

Tema 4

Energía libre y equilibrios químicos

TEMA 4

ENERGÍA LIBRE Y EQUILIBRIOS QUÍMICOS

- ✓ 1. ASPECTOS BÁSICOS DEL EQUILIBRIO QUÍMICO
- ✓ 2. CONDICIÓN GENERAL DE EQUILIBRIO QUÍMICO
- ✓ 3. EQUILIBRIO QUÍMICO EN SISTEMAS GASEOSOS IDEALES
- ✓ 4. EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS
- ✓ 5. ACTIVIDAD Y POTENCIAL QUÍMICO
- ✓ 6. ENERGÍA LIBRE ESTÁNDAR Y CONSTANTE DE EQUILIBRIO
- ✓ 7. VARIACIONES DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO CON LA TEMPERATURA
- ✓ 8. APLICACIONES BIOLÓGICAS

1

ASPECTOS BÁSICOS DEL EQUILIBRIO QUÍMICO.

Estado de equilibrio: estado en que la composición del sistema permanece fija.

Perspectiva cualitativa.

- Equilibrio dinámico.
- Los sistemas evolucionan espontáneamente hacia un estado de equilibrio.
- Las propiedades del estado de equilibrio son las mismas, independientemente de la dirección desde la que se alcanza.

Perspectiva cuantitativa.

Ley de acción de masas



$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \text{constante}$$

Concentración de los reactantes



**EFFECTO SOBRE
LA OCURRENCIA O
NO DE UNA REACCION**

Por ejemplo:

El transporte de O_2 por la hemoglobina depende de la presión del primero, si es alta o baja

ECUACIONES QUE RELACIONAN LA ENERGIA LIBRE
Y LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO



DESCRIPCIONES CUANTITATIVAS DEL
Principio de Le Châtelier

“Si un sistema químico que está en equilibrio se somete a una perturbación que cambie cualquiera de las variables que determina el estado de equilibrio, el sistema evolucionará para contrarrestar el efecto de la perturbación”.



Henri Louis Le Châtelier
(1850-1936)

Concentraciones del producto y reactivo controlan la fuerza impulsora de la reacción

FUERZA IMPULSORA=*Energía libre negativa a T y P ctes.*

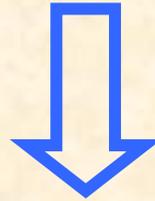
Agregando reactivo ↓ Energía Libre de la reacción

Agregando productos ↑ Energía Libre de la reacción

La condición de equilibrio termodinámico en un sistema cerrado a temperatura constante viene definida en términos de la variación de la función de **Gibbs (G)** o de **Helmholtz (F)** según que en el sistema se mantenga constante la presión o el volumen, respectivamente.

La condición de **presión constante** es mucho más frecuente en los sistemas reales (**a P atmosférica**), por lo que vamos a recordar el significado de G y el concepto de potencial químico desarrollado a partir de esta función

Sistema en condiciones isóbaras e isotermas



Sistema cerrado

El criterio para la ocurrencia de cambios espontáneos o de situación de equilibrio puede establecerse en términos de **G**

Si el sistema está en contacto con el ambiente o entorno, el tratamiento puede hacerse en los mismos términos, ampliando los límites del sistema a un entorno adecuado

Para un sistema cerrado, la **energía libre de Gibbs** se define por:

$$G = H - TS = E + PV - TS$$

Donde H es entalpía, S la entropía, E la energía interna, T la temperatura absoluta, P la presión y V el volumen

La energía libre de Gibbs es la función de estado termodinámica fundamental que gobierna procesos que se realizan a **temperatura** y a **presión** constantes

