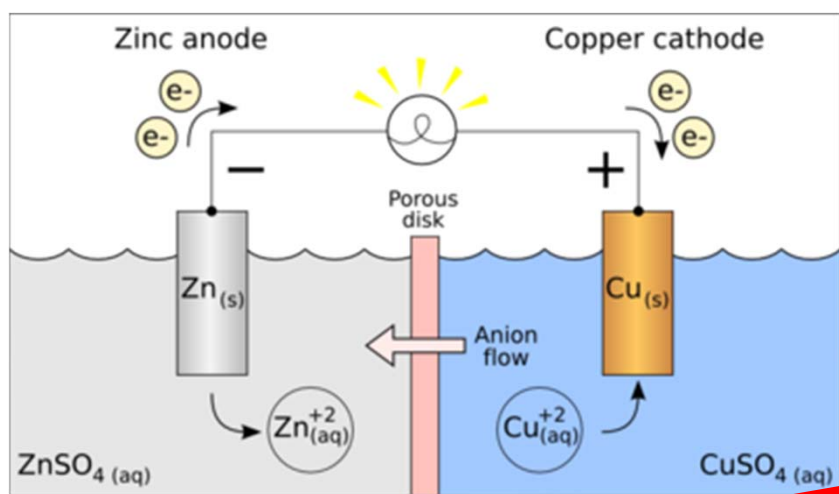
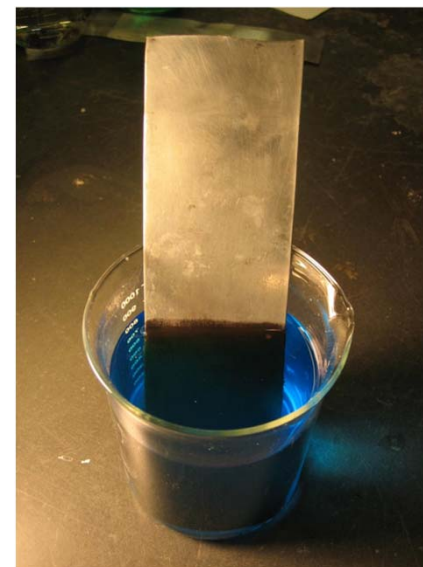


1- Los electrones se transfieren desde los átomos de Zn a los iones Cu(II) adyacentes en la solución. Estos electrones reducen el Cu(II) a átomos de Cu(0), que se depositan en la superficie del zinc o también puede formar un depósito sólido en el vaso de precipitado.

2- La pieza de Zn desaparece lentamente y el color azul de la solución se pierde porque los átomos de Zn(0) ceden electrones y pasan a la solución como Zn(II), el cual es incoloro.

3- La energía libre de Gibbs del sistema disminuye ( $\Delta G < 0$ ) a medida que los electrones se transfieren y la reacción se aproxima al equilibrio.

4- En este caso la energía se libera en forma de calor, sin trabajo eléctrico.



**Mover H<sup>+</sup> de un lado al otro de la bicapa lipídica.**

- Ahora supongamos que los reactivos Zn(0) y Cu(II) están separados, pero se proporciona una vía (un cable) para que los electrones se desplacen desde el Zn(0) hacia los iones Cu(II).
- La reacción se producirá a pesar de que los reactivos no están en contacto directo.
- A medida que la reacción avanza, los electrones pueden hacer trabajo eléctrico (e.g. mover un motor-eléctrico, encender una lámpara, etc.) a medida que la especie que se oxida cede electrones a la especie que se reduce.
- Este proceso es lo que sucede en una celda galvánica.



# Bases de Electroquímica

## Relación entre el potencial de celda y $\Delta G$ de una reacción:

...Teniendo en cuenta lo presentado anteriormente...

- 1- Una reacción con un elevado potencial para ceder/tomar electrones genera una diferencia de potencial alta (alto voltaje).
- 2- Una reacción con poco potencial para ceder/tomar electrones genera una pequeña diferencia de potencial (bajo voltaje).
- 3- Una batería gastada, es una celda en la que la reacción está en equilibrio ( $Q=K$ ), o sea que ha perdido su poder de mover electrones y tiene una diferencia de potencial igual a cero.

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

...ver capítulo 10 del Chemical Principles de Atkins

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$$

*La unidad del SI para potencial (o diferencia de potencial) es el voltio (V). Un voltio se define de modo que una carga de un coulomb (1 C) que cae a través de una diferencia de potencial de un voltio (1 V) libera un joule (1 J) de energía:*

$$1[\text{c}] \cdot 1[\text{V}] = 1[\text{J}]$$

- El potencial eléctrico es análogo al potencial gravitacional → Del mismo modo que una masa que cae puede realizar un trabajo máximo igual a su masa por la diferencia de potencial gravitacional,

$$\Delta U_g = m \cdot (g \cdot \Delta h) = W_{\text{max gravitacional}} \quad (\text{válido para objetos cerca de la superficie de la Tierra})$$

- ...el trabajo máximo que un electrón puede hacer es igual a su carga por la diferencia de potencial eléctrico a través del cual cae:

$$W_{\text{Max}} = -q_e \Delta V$$

$$W_{\text{Max}} = -\underbrace{nq_e N_A}_{\text{Carga total}} \Delta V$$

$n$ : moles de  $e^-$

$q_e$ : carga de  $1e^- = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$

$N_A$ : número de Avogadro =  $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$\Delta V$ : diferencia de potencial → E en qca. redox)

# Bases de Electroquímica

Relación entre el potencial de celda y  $\Delta G$  de una reacción:

$$W_{Max} = -nq_e N_A E$$

*n: moles de  $e^-$*

*$q_e$ : carga de un  $e^- = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$*

*$N_A$ : número de Avogadro =  $6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$*

*E: diferencia de potencial*

*Constante de Faraday*

$$q_e \cdot N_A = F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

*Carga de 1 mol de  $e^-$*

- ✓ El trabajo eléctrico es un tipo de trabajo de no expansión (ya que implica mover  $e^-$  sin modificar el volumen del sistema).
- ✓ Teniendo en cuenta que (a T y P constantes) el  $W_{Max}$  de no expansión que un sistema puede hacer es:

$$W_{Max} = \Delta G_r$$

- ✓ Por lo tanto, juntando estos dos conceptos, se encuentra la relación entre la energía libre de Gibbs de una reacción (una propiedad termodinámica) y la diferencia de potencial producida por una reacción (una propiedad electroquímica):

$$\Delta G_r = -nFE$$

...y dado que para una reacción:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^o + RT \ln Q$$

$$\Delta G_r^o = -nFE^o$$

*Ecuación de Nernst*

...entonces:

$$-nFE = \Delta G_r^o + RT \ln Q$$



$$E = -\frac{\Delta G_r^o}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$



$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

# Bases de Electroquímica

$$E_{cell} = E_{cell}^o - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

En el equilibrio

$$\begin{aligned} Q &= K \\ \Delta G_r &= 0 \\ E_{cell} &= 0 \end{aligned}$$

$$E_{cell}^o = -\frac{RT}{nF} \ln K$$

**Ecuación de Nernst**

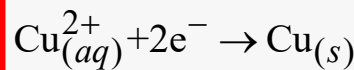
$R = 8.3145 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$   
 $F = 96485 \text{ C/mol}$   
 $T = 298 \text{ K}$

$$E_{cell} = E_{cell}^o - \frac{0.02569}{n} \ln Q$$

...0...

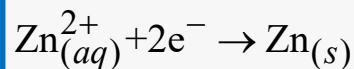
$$E_{cell} = E_{cell}^o - \frac{0.05917}{n} \log Q$$

## Diferencia entre $E_{cell}$ y $E$



$$E^o = +0.34 \text{ V}$$

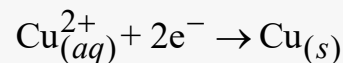
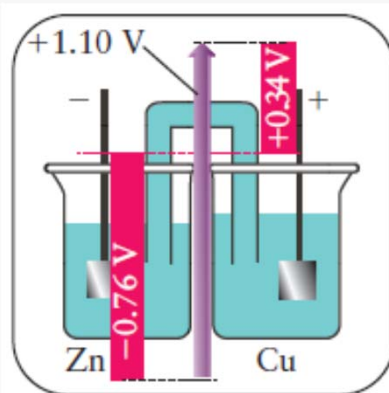
$$E = E_{\text{Cu}^{II/0}}^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Cu}_{(s)}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$



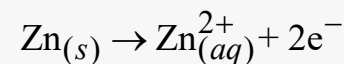
$$E^o = -0.76 \text{ V}$$

$$E = E_{\text{Zn}^{II/0}}^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Zn}_{(s)}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

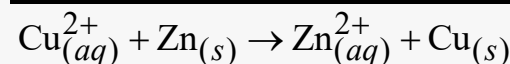
Ecuación de Nernst para semiceldas



$$E_{red}^o = +0.34 \text{ V}$$



$$-E_{red}^o = +0.76 \text{ V}$$



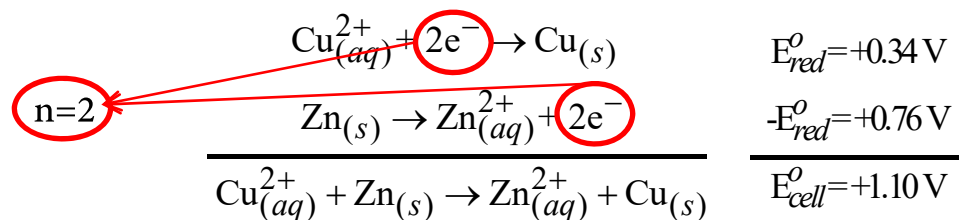
$$E_{cell}^o = +1.10 \text{ V}$$

$$E_{cell} = E_{cell}^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{Cu}_{(s)}]}{[\text{Zn}_{(s)}] \cdot [\text{Cu}^{2+}]}$$

# Bases de Electroquímica

➤ **Uso de la ecuación de Nernst para predecir el  $E_{cell}$ :**

Calcular el potencial de una célula de Daniel a 25°C (298K) en el que la concentración de  $Zn^{2+}$  iones es 0,10 mol/L y la de la  $Cu^{2+}$  iones es 0,0010 mol/L.



