Universidade de São Paulo
Brasil

Instituto de Química de São Carlos

Aula de Bioquímica I

Tema:

Termodinâmica de Sistemas Biológicos

Prof. Dr. Júlio César Borges

Depto. de Química e Física Molecular – DQFM

Instituto de Química de São Carlos – IQSC

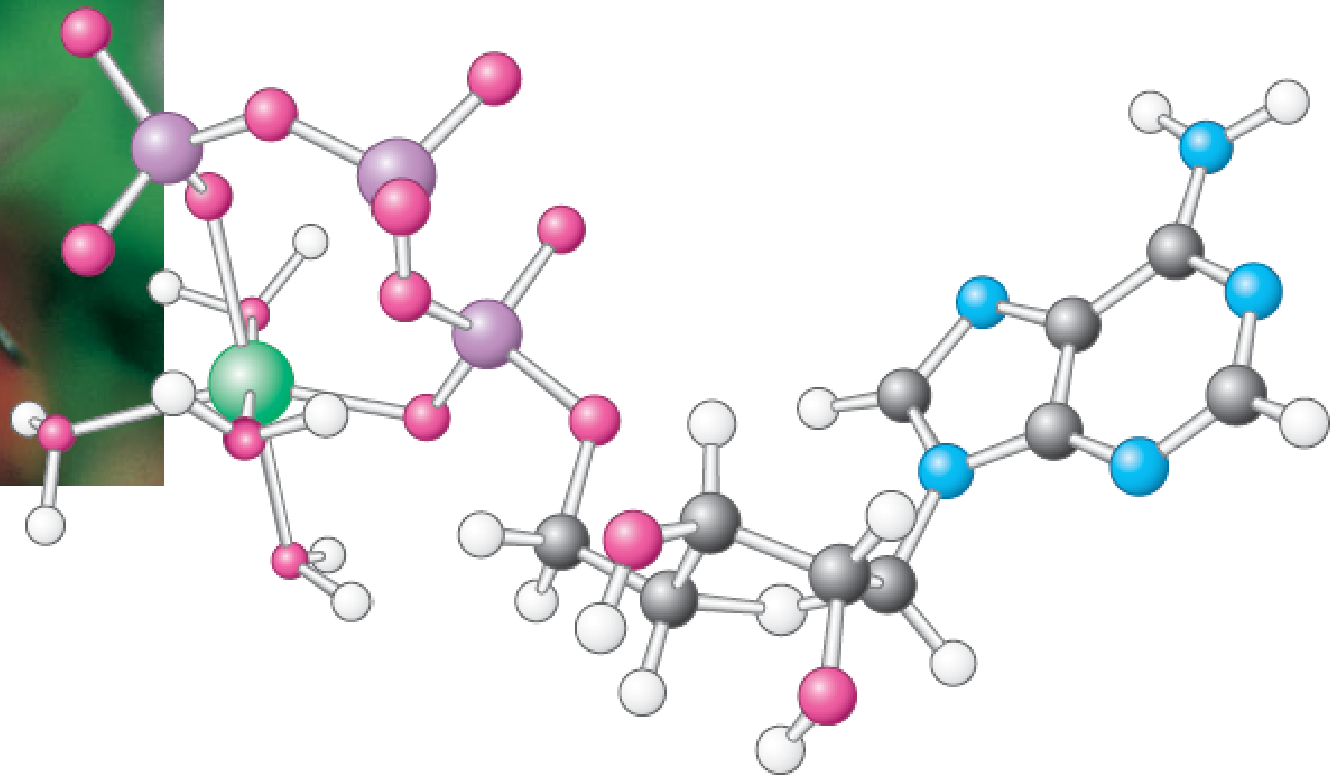
Universidade de São Paulo – USP

E-mail: borgesjc@iqsc.usp.br

Universidade de São Paulo
Brasil

Instituto de Química de São Carlos

Como a energia move a vida?



Universidade de São Paulo
Brasil

Instituto de Química de São Carlos

ENERGIA

É necessária para os organismos vivos executarem diversas funções biológicas

1) **Movimento**
2) **Transporte ativo**
3) **Síntese**

MAS, qual é a fonte de *energia*?

como obter *energia*?

como utilizar *energia*?

Universidade de São Paulo
Brasil

Instituto de Química de São Carlos

A vida demanda de Energia

Mesmo em repouso, a maquinaria bioquímica está permanentemente extraindo e utilizando energia.

TERMODINÂMICA

Área da ciência que se dedica ao estudo da ENERGIA e seus efeitos

A vida traz desafios, mas obedece as Leis da Termodinâmica

1º Lei da Termodinâmica ➔ a "Energia é conservada", não pode ser criada ou destruída, 'apenas transformada'.

2º Lei da Termodinâmica ➔ um processo será espontâneo se o CAOS do Universo aumentar.

Sistema + Vizinhança = Universo

A Vida e Ordem

Como a Vida pode acontecer num sistema ordenado, considerando a 2º lei da Termodinâmica?

Como criar ordem a partir do caos???

Universidade de São Paulo
Brasil

Instituto de Química de São Carlos

Termodinâmica:

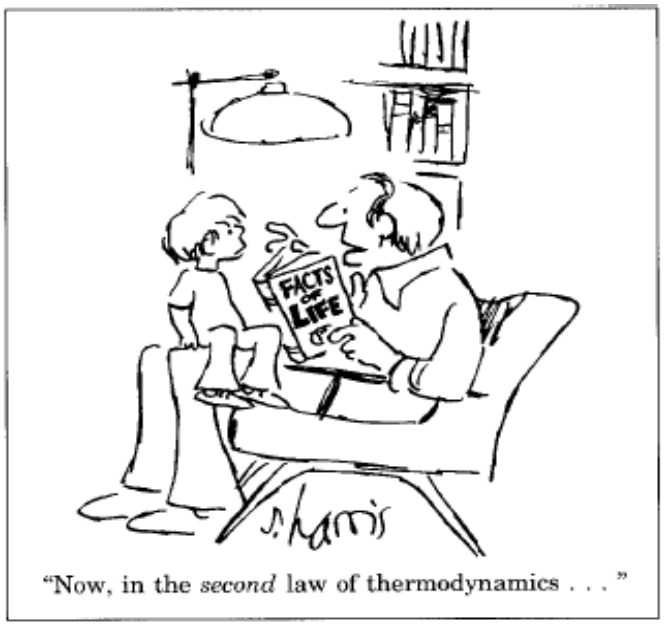
é o conjunto de princípios que regem as transformações de energia.