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

$\Delta G < 0 \rightarrow$ proceso espontáneo

$\Delta G > 0 \rightarrow$ proceso no espontáneo

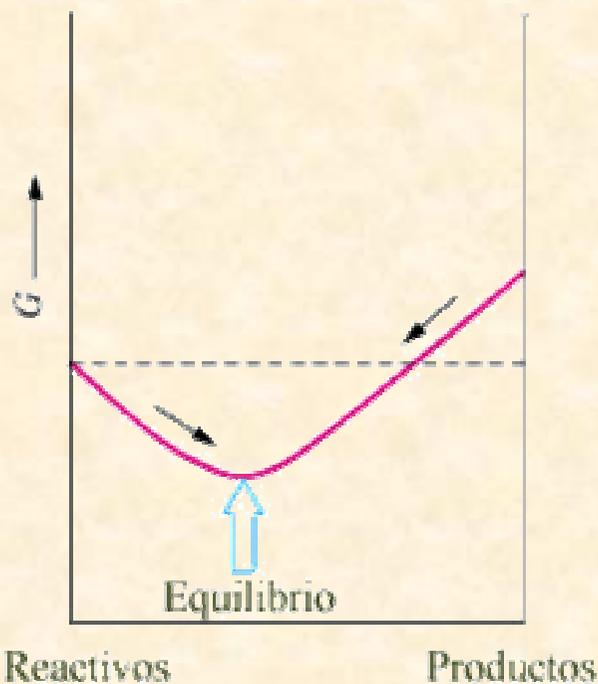
Si $\Delta G = 0$ los procesos directos e inversos tienen la misma tendencia a producirse \rightarrow el **sistema está en equilibrio**

2

CONDICIÓN GENERAL DEL EQUILIBRIO QUÍMICO.

A P y T constantes, el sentido del cambio espontáneo es el sentido de la **disminución de G**.

Proceso espontáneo: $\Delta G < 0$



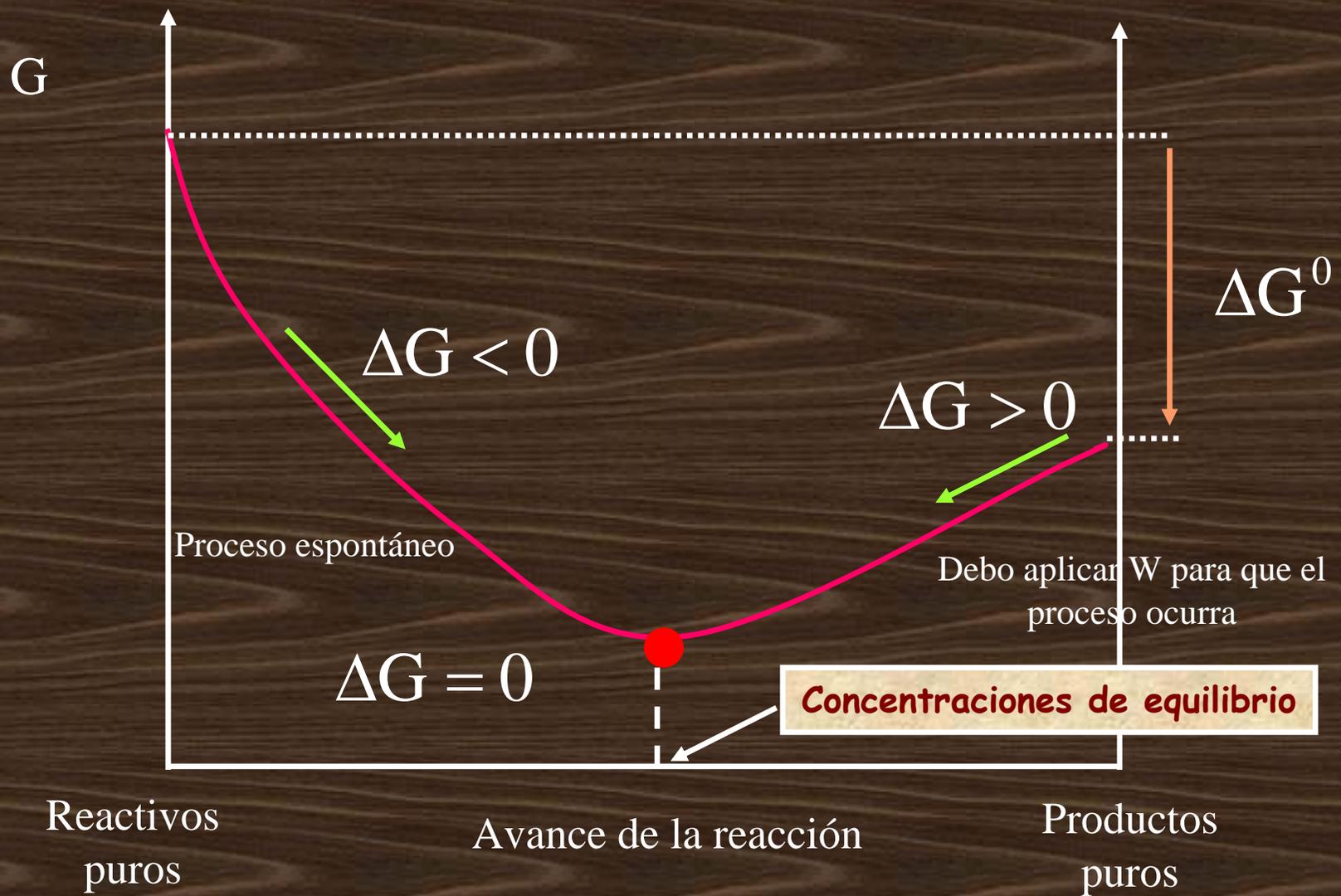
$$\Delta G = \sum_{\text{prod}} G(\text{prod}) - \sum_{\text{reac}} G(\text{reac})$$