$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

$$E_{cell} = 1.10V - \frac{0.059V}{2} \log \frac{0.10M}{0.001M}$$

$$E_{cell} = 1.10V - \frac{0.059V}{2} \log \frac{0.001M}{1M}$$

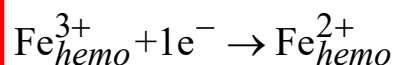
$$\begin{array}{l}
 E_{cell} = +1.19[V] \\
 \Delta G_r = -229[kJ]
 \end{array}$$

$$E_{cell} = +1.04[V]$$

$$\begin{array}{l}
 \Delta G_r = -nFE_{cell} \\
 \Delta G_r = -2 \times 96485[C/mol] \times 1.04[V] \\
 \Delta G_r = -200[kJ]
 \end{array}$$

# Bases de Electroquímica

- **Uso de la ecuación de Nernst para predecir distribución de especies en función de  $E_{\text{cell}}$ :**  
 Teniendo en cuenta que el cofactor Fe-hemo de un citocromo C posee un  $E_m^0 \sim 200$  mV: Usar la ecuación de Nernst para predecir la distribución de especies en función del potencial «electroquímico» de la solución, el cual es impuesto agregando cantidades crecientes de un agente reductor.



$$E^0 = +0.20 \text{ V}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

...además...

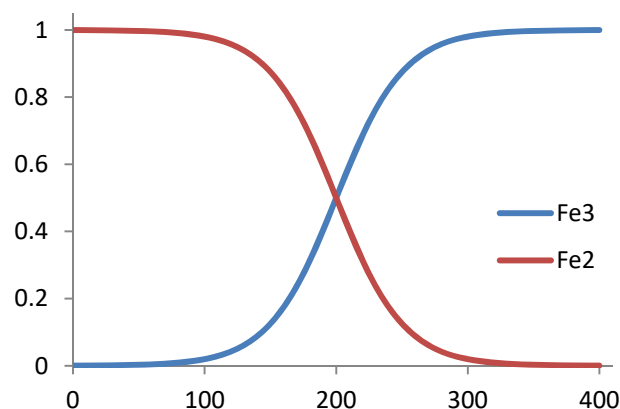
Valor conocido ←

$$[\text{Fe}]_{\text{Hemo}}^{\text{Total}} = [\text{Fe}_{\text{Hemo}}^{2+}] + [\text{Fe}_{\text{Hemo}}^{3+}]$$

$$[\text{Fe}_{\text{Hemo}}^{2+}] = [\text{Fe}]_{\text{Hemo}}^{\text{Total}} - [\text{Fe}_{\text{Hemo}}^{3+}]$$

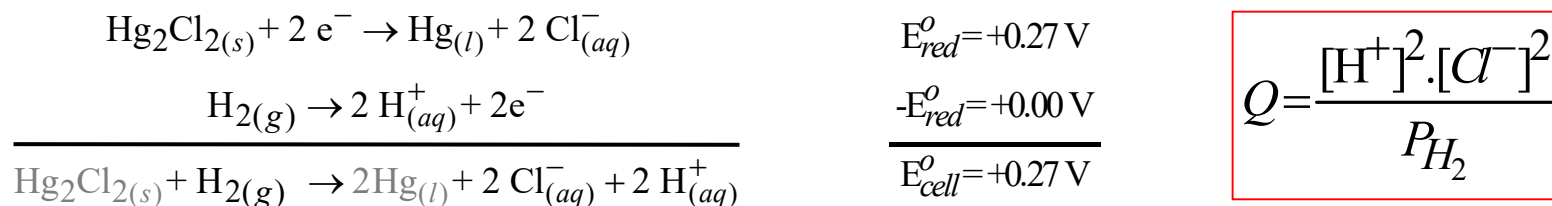
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}_{\text{Hemo}}^{\text{Total}}] - [\text{Fe}_{\text{Hemo}}^{3+}]}{[\text{Fe}_{\text{Hemo}}^{3+}]}$$

$$[\text{Fe}_{\text{Hemo}}^{3+}] = \frac{[\text{Fe}_{\text{Hemo}}^{\text{Total}}]}{1 + e^{\left(\frac{nF(E^0 - E)}{RT}\right)}}$$



# Bases de Electroquímica

- **Uso de la ecuación de Nernst para determinar una concentración:**  
 Explique el funcionamiento del pH-metro basado en una referencia de calomel.



$$E_{cell} = E_{cell}^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{Cl}^-]^2}{P_{\text{H}_2}}$$

➔

...si  $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ ...

$$E_{cell} = E_{cell}^o - \frac{RT}{nF} \ln [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{Cl}^-]^2$$

Teniendo en cuenta que la  $[\text{Cl}^-] = 3\text{M}$

$$E_{cell} = E_{cell}^o - \frac{RT}{nF} \ln [\text{Cl}^-]^2 - \frac{RT}{nF} \ln [\text{H}^+]^2$$

➔

Agrupo términos...

$$E_{cell} = \hat{E}_{cell} - \frac{RT}{nF} \ln [\text{H}^+]^2$$

$$\hat{E}_{cell} = E_{cell}^o - \frac{RT}{nF} \ln [\text{Cl}^-]^2$$

$R = 8.3145 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$   
 $F = 96485 \text{ C/mol}$   
 $T = 298 \text{ K}$

$$E_{cell} = \hat{E}_{cell} - \frac{2RT}{nF} \ln [\text{H}^+]$$

➔

$$E_{cell} = \hat{E}_{cell} - \frac{2 \times 2.3RT}{nF} \log [\text{H}^+]$$

➔

$$pH = \frac{nF (E_{cell} - \hat{E}_{cell})}{4.6RT}$$

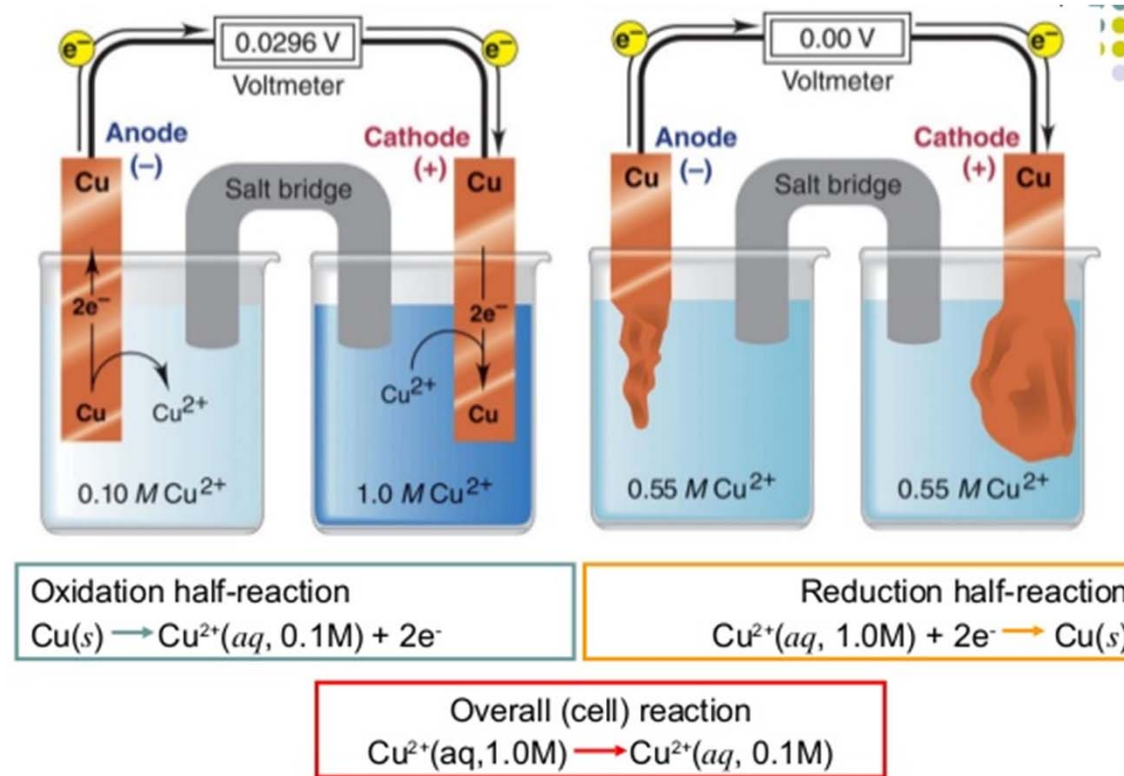
...Como simplificaría esta expresión en condiciones estándares?

# Bases de Electroquímica

- **Uso de la ecuación de Nernst para determinar una concentración:**  
Explique el funcionamiento del pH-metro basado en una referencia de Ag/AgCl.

# Bases de Electroquímica

- **Uso de la ecuación de Nernst para determinar ddp en una celda de concentración:**  
 Una celda de concentración es una celda electroquímica que tiene dos semiceldas equivalentes del mismo electrolito, pero que difieren en las concentraciones de estos últimos:



51

- Usando la ecuación de Nernst, estime la ddp generada por  $\text{CuSO}_{4(aq)}$  si la solución diluída tiene 0.1M y la concentrada 1M.
- Si en otro experimento, la ddp generada es de 0.035V y la solución concentrada era 1M...Cuál era la concentración de la solución diluída?