1ª Lei da termodinâmica: Princípio da conservação da energia

A energia não pode ser criada nem destruída, a quantidade de energia no universo é constante. Pode, somente, mudar a forma ou o local em que ela se apresenta.

2ª Lei da termodinâmica: Princípio da "desordem crescente"

Nos processos espontâneos existe uma tendência a aumentar o grau de desordem. O universo sempre tende para a desordem crescente: em todos os processos naturais a entropia do universo aumenta.



"Now, in the *second* law of thermodynamics . . . "

As transformações biológicas de energia obedecem as leis da termodinâmica

Universidade de São Paulo
Brasil

Instituto de Química de São Carlos

1º Lei da Termodinâmica

"A energia total do sistema e sua vizinhança é constante"

$$\Delta E_{VariaçãoEnergia} = E_{Final} - E_{Inicial} = Q_{CalorLiberado} - w_{Trabalho}$$

$$w = P\Delta V_{(Trabalho\ \ Pressão\ -Volume\ )} + w^{i}_{Ext}$$

- Q → reflexo do movimento aleatório
- w → força vezes deslocamento ➔ movimento organizado

A força pode ser ➔ gravidade, expansão de gases, tensão de molas, etc.

➔A 1º LEI diz que a mudança de E de um sistema depende do Estado Final e Inicial e não do caminho da transformação

➔ Os processos biológicos ocorrem a PRESSÃO CONSTANTE de modo que o Q pode ser interpretado como entalpia H, que representa o *Qp por mol*

$$H = E + P\Delta V_{(Trabalho\ Pressão\ -Volume\ )} \rightarrow \Delta H = \Delta E + P\Delta V = Q_p - w + P\Delta V = Q_p - w^{i}$$

$$\text{Se P é Constante} \quad \therefore \ w^{i} = 0 \rightarrow \Delta H = \Delta E + P\Delta V \rightarrow \Delta H = Q_p \sim \Delta E$$

ΔH é uma função de Estado!!!

A 1º LEI NÃO DIZ NADA SOBRE A ESPONTANEIDADE DE UM PROCESSO

Um processo espontâneo pode ocorrer mesmo com o aumento da ΔH, absorvendo calor da vizinhança ou aumentando a ΔS do sistema.

Universidade de São Paulo
Brasil

Instituto de Química de São Carlos

2º Lei da Termodinâmica

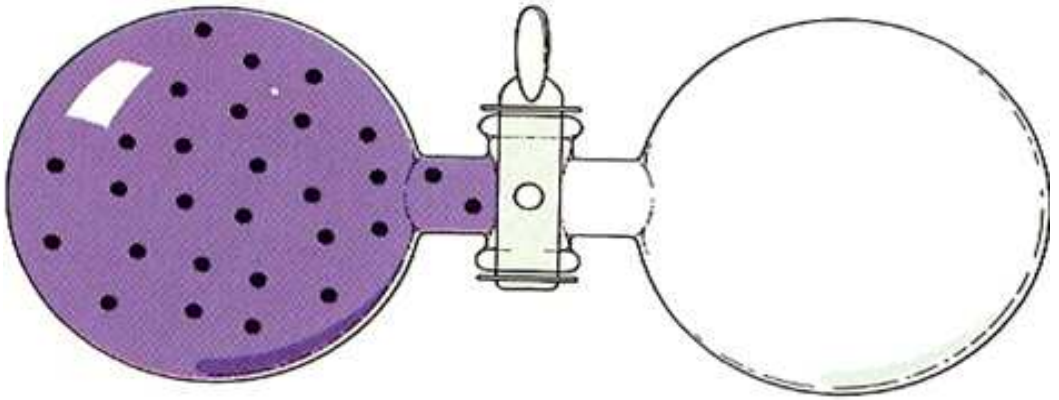
Entropia está relacionada com a desordem de um sistema ➔ Tudo tende ao caos

→ A desordem pode ser relacionada à uma função probabilística de número de modos energeticamente equivalentes, *W*, são possíveis para arranjar um sistema