Inicio: $\Delta G < 0$

$$\sum_{\text{prod}} G(\text{prod}) < \sum_{\text{reac}} G(\text{reac})$$

Equilibrio: $\Delta G = 0$

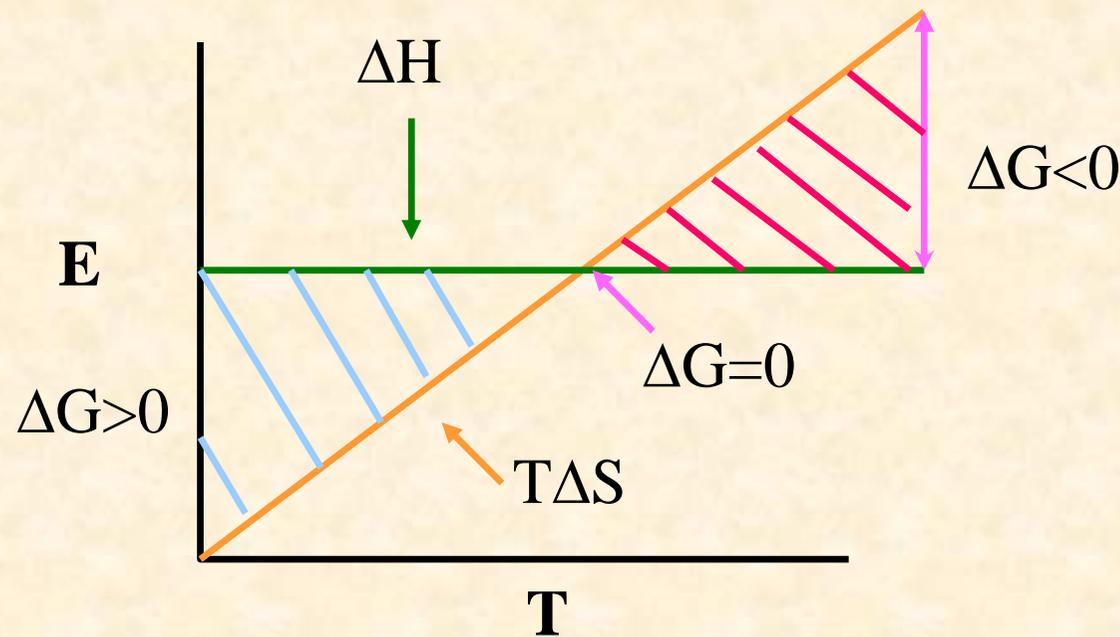
$$\sum_{\text{prod}} G(\text{prod}) = \sum_{\text{reac}} G(\text{reac})$$