# Bases de Electroquímica

➤ Semejanzas con la ecuación de Nernst: *Nernst-like potential*

❖ ddp a través de una membrana (EMF vs PMF):

- ✓ Una fuerza electromotriz (FEM, EMF: electromotive force) es la ddp generada por una pila (reacción química de una celda) y puede ser estimada con la ecuación de Nernst. (También puede ser generada por otros dispositivos, e.g. un dinamo → Ver ley de Faraday-Lenz).
- ✓ Sin embargo, una PMF (proton-motive force) es la fuerza combinada de un gradiente químico (diferencia en la  $[H^+]$ , no hay reacciones!) y eléctrico (separación de cargas en ambos lados de la membrana, la bicapa lipídica funciona como un capacitor!), resultante en un gradiente electro-químico. Este GRADIENTE ELECTRO-QUIMICO promueve el movimiento de  $H^+$  en el sentido del gradiente. La PMF es calculada con la ecuación:

$$\Delta G = RT \ln \frac{[H^+]_{In}}{[H^+]_{Out}} + zFV_m$$

Potencial químico    Potencial eléctrico

$R = 8.3145 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$

$T = 310 \text{ K}$

$z = \text{carga del ion (+1, +2, -1, etc.)}$

$F = 96485 \text{ C/mol}$

$V_m = \text{potencial de membrana (se determina exp.)}$

$$PMF = RT \left( \ln[H^+]_{In} - \ln[H^+]_{Out} \right) + zFV_m = 2.3RT \left( \log[H^+]_{In} - \log[H^+]_{Out} \right) + zFV_m$$

$$PMF = zFV_m - RT \left( pH_{Out} - pH_{In} \right)$$

*En mitocondria:*

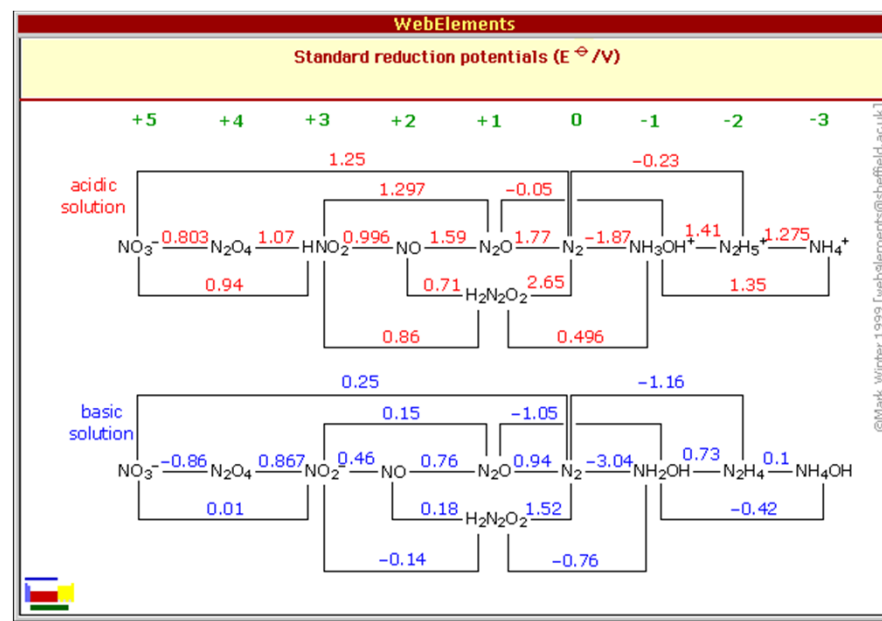
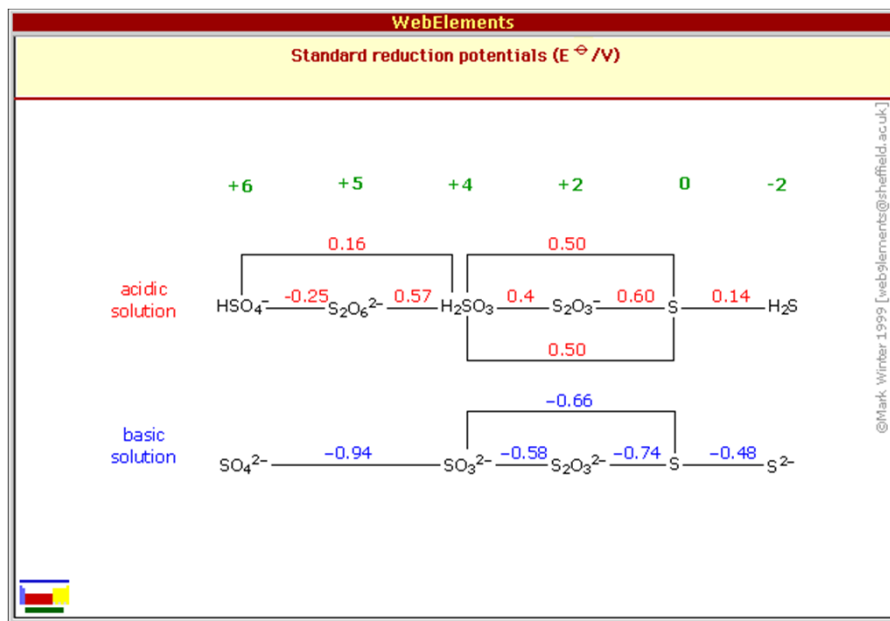
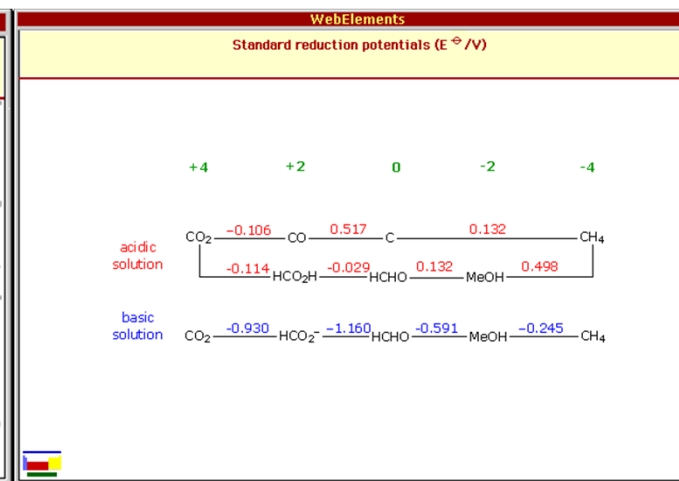
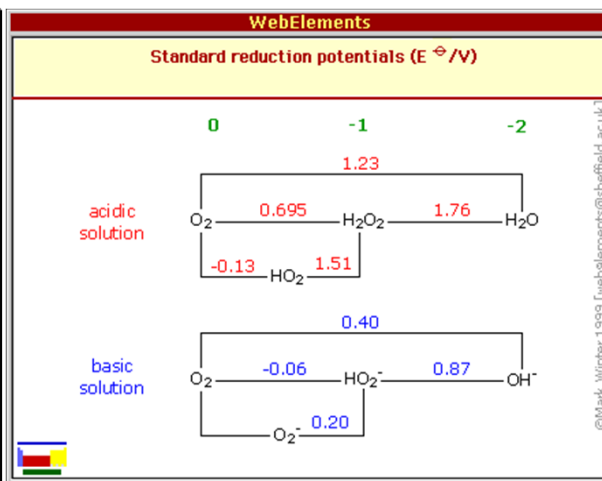
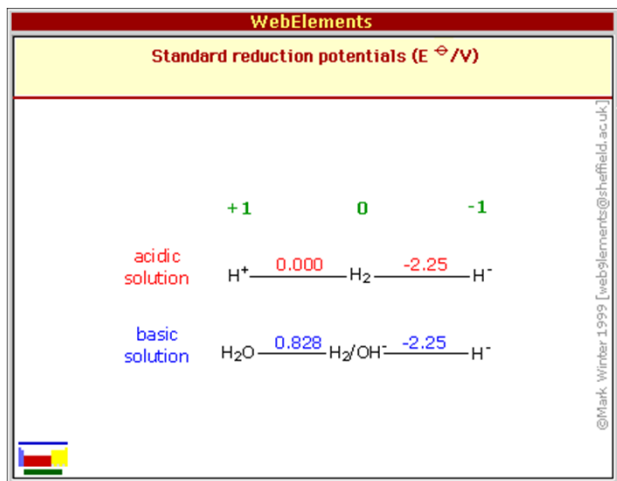
$\Delta pH_{O/I} = -0.5$  (la matriz es más alcalina)

$V_m = +150 \text{ mV}$

- **Cual contribuye más al gradiente electroquímico? La componente eléctrica o la química.**

# Bases de Electroquímica

## ➤ Diagramas de Latimer:



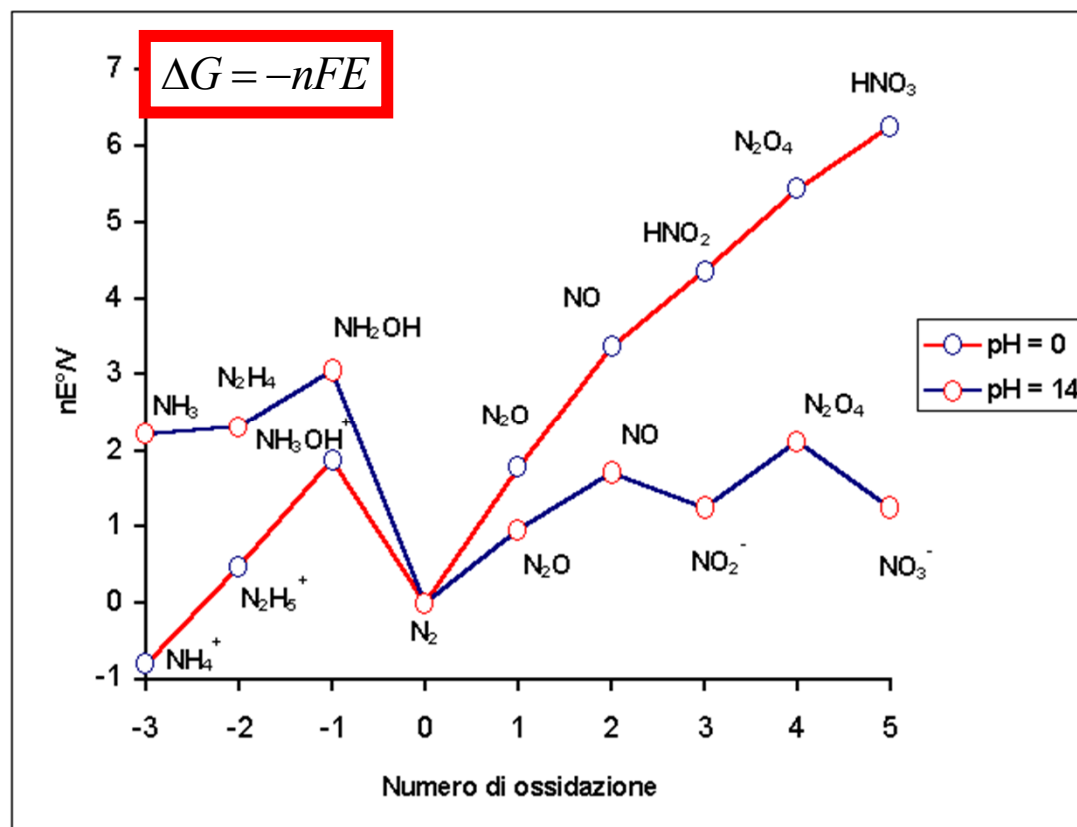
# Bases de Electroquímica

## ➤ Diagramas de Frost (o Frost-Ebsworth):

- *Gráfico utilizado en electroquímica para ilustrar la estabilidad relativa de diferentes estados de oxidación de una sustancia particular.*
- *El gráfico ilustra el estado de oxidación vs. la energía libre de una especie química. La energía libre se determina a partir de los potenciales de reducción ( $E^\circ$ ).*
- *Este efecto depende del pH.*
- *Este diagrama permite una comprensión más fácil de la estabilidad de un compuesto que el diagrama de Latimer.*