Ex: bulbo de volumes iguais, com um deles com um gás ideal

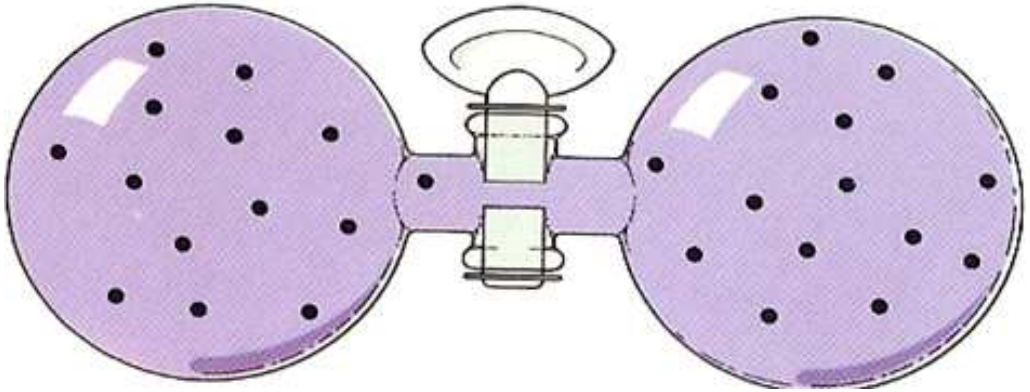
$$S_{Entropia} = k_B LnW$$

k_B = Constante de Boltzmann



Abertura da torneira ➔ Número de moléculas de gás é igual nos dois balões

→ probabilidade de outro arranjo ser muito pequeno



Universidade de São Paulo
Brasil

Instituto de Química de São Carlos

2º Lei da Termodinâmica

Processos espontâneos convertem ordem em desordem

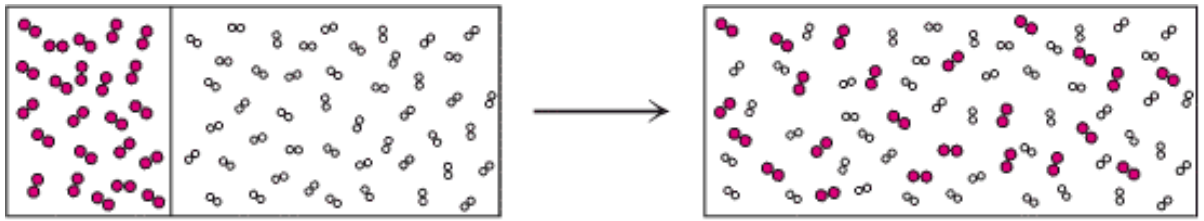
→ A ΔS do Universo sempre tende a aumentar.

→A ΔS de um Sistema pode diminuir com o aumento da ΔS do Universo

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

→ Sistema com alta ENERGIA POTENCIAL

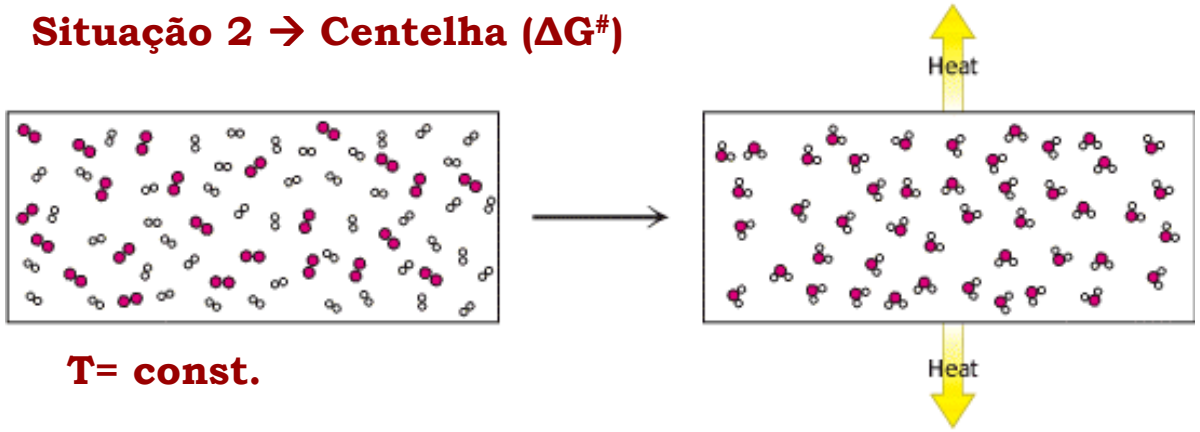
Situação 1 → abertura da comporta



$$\Delta S_{System} > 0$$

A mistura espontânea é dirigida pelo aumento da Entropia

Situação 2 → Centelha ($\Delta G^{\#}$)



T= const.

$$\Delta S_{System} + \Delta S_{Surroundin\ gs} = \Delta S_{Universo} > 0$$

A combinação do H_2 com o O_2 reduz a Entropia do sistema, entretanto o Calor dissipado pelo Sistema aumenta a ΔS da vizinhança.

2º Lei da Termodinâmica

"O processo será espontâneo se o somatório das entropias do sistema aumentar"

→ **logo**

$$\Delta S_{System} + \Delta S_{Surroundin\ gs} = \Delta S_{Universo} > 0$$

→ **A formação de um SISTEMA ORGANIZADO pode ocorrer em um local do universo pelo aumento da DESORGANIZAÇÃO do sistema em outro local do universo.**

→ **A ΔS_{system} pode diminuir com o aumento do calor da vizinhança.**

- para Temperatura e Pressão constante →

$$\Delta S_{Surroundin\ gs} = -\frac{\Delta H_{System}}{T}$$

-Portanto →

$$\Delta S_{System} - \frac{\Delta H_{System}}{T} = \Delta S_{Universo}$$

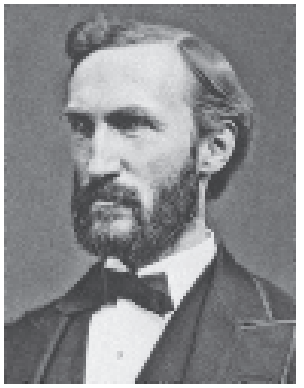
-Multiplicado por –T →

$$\Delta H_{System} - T\Delta S_{System} = -T\Delta S_{Universo}$$

Universidade de São Paulo
Brasil

Instituto de Química de São Carlos

Energia Livre de Gibbs



J. Willard Gibbs
(1839-1903)

***Aumento da* ΔS total do universo.**

Combinando a 1º e a 2º Leis da Termodinâmica

$$\Delta H_{System} - T\Delta S_{System} = -T\Delta S_{Universo}$$

$$-T\Delta S_{Universo} = \Delta G_{Variação\ Energia\ Livre} = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

→ PΔV é desprezível a pressão constante → 0

$$\Delta G = \Delta H_{System} - T\Delta S_{System}$$

→ *Sem participação direta da vizinhança na equação*

➔ ΔG independe do caminho da reação → depende do estado final e inicial
Glicose a CO_2 e H_2O;

➔ ΔG informa sobre a espontaneidade do processo e não sobre a sua velocidade;

➔ Quando houver um decréscimo da ΔG a temperatura e pressão constante, o processo será espontâneo.