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

Table 18.3 Factors Affecting the Sign of ΔG in the Relationship $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ΔH	ΔS	ΔG	Example
+	+	Reaction proceeds spontaneously at high temperatures. At low temperatures, reaction is spontaneous in the reverse direction.	$\text{H}_2(g) + \text{I}_2(g) \longrightarrow 2\text{HI}(g)$
+	-	ΔG is always positive. Reaction is spontaneous in the reverse direction at all temperatures.	$3\text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{O}_3(g)$
-	+	ΔG is always negative. Reaction proceeds spontaneously at all temperatures.	$2\text{H}_2\text{O}_2(l) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{O}_2(g)$
-	-	Reaction proceeds spontaneously at low temperatures. At high temperatures, the reverse reaction becomes spontaneous.	$\text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(s)$



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

Nota: En esta figura ΔH y ΔS son siempre positivas y prácticamente independientes de T

Si $\Delta H < T \Delta S \rightarrow \Delta G < 0 \rightarrow$ proceso espontáneo (zona roja)

Si $\Delta H > T \Delta S \rightarrow \Delta G > 0 \rightarrow$ proceso no espontáneo (zona azul)

Equilibrio $\Delta G = 0 \rightarrow$ Se alcanza a la temperatura en la que se cortan ambas rectas

3

EQUILIBRIO QUÍMICO EN SISTEMAS GASEOSOS IDEALES.

EQUILIBRIO HOMOGÉNEO

$$\Delta G = \sum_{\text{prod}} G(\text{prod}) - \sum_{\text{reac}} G(\text{reac}) = c\bar{G}_C + d\bar{G}_D - a\bar{G}_A - b\bar{G}_B$$

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

cociente de reacción

$$Q_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Si son mezclas de gases ideales:

(concentraciones en moles/litro)

$$Q_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

(presiones parciales en atm)

EQUILIBRIO QUÍMICO Y CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Una reacción química está en equilibrio cuando la energía libre alcanza un mínimo

Para concentraciones que no son las del equilibrio:

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

En el equilibrio:

$$\Delta G = 0$$

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

$$K = Q_{eq}$$

$$K = e^{-\Delta G^\circ / RT}$$

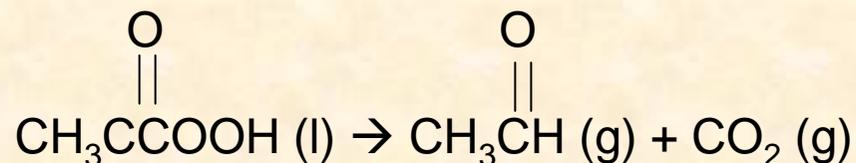
$$K = 10^{-\Delta G^\circ / 2.303RT}$$

$$K = e^{\Delta S^\circ / R} e^{-\Delta H^\circ / RT}$$

$$K = 10^{\Delta S^\circ / 2.303R} 10^{-\Delta H^\circ / 2.303RT}$$

Calcular la constante de equilibrio a 25°C para la decarboxilación del ácido pirúvico líquido para formar acetaldehído y CO₂

La reacción es:



$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_f (\text{acetaldehído}) + \Delta G^\circ_f (\text{CO}_2) - \Delta G^\circ_f (\text{pirúvico})$$

$$\text{De tablas:} \quad = -31.86 + (-94.26) - (-110.75) = -15.37 \text{ kcal/mol}$$

$$K = 10^{-\Delta G^\circ / 2.303RT}$$

El factor 2.303RT = 1365 cal/mol a 25 °C

$$K = 10^{-\Delta G^\circ / 1365} = 10^{15.37 / 1.365}$$

$$= 10^{11.25}$$

$$= 1.79 \times 10^{11}$$

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

Table 18.4 Relation between ΔG° and K as Predicted by the Equation $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$

K	$\ln K$	ΔG°	Comments
> 1	Positive	Negative	Products are favored over reactants at equilibrium.
$= 1$	0	0	Products and reactants are equally favored at equilibrium.
< 1	Negative	Positive	Reactants are favored over products at equilibrium.