- *El estado de oxidación del elemento se muestra en el eje x.*

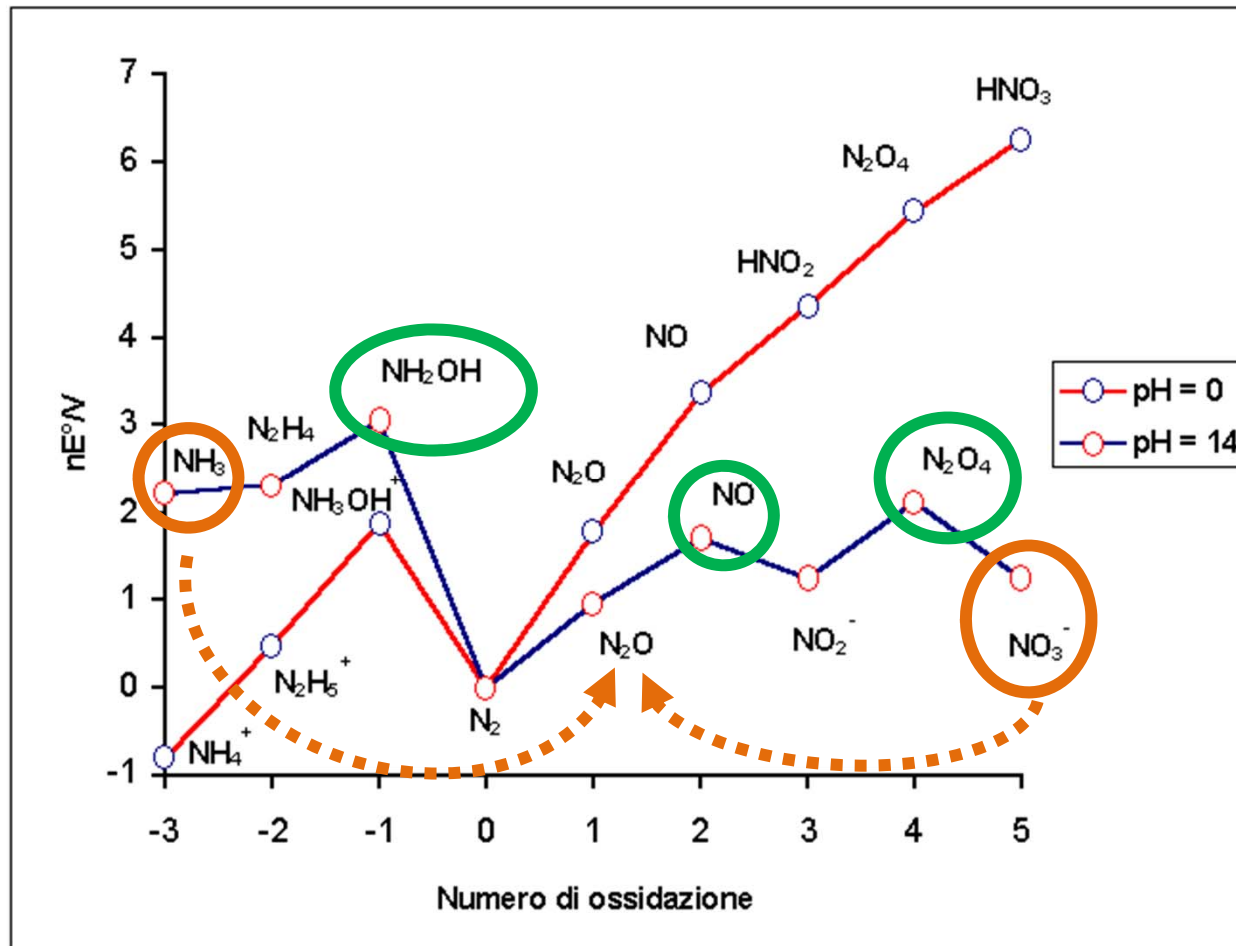
- *El elemento puro neutro con una  $\Delta G = 0$  ( $nE^\circ = 0$ ) también tiene un estado de oxidación igual a cero.*



# Bases de Electroquímica

➤ Diagramas de Frost (o Frost-Ebsworth):

## Conmutación vs. Dismutación

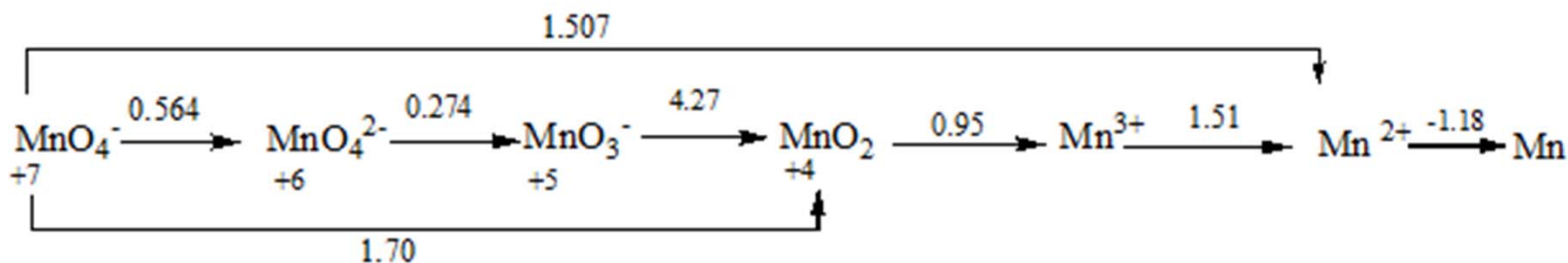


...Aunque el elemento mas estable es el  $N_{2(g)}$ , no está exactamente en el medio...

# Bases de Electroquímica

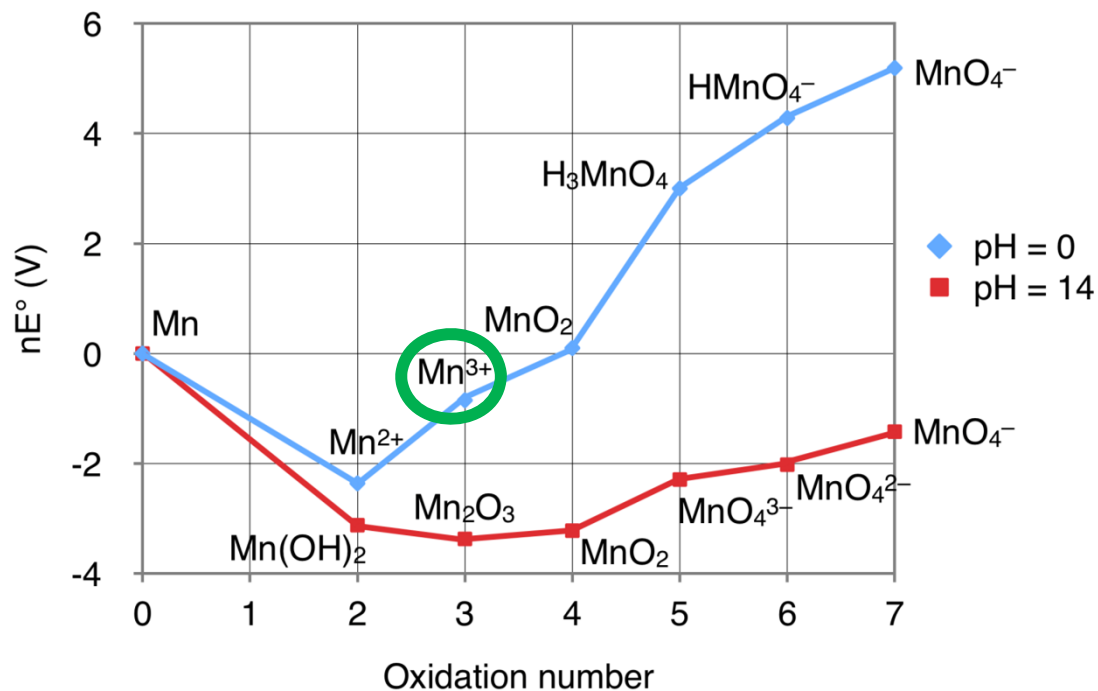
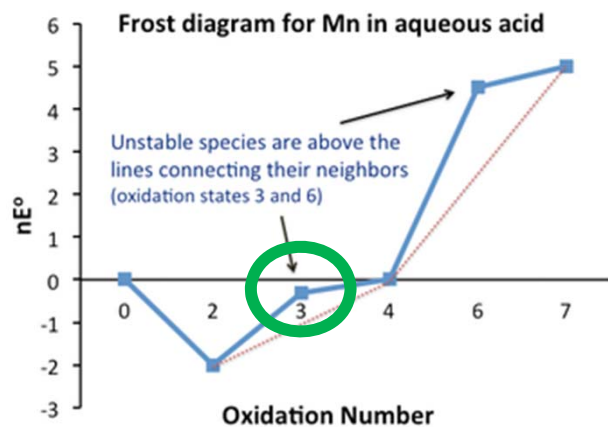
➤ Diagramas de Frost (o Frost-Ebsworth):

## Conmutación vs. Dismutación



Latimer diagram for a series of manganese species in acidic solution

Frost diagram for manganese

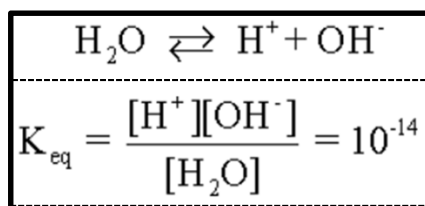
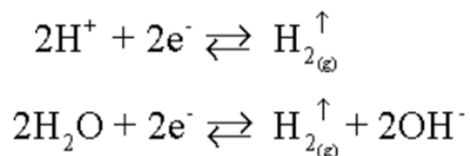


# Bases de Electroquímica

## ➤ Diagramas de Pourbaix:

- También son conocidos como diagramas de Eh-pH.
- El eje vertical se denomina Eh → potencial [volts] con respecto al SHE calculado a partir de la ecuación de Nernst.
- Indica el equilibrio estable de fases de un sistema electroquímico acuoso (H<sub>2</sub>O pura).
- Los límites de los iones predominantes son representados por líneas.