ENERGIA → **ÚTIL**

- ***LIVRE: energia que pode realizar trabalho a temperatura e pressão constantes
- * CALOR: realiza trabalho apenas através de uma mudança de temperatura ou pressão

→ **ENTROPIA** → Energia em estado de desordem

Energia livre de Gibbs (G)
Expressa a quantidade de energia capaz de realizar trabalho durante uma reação a temperatura e pressão constantes

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

Universidade de São Paulo
Brasil

Instituto de Química de São Carlos

Entendendo os componentes de ΔG

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

ΔG: variação na energia livre
* Energia livre para realizar trabalho
* Aproxima-se de 0 assim que uma reação atinge o equilíbrio
* Prevê se uma reação é favorável ou espontânea

ΔH: variação na entalpia
* Calor liberado ou absorvido durante a reação
* NÃO prevê se uma reação é favorável

ΔS: variação na entropia
* Aumento ou diminuição do grau de desordem
* NÃO prevê se uma reação é favorável

$\Delta G < 0$ — Ocorre perda líquida de energia. A reação ocorre espontaneamente.
Reação exergônica

$\Delta G = 0$ — Reação em equilíbrio → NÃO OCORRE NOS ORGANISMOS VIVOS
→ "Desequilíbrio" existe a custa de energia (retirada do meio)

$\Delta G > 0$ — Ocorre ganho líquido de energia. A reação NÃO ocorre espontaneamente.
Reação endergônica

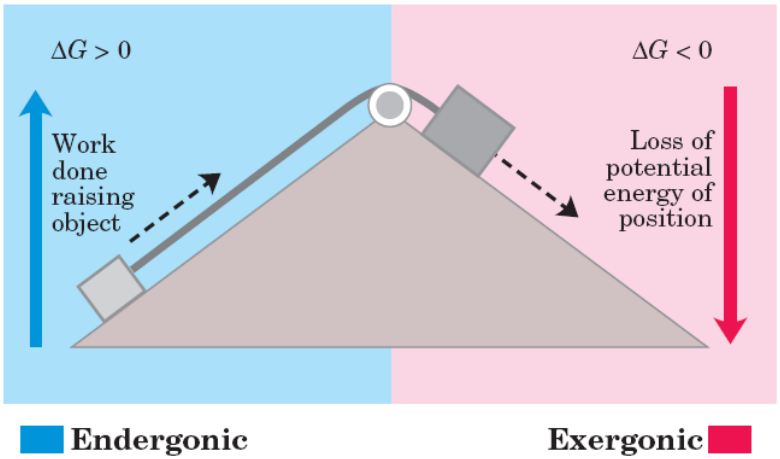
Energia Livre e Espontaneidade

➔ **Se ΔG < 0 → Espontâneo → Liberação de ΔG para o meio**

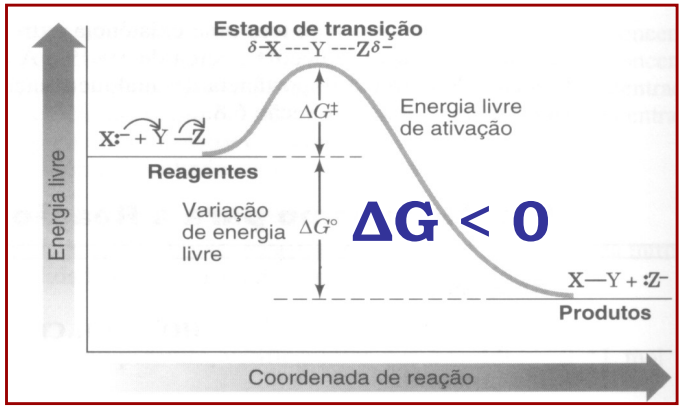
➔ **Se ΔG > 0 → Não espontâneo → Necessita de ΔG do meio**

➔ **Se ΔG = 0 → Equilíbrio**

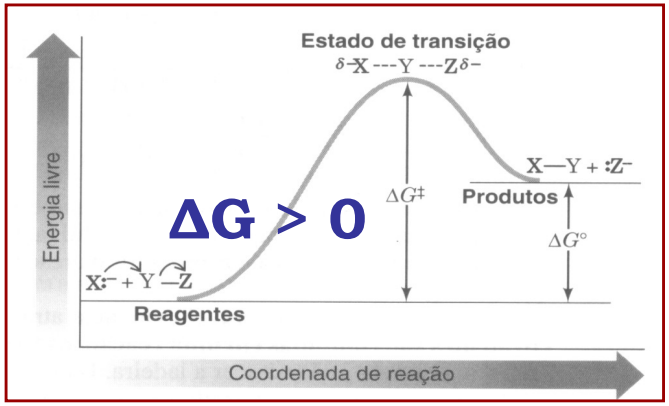
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



Reação Exergônica



Reação endergônica



➔ **Se ΔH < 0 e ΔS > 0 → ΔG < 0 ➔ Espontâneo → Dissolução de EtOH em H_2O**

➔ **Um processo pode ser espontâneo com ΔH > 0, que se opõe ao processo, se a ΔS > 0 for suficiente → Dissolução de NaCl em H_2O**

➔ **Um processo pode ser espontâneo com ΔS < 0, que se opõe ao processo, se a ΔH < 0 for suficiente → Oxidação de H_2**

Energia Livre

→ Influência da temperatura ABSOLUTA na espontaneidade de uma reação

Tabela 1-3 Variação da Espontaneidade da Reação (Sinal de ΔG) com o sinal de ΔH e ΔS

ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
–	+	A reação é entalpicamente favorável (exotérmica) e entropicamente favorável. Ela é espontânea (exoérgica-exergônica) em qualquer temperatura.
–	–	A reação é entalpicamente favorável, mas entropicamente desfavorável. Ela é espontânea somente em temperaturas menores que $T = \Delta H/\Delta S$.
+	+	A reação é entalpicamente desfavorável (endotérmica), mas entropicamente favorável. Ela é espontânea somente em temperaturas maiores que $T = \Delta H/\Delta S$.
+	–	A reação é entalpicamente e entropicamente desfavorável. Ela é não-espontânea (endergônica) em qualquer temperatura.