Expresiones de las constantes de equilibrio



En un sistema en equilibrio los dos procesos opuestos tienen velocidades de reacción iguales.

$$\left. \begin{array}{l} v_d = k_d [A][B] \\ v_i = k_i [C][D] \end{array} \right\} \frac{k_d}{k_i} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = k_{eq}$$



El equilibrio químico es un proceso dinámico



Constante de equilibrio en reacciones en disolución

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

concentraciones en el equilibrio

Constante de equilibrio en reacciones gaseosas

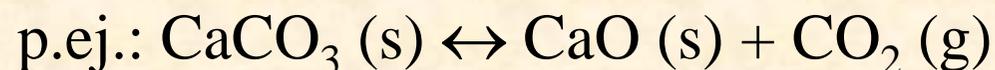
$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

Presiones parciales en el equilibrio

4

EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS.

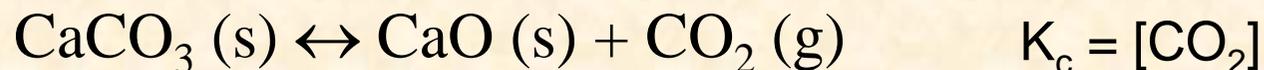
Aquéllos en los que las sustancias están en fases distintas



La situación de equilibrio no se ve afectada por la cantidad de sólido o líquido, siempre y cuando estas sustancias estén presentes.



La constante de equilibrio es independiente de las cantidades de sólidos y líquidos en el equilibrio.



5

ACTIVIDAD Y POTENCIAL QUÍMICO



$$Q = \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

$$K = \frac{(a_C^{eq})^c (a_D^{eq})^d}{(a_A^{eq})^a (a_B^{eq})^b}$$

Actividades de cada componente

Actividades de cada componente **en el equilibrio**

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + RT \ln a_i \quad i = A, B, C \text{ y } D$$

\bar{G}_i { Energía libre *por mol* de i en la mezcla de moléculas A, B, C, D.
Energía libre molar parcial

\bar{G}_i^0 { Energía libre *estándar por mol* de i

a_i { Actividad de i en la mezcla (sin unidades).
Las actividades se definen con respecto a un *estado estándar*

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + RT \ln a_i$$

$$\bar{G}_i$$

Depende de T y de las concentraciones de A, B, C y D

$$\bar{G}_i^0$$

Depende de T

- Las energías libres molares también reciben el nombre de potenciales químicos μ

$$\mu_i = \bar{G}_i$$

El sentido físico del potencial químico es la variación de energía libre del sistema correspondiente a un cambio infinitesimal en el número de moles del constituyente i cuando la presión, temperatura y cantidad de moles de los otros constituyentes se mantienen constantes

Un sistema está en **equilibrio material** cuando el potencial químico de cada componente es constante en todos los puntos del sistema

- La igualdad de potenciales químicos para los diferentes componentes en la fase líquida (o sólida) y la fase vapor permite establecer relaciones matemáticas para la actividad termodinámica de cada componente (a_i) en términos de magnitudes medibles de la fase vapor
- La actividad de un componente es proporcional a su potencial químico a temperatura y presión constantes por lo que constituye una medida del mismo para cada componente en el sistema

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

- Las actividades están siempre referidas a un estado estándar.

$\mu_i - \mu_i^0$ Se puede medir (diferencia de energía libre *entre dos estados*)

Pero para obtener μ_i y a_i es necesario definir *previamente* el estado estándar

Definición arbitraria

$$\ln a_i = \frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT}$$



La actividad de una sustancia en su estado estándar es igual a la unidad

■ GASES IDEALES

El estado estándar para un gas ideal es el gas con una presión parcial de 1atm

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P_i^0}$$



$$a_i = \frac{P_i}{1\text{atm}}$$

Presión parcial del gas ideal (atm)