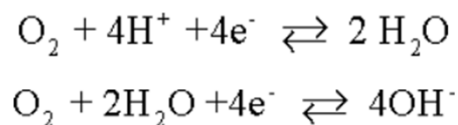
### Reducción del H<sub>2</sub>O



$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}$$

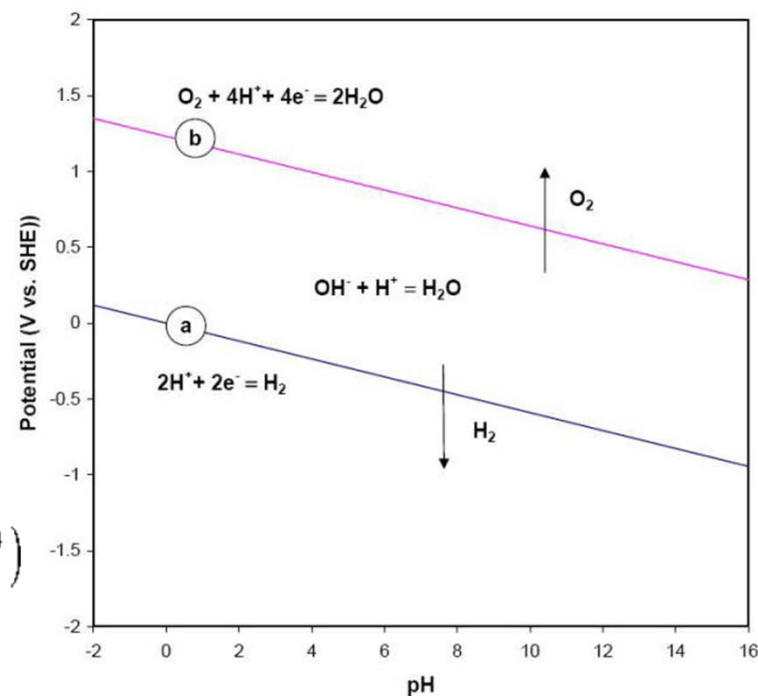
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} - 0.059 \text{ pH}$$

### Oxidación del H<sub>2</sub>O



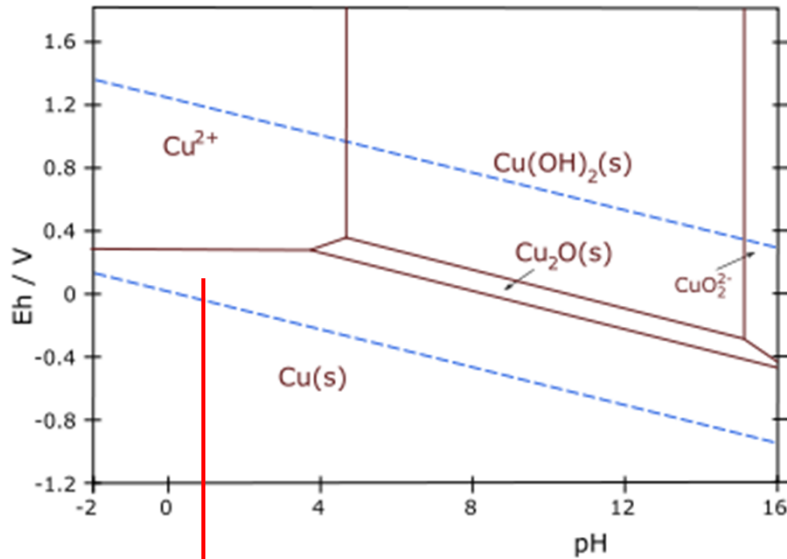
$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + \frac{RT}{nF} \ln (p_{\text{O}_2} \times [\text{H}^+]^4)$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - 0.059 \text{ pH}$$



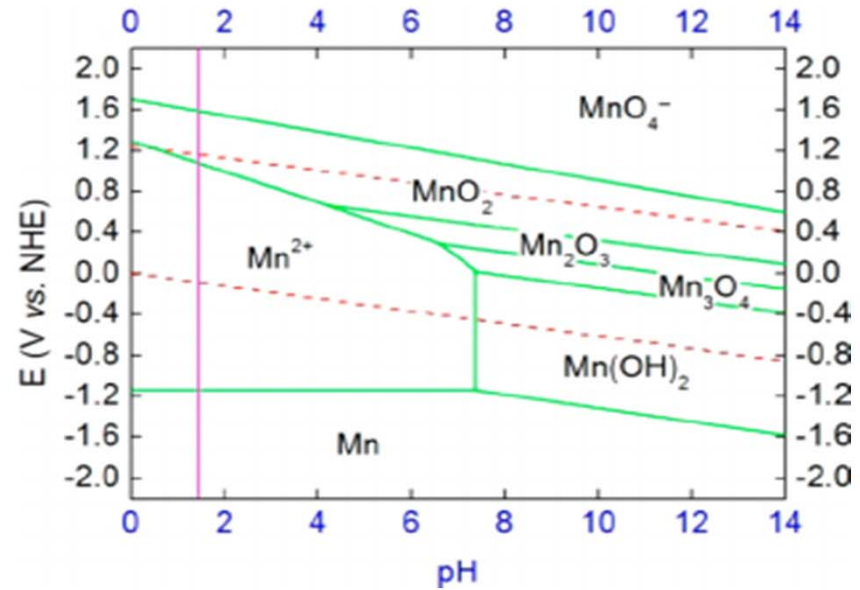
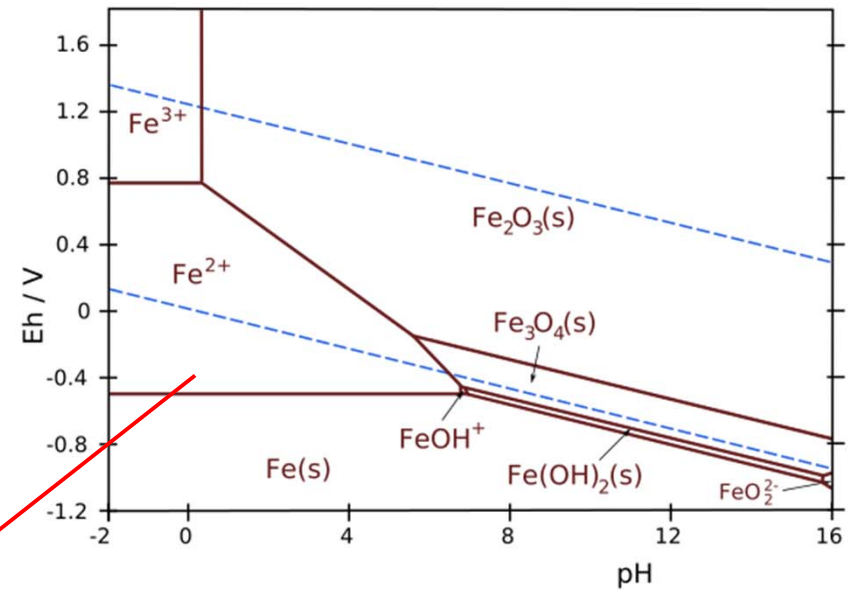
# Bases de Electroquímica

➤ Diagramas de Pourbaix: (metales “redox”)



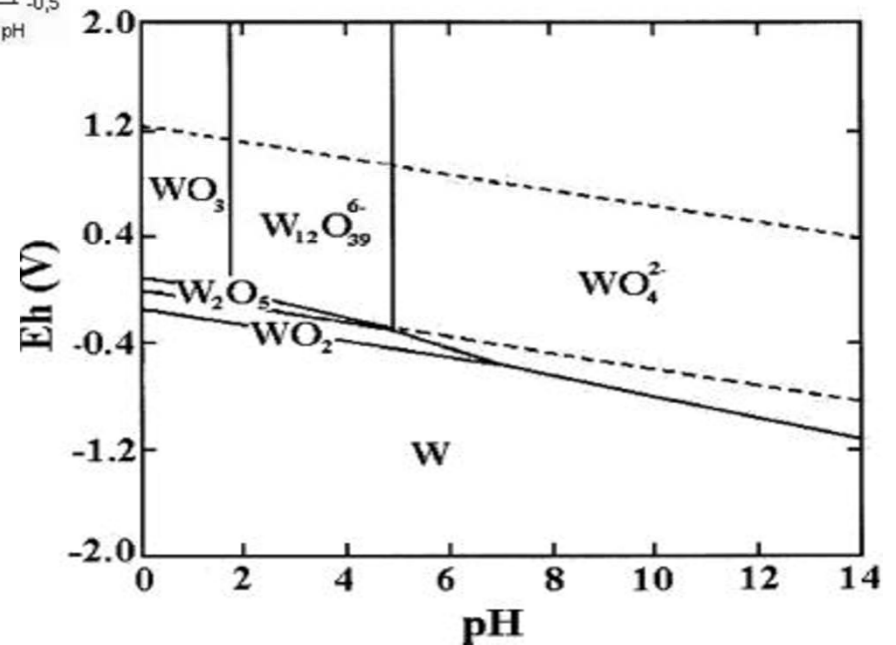
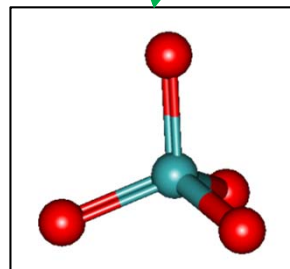
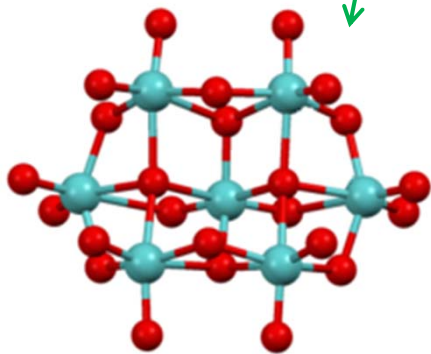
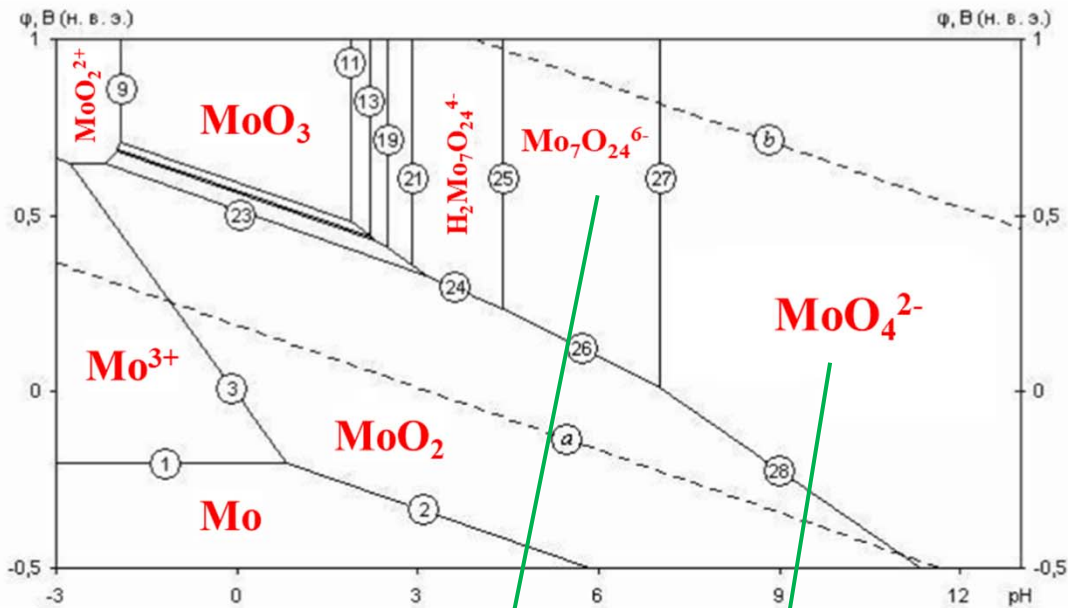
Estable?