Equilíbrio químico e Estado-Padrão

→ A **Entropia** do sistema é maximizada com o volume ocupado pela substância no sistema
→ A **ΔS > 0** com a diluição → **Diluição do NaCl na Água.**

→ A **Entropia** é uma função da concentração de uma substância no sistema.

→ Se a **Entropia** varia com a concentração, a **ΔG** também o faz.

→ A **ΔG** varia com a variação da concentração de reagentes e produtos em uma reação química.

Relação entre concentração e Energia Livre

$$\overline{G}_A - \overline{G}_A^0 = RT \ln[A]$$

$\overline{G}_A$ → Onde representa a **ΔG** parcial molar ou potencial químico de **A**

$\overline{G}_A^0$ → Representa a condição-padrão

➔ **T = 25 ºC = 298,3 K** ➔ **P= 1 atm**

➔ **Atividade dos reagentes e produtos = 1 → concentração molar corrigida em função do comportamento não-ideal**

Equilíbrio químico e Estado-Padrão

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

→**ΔG** = somatória do Potencial-químico ou **ΔG** parcial molar dos produtos menos a dos reagentes

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_{eq}$$

Onde →

$$K_{eq} = \frac{[C_{eq}]^c [D_{eq}]^d}{[A_{eq}]^a [B_{eq}]^b}$$

→**ΔG⁰** = **ΔG** equivalente à condição de equilíbrio na condição padrão

→ Segundo a equação, a **ΔG** depende da concentração dos reagentes

Se **ΔG = 0** → no equilíbrio →

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq} = \Delta H - T\Delta S$$

Onde →

$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S}{R}$$

$y = ax + b$ Gráfico de van' t Hoff

→ O critério de espontaneidade é o **ΔG** e não o **ΔG⁰**

Equilíbrio químico e Estado-Padrão

→ Estado Padrão → ΔG^0

→ O Estado padrão considera condições predefinidas para se determinar as quantidades ΔG^0 e outras e considera-se

→ temperatura constante de 25 °C

→ Pressão constante de 1 atm

→ Atividade do soluto = 1 → concentração corrigida pela não-idealidade

→Estado Padrão em Bioquímica → $\Delta G^{0'}$

→ Para sistemas Bioquímicos, devido às peculiaridades do sistema, considera-se $\Delta G^{0'}$ como:

→ Atividade da água como sendo 1, mesmo sua concentração sendo 55,5 mol/L

→ Atividade do íon hidrogênio igual a 1, mesmo em pH 7.0 → $[H^+] = 10^{-7}$ mol/L

→ Múltiplas espécies em reações ácido-base → atividade = 1 em pH 7.0

➔ Vida *versus* 2º Lei da Termodinâmica

- A vida ocorre com a ΔS < 0 local a custas da ΔS > 0 do meio externo

- A quebra de nutrientes ajuda a reduzir localmente a entropia

→ Os organismos vivos são SISTEMAS ABERTOS EM EQUILÍBRIO ESTACIONÁRIO COM O MEIO.

→Termodinâmica clássica → sistemas ISOLADOS → troca ENERGIA com o MEIO

→ atinge, INEXORAVELMENTE, o EQUILÍBRIO com a vizinhança

- VIDA → SISTEMA ABERTO → troca MATERIA E ENERGIA com o MEIO

→ Não atinge o EQUILÍBRIO com o MEIO → Se atingir → MORTE

Universidade de São Paulo
Brasil

Instituto de Química de São Carlos

→ Vida *versus* 2º Lei da Termodinâmica

→ Os organismos vivos ingerem substância com **ALTA** ENTALPIA e **BAIXA** ENTROPIA e os convertem em compostos com **BAIXA** ENTALPIA e **ALTA** ENTROPIA

→O conteúdo ENTRÓPICO dos alimentos é tão importante como o ENTÁLPICO.

→ A energia é transformada (1º Lei da Termodinâmica)