■ GASES REALES

En el caso de gases reales, el término presión (P_i) se puede reemplazar por la **fugacidad** (f_i). Esta magnitud es una “**presión efectiva**” o presión que tendría el gas con ese valor del potencial químico si fuese ideal. Por tanto f_i tiene en cuenta cualquier no idealidad del vapor.

$$f_i = \gamma_i P_i$$

El estado estándar para un gas real es el gas con una fugacidad de 1atm

Para gases reales puede escribirse la ecuación en términos de fugacidad como

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0}$$



$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0}$$

f se aproxima a P cuando la presión se aproxima a cero. Esto se debe a que el comportamiento de los gases reales a bajas presiones se aproxima al de los gases ideales

■ LÍQUIDOS O SÓLIDOS PUROS

El estado estándar para un sólido o un líquido es la sustancia pura (sólido o líquido) a 1 atm de presión

$$a_i = 1$$

Se considera la actividad igual a 1 para todas las presiones (despreciamos la variación de energía libre con la presión)

■ DISOLUCIONES

Disolución: Mezcla homogénea de dos o más sustancias (ej. disoluciones sólidas, líquidas, mezclas de componentes que pueden encontrarse en una célula..)

La actividad de cada sustancia dependerá de su concentración y de la concentración del resto de los componentes de la mezcla.

$$a_i = \gamma_i c_i$$

Concentración

Coeficiente de actividad

Actividad de un electrolito:

$$a_{\text{NaCl}} = a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$

$$a_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = a_{\text{Na}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

➔ ESTADO ESTÁNDAR DE DISOLVENTE ◀

El estado estándar de disolvente para un componente de la mezcla siempre es el componente puro a la presión y temperatura de la disolución

$$a_i = \gamma_i X_i$$

Fracción molar de i
Coeficiente de actividad referido a la fracción molar

En el estado estándar $\lim_{X_i \rightarrow 1} a_i = X_i$ $\lim_{X_i \rightarrow 1} \gamma = 1$

En disolución acuosa: $X_{H_2O} \approx 1 \rightarrow a_{H_2O} \approx 1$

➔ ESTADO ESTÁNDAR DE SOLUTO ◀

El estado estándar de soluto para un componente de la mezcla se define generalmente como el del estado hipotético en que el soluto se encuentra puro pero con las mismas interacciones moleculares que tendría a dilución infinita

$$a_i = \gamma_i c_i$$

Molaridad de i en mol/litro
Coeficiente de actividad referido a la molaridad

En el estado estándar $\lim_{c_i \rightarrow 0} a_i = c_i$

$\lim_{c_i \rightarrow 0} \gamma = 1$

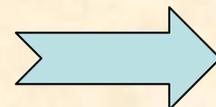
➔ ESTADO ESTÁNDAR BIOQUÍMICO ◀

$$a_{H^+} = 1 \quad \text{Para pH} = 7$$

6

ENERGÍA LIBRE ESTÁNDAR Y CONSTANTE DE EQUILIBRIO

La forma más fácil de medir
la energía libre de las reacciones



**CONSTANTE DE
EQUILIBRIO**

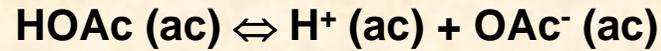
$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

La determinación experimental de la constante de equilibrio permite calcular el cambio de la *energía libre estándar* para las reacciones, con todos los productos y reactantes en el estado estándar

El cambio de energía libre a las concentraciones arbitrarias definidas por **Q** está dado por:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

Ejemplo: disociación del ácido acético, HOAc, en iones H⁺ e iones acetato OAc⁻ en solución acuosa



La constante de equilibrio es:
$$K = \frac{(a_{\text{H}^+})(a_{\text{OAc}^-})}{(a_{\text{HOAc}})}$$

Tomando la escala de molaridad para todas las especies, $a = \gamma c$:

$$K = \frac{(c_{\text{H}^+})(c_{\text{OAc}^-})}{(c_{\text{HOAc}})} \frac{\gamma^+ \gamma^-}{\gamma^{\text{HOAc}}} = K_c \frac{\gamma^+ \gamma^-}{\gamma^{\text{HOAc}}}$$