Inestable?  
Corrosión?



# Bases de Electroquímica

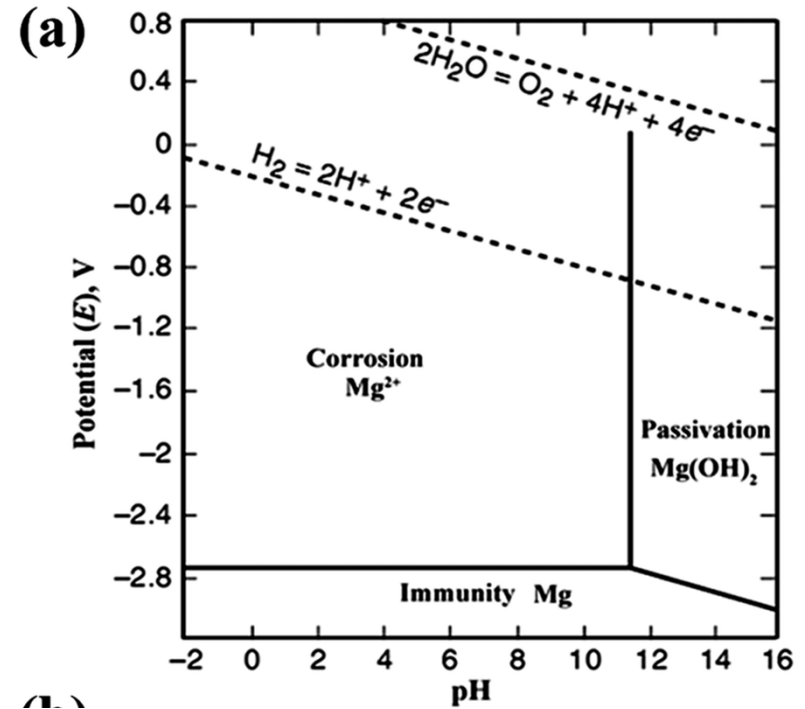
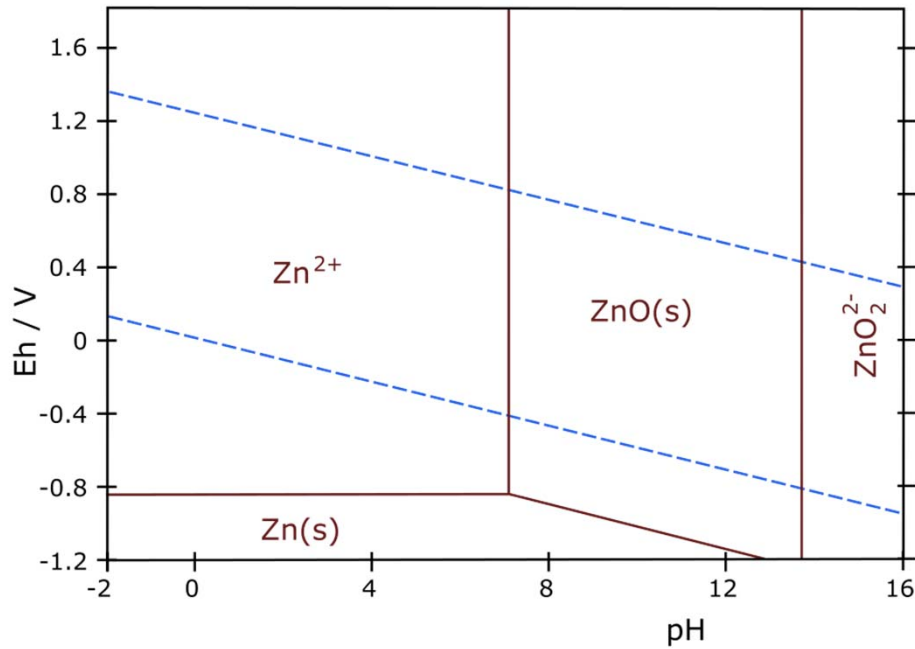
## ➤ Diagramas de Pourbaix: (metales “redox”)





# Bases de Electroquímica

➤ Diagramas de Pourbaix: (metales “no redox”)

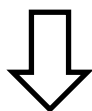


# Transferencia electrónica.

## Teoría de Marcus

→ Fundamento de la Teoría de Marcus (Premio Nobel en Química 1992)

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$$

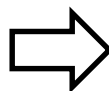
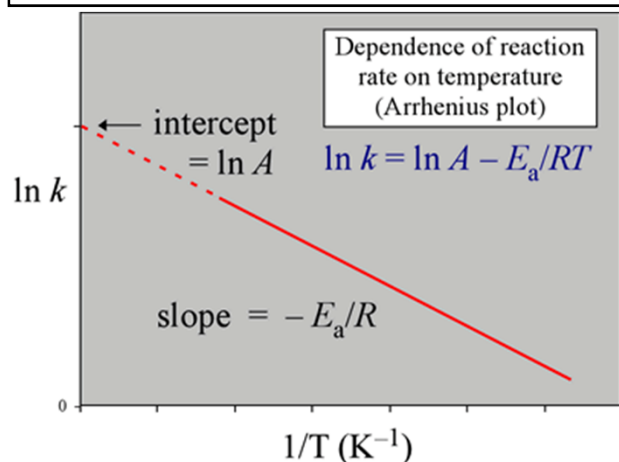


$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

### Ley de Arrhenius (1889)

→ Surge de observaciones empíricas e ignora toda consideración sobre el mecanismo (e.g. si están implicados uno o más estados intermedios en la conversión global de un reactivo en un producto)

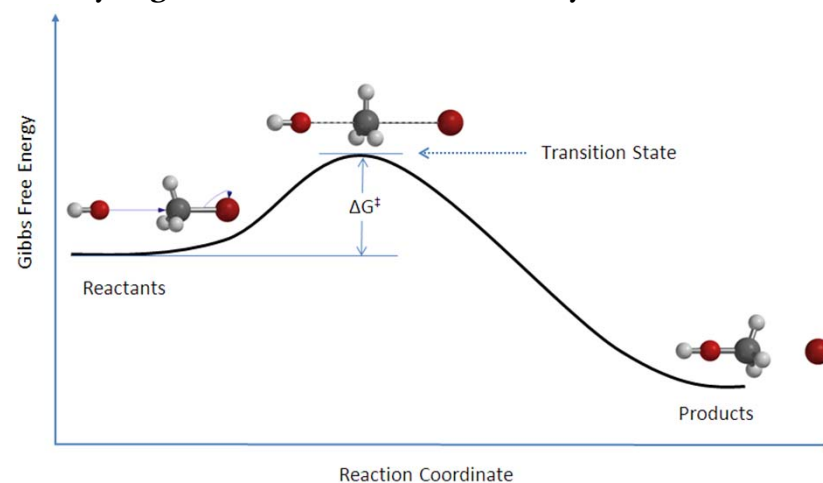
→ La ecuación fue propuesta por J. H. van 't Hoff en 1884, y en 1889 Svante Arrhenius la interpretó y dio una justificación física de la ecuación.



$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

### Teoría del Estado de Transición

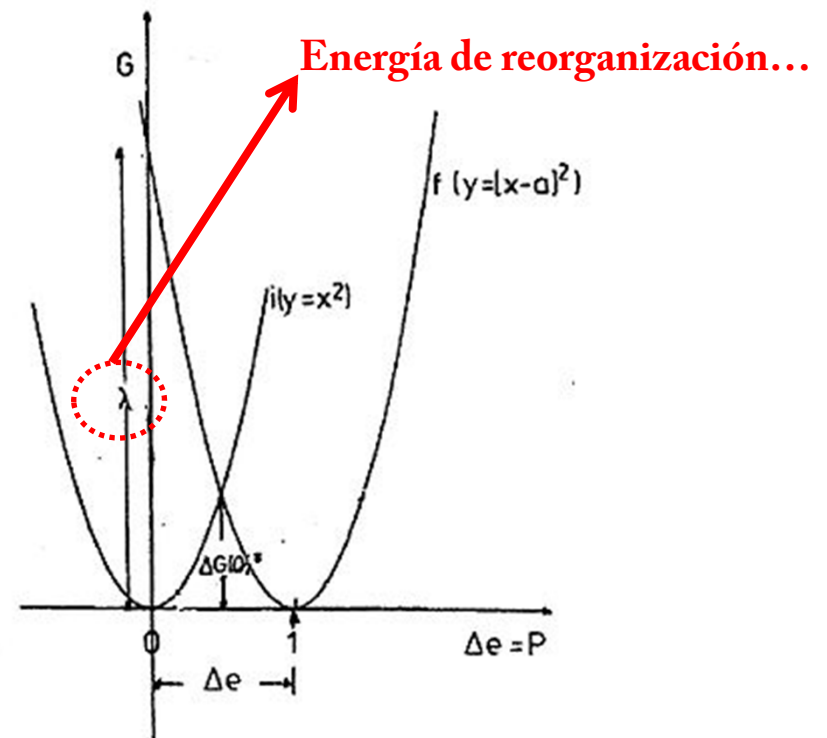
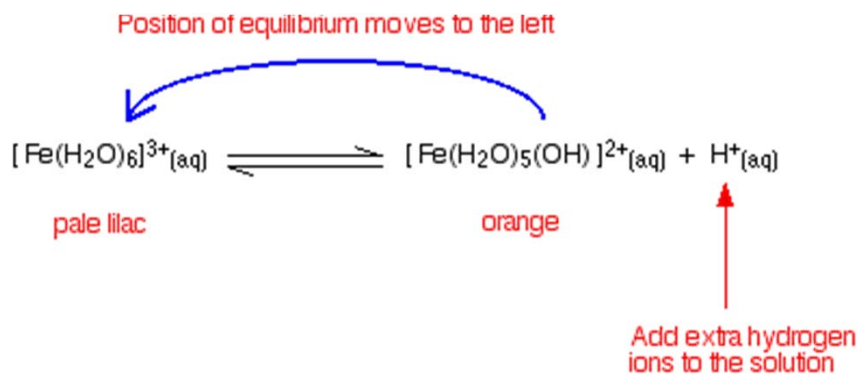
(1935: Eyring, Princeton U / Evans & Polanyi, Manchester U)



# Transferencia electrónica.

## Teoría de Marcus

- En reacciones redox de esfera exterior (como las que se dan en cadenas de transferencia electrónica en proteínas/oxidoreductasas) no se forman o se rompen enlaces. Sólo hay transferencia de electrones (ET).
- Ejemplo: el par redox Fe(II) / Fe(III).