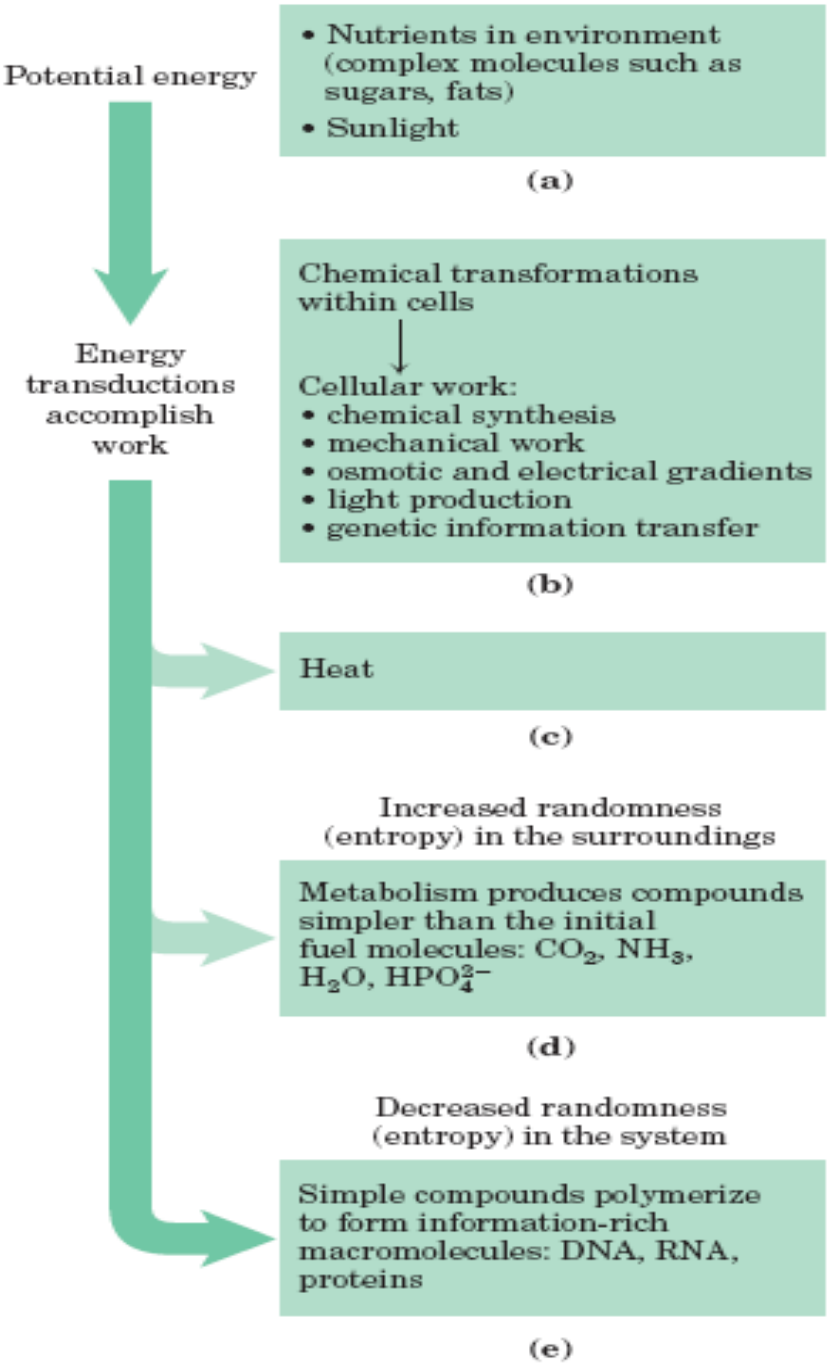
- Sistema organizado → Baixa Entropia → é mantido

→ Estado estacionário → Fluxo constante mantido pelo gradiente de concentração ou pelo gasto de ΔG;

→ O gasto de ΔG ocorre de modo "morro abaixo" através do acoplamento de processos endergônicos e exergônicos

→ O sistema é dissipativo → Rendimento é "baixo"

➔Vida *versus* 2º Lei da Termodinâmica



a) Organismos vivos extraem energia da sua vizinhança

→ Envolvem Reações de Óxido-Redução

b) Parte da Energia é convertida em trabalho

c) Parte da Energia é convertida em Calor

→ > ΔS da vizinhaça

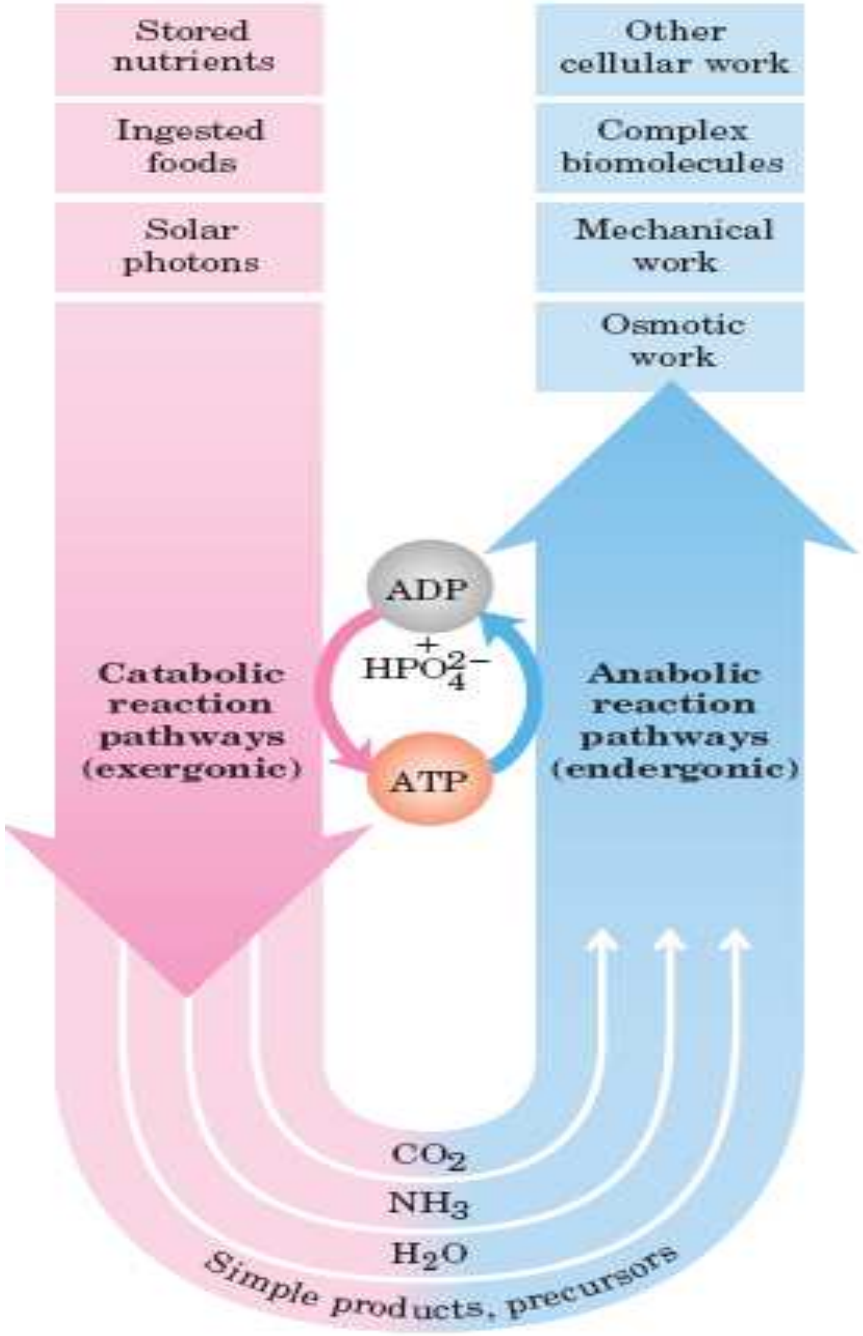
d) Liberação de produtos na forma de moléculas simples