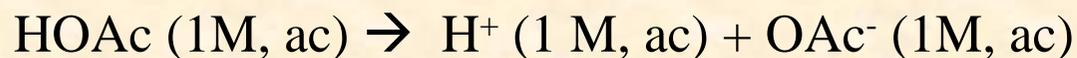
Los coeficientes de actividad γ dependen de la concentración

Para el caso de un electrolito 1-1 $\implies \gamma_{\pm} = (\gamma^+ \gamma^-)^{1/2}$

De la constante de equilibrio termodinámica se puede calcular la energía libre estándar, ΔG° . Éste es el cambio de energía libre para un mol de HOAc a 1 M en agua (pero con las propiedades de una solución muy diluida) que disocia en H⁺ y OAc⁻

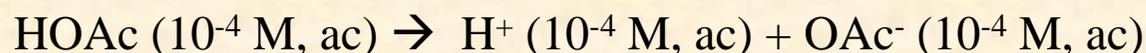
De la constante de equilibrio termodinámica se puede calcular la energía libre estándar, ΔG° . Éste es el cambio de energía libre para un mol de HOAc a 1 M en agua (pero con las propiedades de una solución muy diluida) que disocia en H^+ y OAc^-

$$\Delta G^\circ$$



$$\Delta G^\circ = G^\circ (H^+, a = 1, ac) + G^\circ (OAc^-, a=1, aq) - G^\circ (HOAc, a= 1, ac)$$

Para la disociación de 1 mol de HOAc a 10^{-4} M de concentración en agua, el cambio de energía libre es:



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(10^{-4})(10^{-4})}{(10^{-4})}$$

A 25 °C :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + (2.303)(1.99)(298) \log (10^{-4})$$

$$= \Delta G^\circ - 4(1365) \text{ cal}$$

7

VARIACIÓN DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO CON LA TEMPERATURA.

¿Cómo podemos modificar la situación de equilibrio?

Cambiando la constante de equilibrio

Cambiando la temperatura



$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p^\circ$$

$$\ln K_p^\circ = -\frac{1}{R} \frac{\Delta G^\circ}{T}$$

$$\frac{d \ln K_p^\circ}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{\frac{d\Delta G^\circ}{dT} T - \Delta G^\circ}{T^2}$$

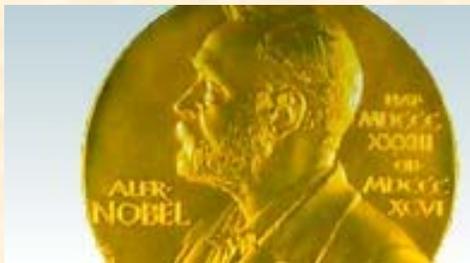
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\frac{d\Delta G^\circ}{dT} = -\Delta S^\circ$$

$$\frac{d \ln K_p^\circ}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{-T\Delta S^\circ - \Delta G^\circ}{T^2} = \frac{\Delta G^\circ + T\Delta S^\circ}{RT^2}$$

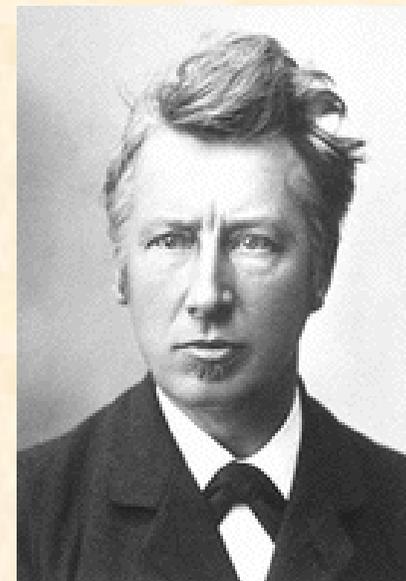
$$\frac{d \ln K_p^\circ}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

Ecuación de van't Hoff



1901 Primer premio Nobel de Química

“En reconocimiento a los extraordinarios servicios que ha prestado con el descubrimiento de las leyes de la dinámica química y la presión osmótica en disoluciones”.



Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911)

$$\frac{d \ln K_p^{\circ}}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} \quad \int_{K_p^{\circ}(T_1)}^{K_p^{\circ}(T_2)} d \ln K_p^{\circ} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} dT$$

**Ecuación integrada
de van't Hoff**

$$\ln \frac{K_p^{\circ}(T_2)}{K_p^{\circ}(T_1)} = \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Si
 $\Delta H^{\circ} = \text{cte}$

Consecuencias:

Tomemos $T_2 > T_1$

$$\ln \frac{K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

a) Si $\Delta H^\circ > 0$ (endotérmica)

$$\frac{\Delta H^\circ}{R} > 0$$

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$$

$$\ln \frac{K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} > 0 \quad ; \quad K_p^\circ(T_2) > K_p^\circ(T_1)$$

$$T \uparrow \quad K_p^\circ \uparrow$$

Al aumentar T se favorece la formación de productos.
Se desplaza hacia la derecha.

Consecuencias:

Tomemos $T_2 > T_1$

$$\ln \frac{K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

b) Si $\Delta H^\circ < 0$ (exotérmica)

$$\frac{\Delta H^\circ}{R} < 0$$

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$$

$$\ln \frac{K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} < 0 \quad ; \quad K_p^\circ(T_2) < K_p^\circ(T_1)$$

$$T \uparrow \quad K_p^\circ \downarrow$$

Al aumentar T se favorece la formación de reactivos.
Se desplaza hacia la izquierda.

Consecuencias:

Tomemos $T_2 > T_1$

$$\ln \frac{K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

c) Si $\Delta H^\circ = 0$

$$\ln \frac{K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} = 0 \quad ; \quad K_p^\circ(T_2) = K_p^\circ(T_1)$$

La constante de equilibrio no cambia con T

La constante de equilibrio para la ionización de 4-aminopiridina es 1.35×10^{-10} a 0°C y 3.33×10^{-9} a 50°C . Calcule ΔG° a 25°C y 50°C , así como ΔH° y ΔS°

8

APLICACIONES A LA BIOQUÍMICA

Constantes de equilibrio
Energía libre



BIOQUÍMICA
BIOLOGÍA

PROBLEMA 1: ¿Cuál es el pH del agua pura a 37 °C?

Datos: $\Delta H^\circ=55,84\text{kJ}$; Constante de ionización del agua 10^{-14} a 25°C

Solución: pH = 6.81

PROBLEMA 2: Calcule la concentración de cada especie en una solución 0.10 M de histidina a pH 7

Datos: $K_1=1.51 \cdot 10^{-2}$, $K_2=1 \cdot 10^{-6}$ y $K_3=6.92 \cdot 10^{-10}$

Solución

$$\begin{aligned}[\text{HisH}_2^+] &= 9.1 \times 10^{-3} \\ [\text{HisH}] &= 9.1 \times 10^{-2} \\ [\text{His}^-] &= 6.3 \times 10^{-4} \\ [\text{HisH}_3^{2+}] &= 6.0 \times 10^{-8}\end{aligned}$$

PROBLEMA 3: Bajo condiciones estándar una de las etapas en la producción fotosintética de la glucosa no sucede espontáneamente:

Fructosa-6-fosfato + gliceraldehído-3-fosfato \rightarrow Eritrosa-4-fosfato + xilulosa-5-fosfato

$$\Delta G^\circ = 1.5 \text{ kcal/mol}$$

¿Puede suceder la reacción en un cloroplasto donde las concentraciones son las siguientes?

F = fructosa-6-fosfato = 53×10^{-5} M

G = gliceraldehído-3-fosfato = 3.2×10^{-5} M

E = eritrosa-4-fosfato = 2.1×10^{-5} M

X = xilulosa-5-fosfato = 2.1×10^{-5} M

Solución: Bajo estas condiciones en el cloroplasto la energía libre es negativa y se produce la reacción