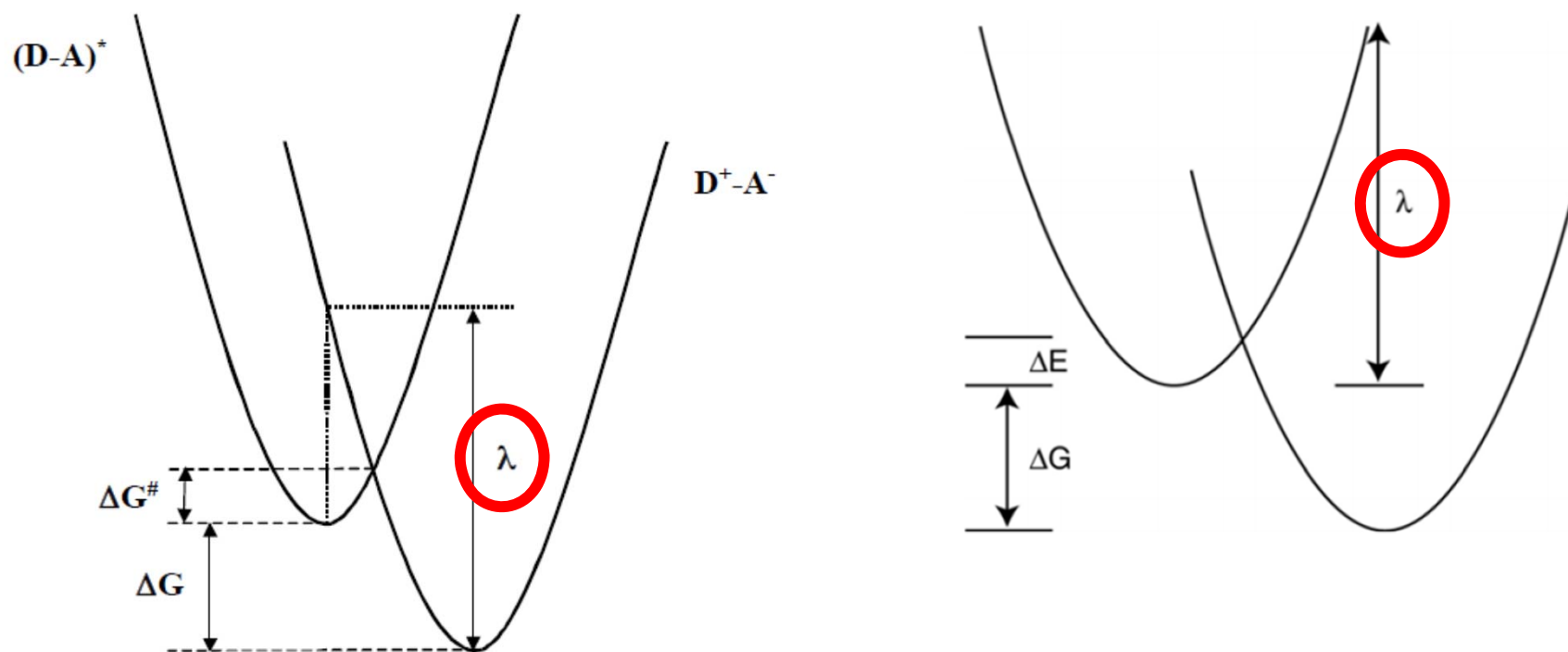
$$k_{act} = A \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} = \frac{\lambda}{4} \left[ 1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda} \right]^2$$

$\lambda = \lambda_0 + \lambda_i \rightarrow \lambda_0$ : solvacional /  $\lambda_i$ : vibracional

# Transferencia electrónica.

## Teoría de Marcus

→ Otros casos donde D y A son diferentes especies: "a favor del gradiente"



*Representation of the potential energy curves used in electron transfer theory. The barrier to charge separation ( $\Delta G^\ddagger$ ), the overall Gibbs free energy change ( $\Delta G$ ) and the total reorganization energy ( $\lambda$ ) are indicated (from Kaletas, B. K. Thesis 2004).*

# Transferencia electrónica.

## Teoría de Marcus

- Supongamos que la curva de  $U$  de los reactivos está descrita por una parábola...

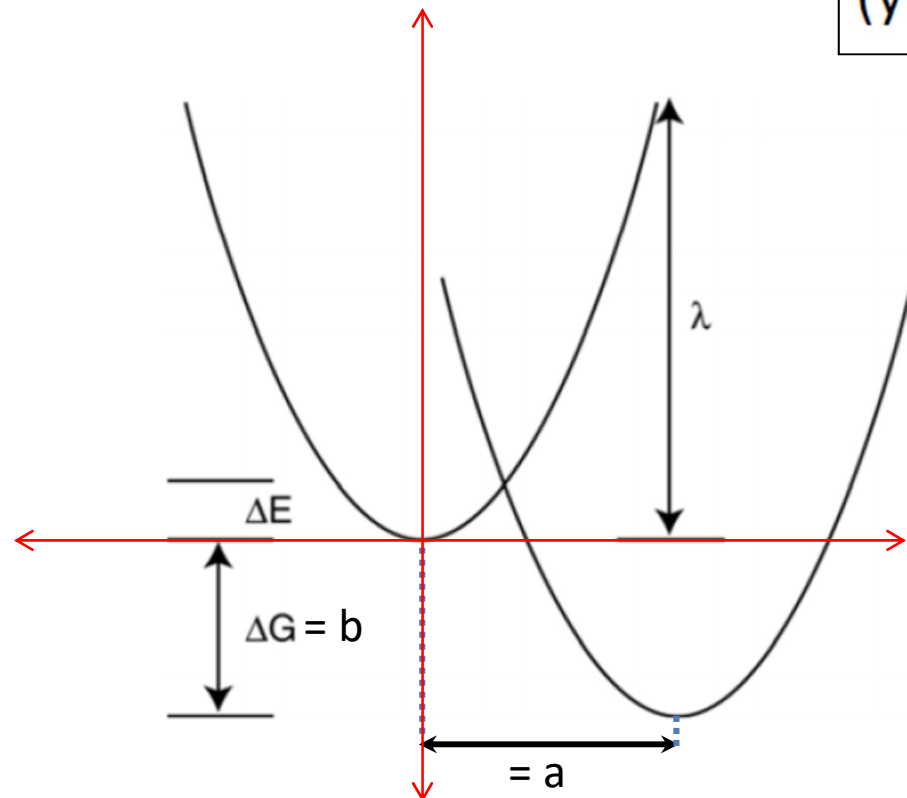
$$y = x^2$$

Y: energía del sistema.

X: coordenada de reacción (conjunto de distancias, ángulos, etc.)

- Ahora supongamos que la curva de  $U$  de los productos está descrita por otra parábola desplazada una cantidad  $b$  en Y, y  $a$  en X...

$$(y-b) = (x-a)^2$$



- Cuando  $X = a \rightarrow Y = a^2 = \lambda$

Energía de reorganización

- Para averiguar la  $\Delta E$  (o  $E_a$ ) tengo que averiguar donde ambas parábolas se intersectan...

# Transferencia electrónica.

Ecuación para reactivos:  $y = x^2$

Ecuación para productos:  $(y-b) = (x-a)^2 \rightarrow y = x^2 - 2ax - a^2 + b$

Igualando:  $x^2 = x^2 - 2ax - a^2 + b \rightarrow \cancel{x^2} = \cancel{x^2} - 2ax - a^2 + b \rightarrow 0 = -2ax - a^2 + b$

$\rightarrow 2ax = -a^2 + b$

$\rightarrow x = (b - a^2) / 2a \rightarrow$  Valor de X en el cual se cruzan ambas parábolas.