→ > ΔS da vizinhaça

e) Parte da energia é utilizada para síntese de moléculas complexas

→ < ΔS local → ordenamento

➔Vida *versus* 2º Lei da Termodinâmica



➔ O fluxo de moléculas e energia ocorrem em vias

→ Catabolismo:

- Extração de energia

- Simplificação das moléculas a compostos comuns

→ Anabolismo:

- Utilização de energia na forma de Trabalho

- Síntese de moléculas complexas

- Multiplicação

Universidade de São Paulo
Brasil

Instituto de Química de São Carlos

O Papel das Enzimas

→As enzimas são agentes catalíticos → aceleram as reações para atingirem o equilíbrio em ambas os sentidos;

-Reações não-catalizadas não ocorrem em tempos mensuráveis sem as Enzimas.

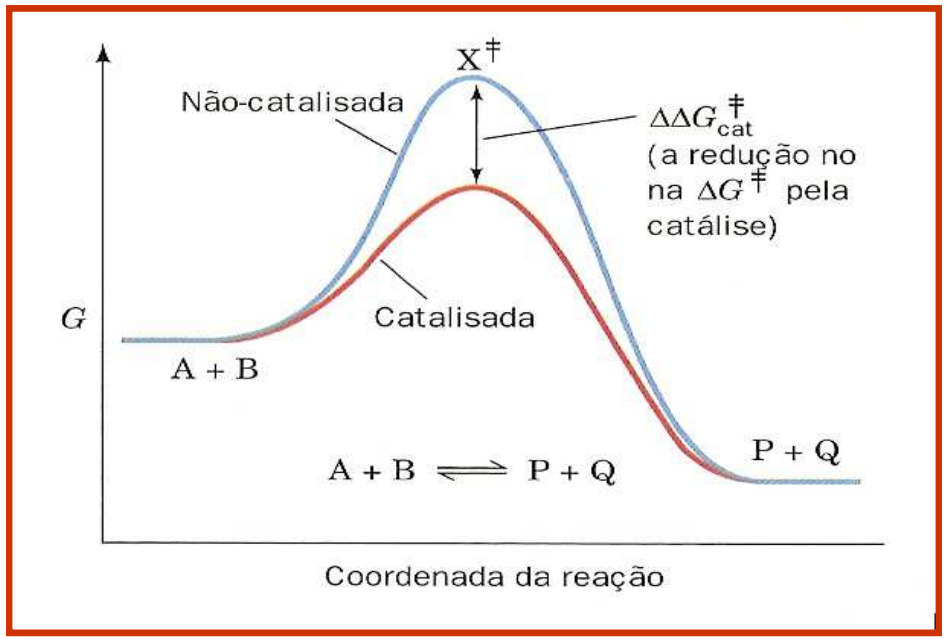
→ Reações cujos ΔG são próximos a zero são facilmente reversíveis pelo:

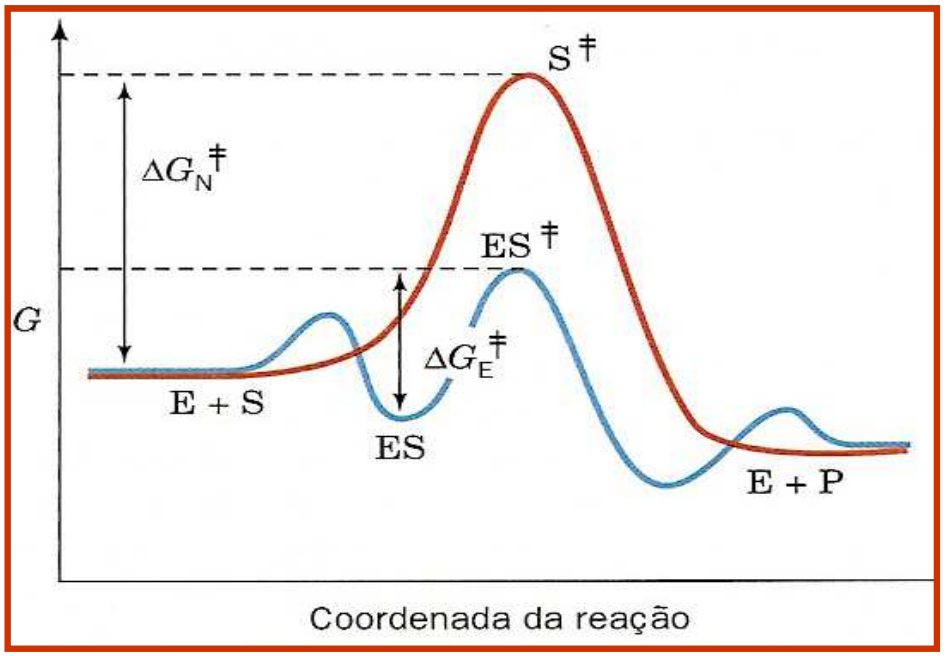
1) Aumento da quantidade de reagentes

2) Retirada de produtos

-Ex. Triose-fosfato Isomerase – Glicólise

-Gliceraldeído 3-Pi ⇌ dihidroxiacetona-Pi

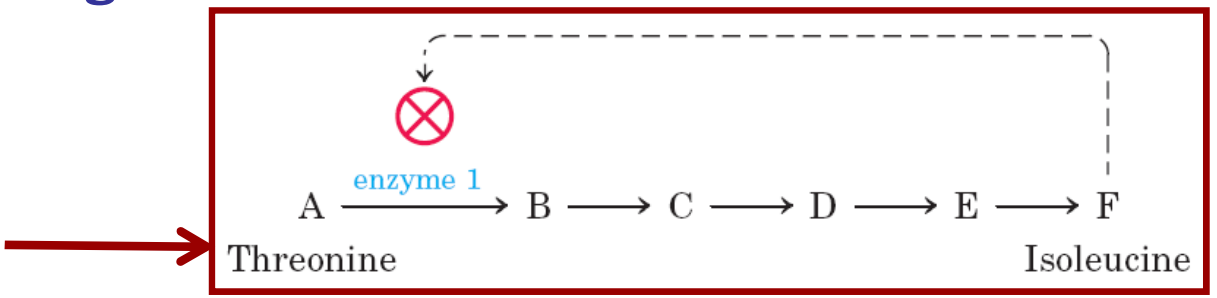




O Papel das Enzimas

São pontos importantes para regulação das vias reacionais
- "ligam" e "desligam" vias reacionais

Retroalimentação Negativa
Produto da via reacional inibe uma enzima anterior na via



O Acoplamento de reações

→ O ΔG de uma reação depende dos reagentes (expresso na forma do $\Delta G^{0'}$) e das suas concentrações

- Reações cujos ΔG são muito positivos são virtualmente irreversíveis, porém podem ser revertidas por outras rotas que considerem o "gasto" de energia livre, ou seja, pelo acoplamento de reações.

A ⇌	B + C	$\Delta G^{0'}$ = + 5 kcal/mol
B ⇌	D	$\Delta G^{0'}$ = - 8 kcal/mol
A ⇌	C + D	$\Delta G^{0'}$ = - 3 kcal/mol

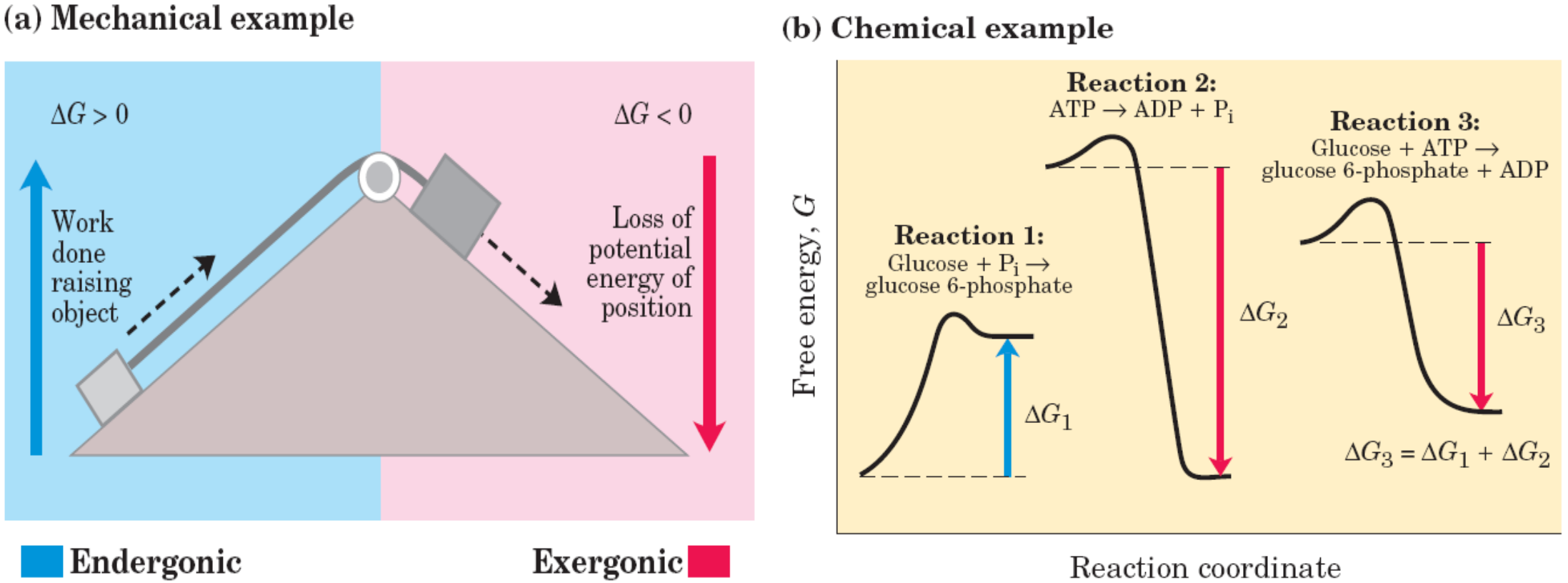
Universidade de São Paulo
Brasil

Instituto de Química de São Carlos

O Acoplamento de reações

→ Uma reação termodinamicamente não-favorável pode ser transformada em uma favorável através do acoplamento de uma reação termodinamicamente favorável.

→ Ativação de reagentes

→ Conformação ativada da proteína

→ Gradiente de íons