$\rightarrow$  Colocando este valor de X en la función de la parábola de los reactivos:

$y = x^2 \rightarrow y = [(b - a^2) / 2a]^2 = (b - a^2)^2 / 4a^2 = \Delta E$  (Ea o  $\Delta G^\ddagger$ )

...y usando la ecuación de Arrhenius (o la de de Eyring, Evans y Polanyi):

$$\Delta E = \frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda}$$

$$k = Ae^{\frac{-(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda RT}}$$

Que también puede ser escrita como:

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}}$$

Versión clásica de la ecuación de Marcus

$$k = ce^{-\beta r} e^{\frac{-(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda RT}}$$

# Transferencia electrónica.

$$k = A e^{\frac{-(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda RT}}$$

Que también puede ser escrita como:

$$k = c e^{-\beta r} e^{\frac{-(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda RT}}$$

...donde el factor exponencial:  $A = c e^{-\beta r}$

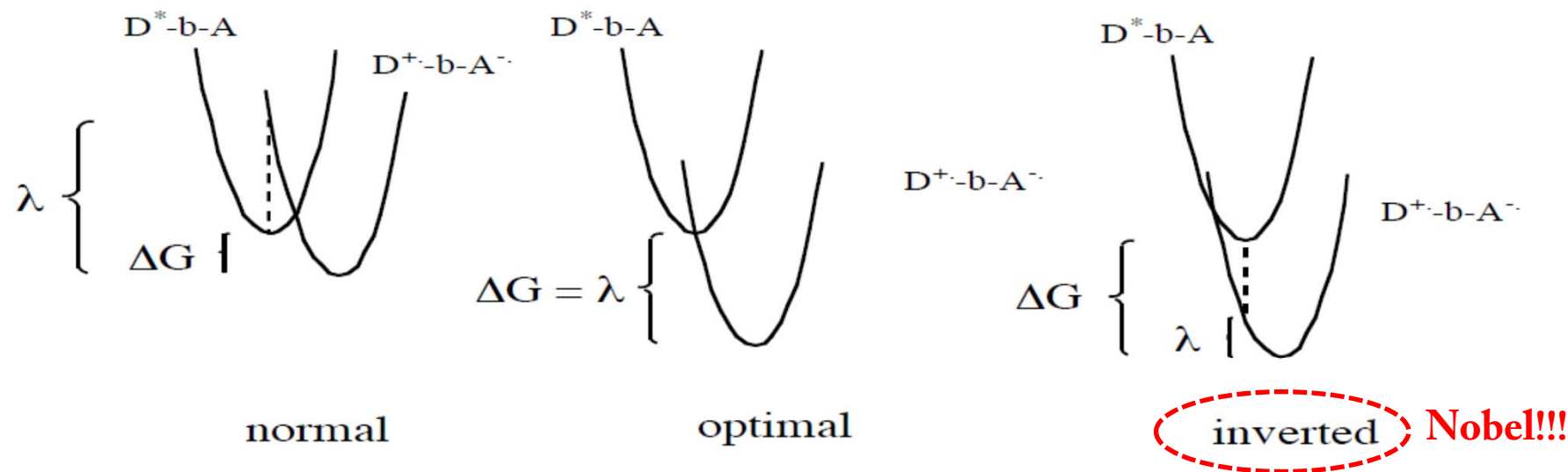
- Donde "c" es simplemente otra constante.
- $\beta$  es una constante que depende de lo que está entre el donante (D) y el aceptor (A) del electrón.
- r es la distancia entre D y A.

Básicamente, los electrones pasan a través de algunos materiales mucho más fácilmente que otras, y  $\beta$  refleja esto (en modelo clásico no hablamos de orbitales, por eso se habla de la facilidad que ofrece el camino para transferir el electrón).

# Transferencia electrónica.

## Teoría de Marcus

→ Otros casos donde D y A son diferentes especies: "a favor del gradiente"



**Fig. 6.** The different regions in the Marcus theory of electron transfer, together with the representations of the Gibbs free energy change, and the reorganization energy.





# TEMA 5: Fenómenos de transferencia electrónica en la fotosíntesis.

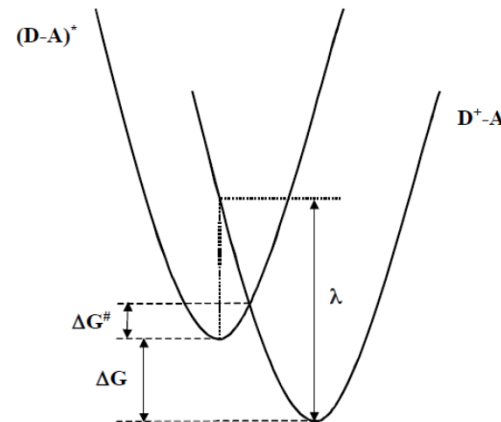
## Teoría de Marcus

→ Versión semi-cuántica de la ecuación de Marcus

$$k_{et} = \frac{4\pi^2}{h} T_{DA}^2 (FC)$$

$$FC = \frac{1}{(4\pi\lambda kT)^{1/2}} e^{-\frac{(-\Delta G^0 - \lambda)^2}{4\lambda kT}}$$

$$k_{cs} = \frac{2\pi^{3/2}}{h\sqrt{\lambda k_B T}} (V)^2 \exp\left[\frac{-(\Delta G + \lambda)^2 / 4\lambda}{k_B T}\right]$$



$k$ : constante de Boltzmann

$\lambda$ : energía de reorganización de Marcus

$T$ : temperatura absoluta

$\Delta G^0$ : energía libre standard de la reacción

# Teoría de Marcus

## ➤ Derivaciones de la Teoría de Marcus aplicada a Metaloproteínas:

### ❖ Ecuación de Dutton-Moser:

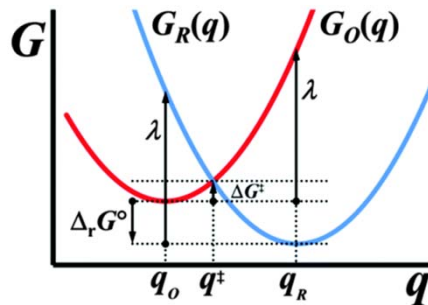
- ✓ Hace más de 60 años Michaelis abordó el problema de como la "evolución" diseñó las oxidoreductasas, señalando los centros redox deben estar cerca.
  - ✓ También reconoció que la transferencia de electrones entre grupos prostéticos redox se produce un electrón a la vez, a pesar de que la reacción redox de la mayoría de los sustratos biológicos implica el intercambio de pares de electrones.
  - ✓ Según Michaelis la tarea de las cadenas polipeptídicas sería establecer configuraciones geométricas apropiadas entre los diferentes grupos prostéticos y ayudar en la formación y estabilización de "radicales libres", los cuales serían formados tras la transferencia de un electrón (en un paso endergónico activado térmicamente). El segundo electrón transferido (ahora en un paso exergónico) completaría la reacción redox de dos electrones del sustrato biológico.
- 
- Años después, la publicación de decenas de estructuras cristalográficas permitió dilucidar que las cadenas polipeptídicas de las oxidoreductasas proporcionarían el medio natural (optimizado por selección natural) para realizar electron-tunneling, además de sintonizar finamente las energías libres favorables ( $\Delta G$ ).
  - Además, permitió estudiar el rol de las reacciones de transferencia electrónica endergónicas en las reacciones fisiológicas.

# Teoría de Marcus

## ➤ Derivaciones de la Teoría de Marcus aplicada a Metaloproteínas:

### ❖ Ecuación de Dutton-Moser:

Según la ecuación de Marcus, la velocidad de transferencia electrónica (electron-tunneling) puede ser vista como el producto de dos términos:



$$\lambda = G_R(q_0) - G_R(q_R) = G_O(q_R) - G_O(q_0)$$

$$\Delta_r G^0 = G_R(q_R) - G_O(q_0)$$

$$\Delta G^\ddagger = (\Delta_r G + \lambda)^2 / (4\lambda)$$

$$k_{ET} = C \times \underbrace{e^{-\beta r}}_{\text{Electrónico}} \times \underbrace{e^{\frac{-(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda RT}}}_{\text{Energético}}$$

- El término electrónico depende de la fuerza del acoplamiento de las funciones de onda del donador de electrones y del aceptor. Este término decae exponencialmente la velocidad del electrón-tunneling con la distancia ( $r$ ) a través de una barrera aislante ( $\beta$ ).
- El término energético de las energías:  $\lambda$  necesaria para organizar las coordenadas nucleares antes de la transferencia de electrones, y la fuerza motriz  $\Delta G$ , el cambio de energía libre que acarrea la transferencia de electrones.

# Teoría de Marcus

## ➤ Derivaciones de la Teoría de Marcus aplicada a Metaloproteínas:

### ❖ Ecuación de Dutton-Moser:

Dutton *et al.* determinaron que para:

- Centros redox unidos covalentemente en compuestos sintéticos  $\beta \sim 0.9 \text{ \AA}^{-1}$ .
- Centros redox en el vacío  $\beta \sim 2.8\text{-}3.5 \text{ \AA}^{-1}$ .
- **Centros redox en proteínas  $\beta \sim 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ .**

De esta forma simplificaron la ecuación de Marcus...

$$\ln(k_{ET}) = \ln(C) - \beta R - \frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda RT}$$

$$k_{ET} = C \times e^{-\beta r} \times e^{\frac{-(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda RT}}$$

$$\log(k_{ET}) = \log(C) - \frac{1.4R}{2.3} - \frac{(\Delta G + \lambda)^2}{2.3 \times 4 \times \lambda \times 8.314 \times 298}$$

$$\log(k_{ET}) = 15 - 0.6R - 3.1 \frac{(\Delta G + \lambda)^2}{\lambda}$$

...además establecieron que para la mayoría de los centros redox  $\lambda \sim 0.7 \text{ eV}$

$$\log(k_{ET}) = 15 - 0.6R - 3.1 \frac{(\Delta G + 0.7)^2}{0.7}$$

**Warning!**  
 $R \rightarrow [\text{\AA}]$   
 $\Delta G \rightarrow [\text{eV}]$

**Warning-2!**  
 Sólo válido  
 para reacciones  
 exergónicas  
 $\Delta G < 0$

# Teoría de Marcus

## ➤ Derivaciones de la Teoría de Marcus aplicada a Metaloproteínas:

### ❖ Ecuación de Dutton-Moser (*para reacciones endergónicas*):

- Las metaloproteínas/metaloenzimas frecuentemente tienen que realizar transferencia de electrones en una dirección específica.
- La transferencia electrónica hasta un sustrato biológico comúnmente implica varios pasos de *electron-tunneling* entre cofactores redox separados por  $\sim 14 \text{ \AA}$  en promedio.
- Aunque muchos de estos pasos son exergónicos ( $\Delta G < 0$ ), es frecuente encontrar pasos endergónicos ( $\Delta G > 0$ ).
- Dutton et al. establecieron la siguiente ecuación para determinar la  $k_{ET}$  en pasos endergónicos:

$$\log(k_{ET}) = 15 - 0.6R - 3.1 \frac{(\Delta G + \lambda)^2}{\lambda} + \frac{\Delta G}{0.06}$$

## Forma general de la ecuacion de Dutton-Moser

$$\log(k_{ET}^{exer}) = 13 - (1.2 - 0.8\rho)(R - 3.6) - 3.1 \frac{(\Delta G + \lambda)^2}{\lambda}$$

$$\log(k_{ET}^{ender}) = 13 - (1.2 - 0.8\rho)(R - 3.6) - 3.1 \frac{(\Delta G + \lambda)^2}{\lambda} + \frac{\Delta G}{0.06}$$

$$\beta = \rho \cdot 0.9 \text{ \AA}^{-1} + (1 - \rho) \cdot 2.8 \text{ \AA}^{-1}$$

Packing density

# Complejo II: *succinato:UQ oxidoreductasa*

