

INTRODUÇÃO À CINÉTICA E TERMODINÂMICA QUÍMICA

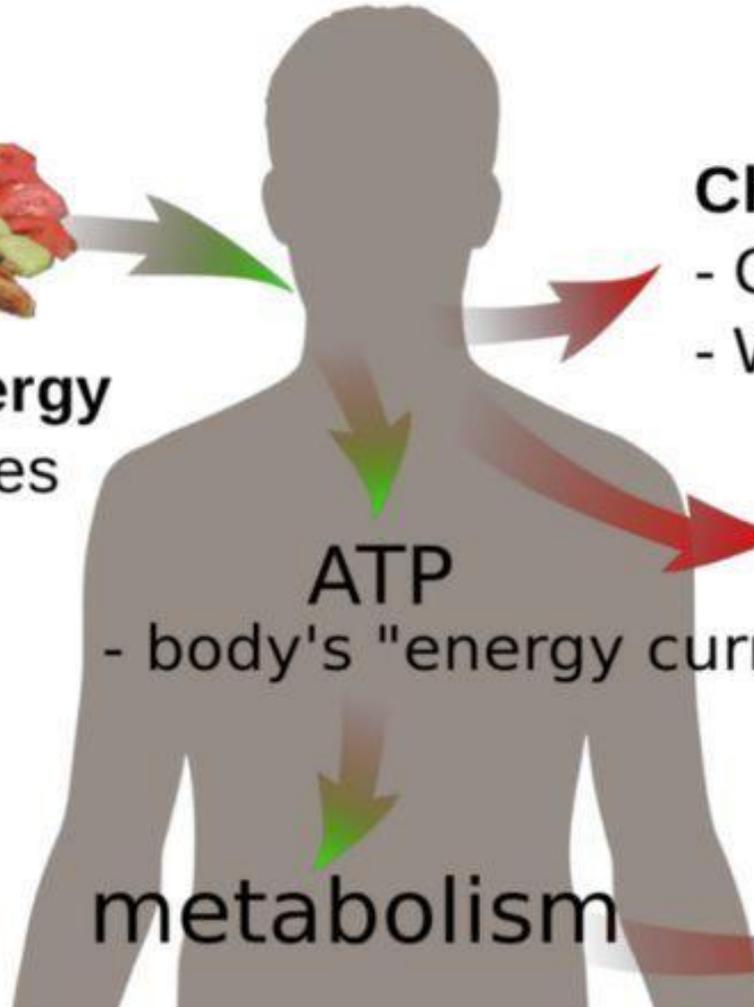
Prof. Henning Ulrich

Energy and human life



Chemical energy

- Carbohydrates
- Fats
- Others



Chemical waste

- Carbon dioxide
- Water

ATP

- body's "energy currency"

Heat

metabolism

Heat

Por que comemos para viver?

ENERGIA

É necessária para os organismos vivos executarem diversas funções biológicas



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

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

MAS, qual é a fonte de *energia*?

como obter *energia*?

como utilizar *energia*?

* Reação química $A \rightleftharpoons B$.

* 2 maneiras de analisar:

Δ energética
envolvida

=

TERMODINÂMICA

Velocidade que
ocorre

=

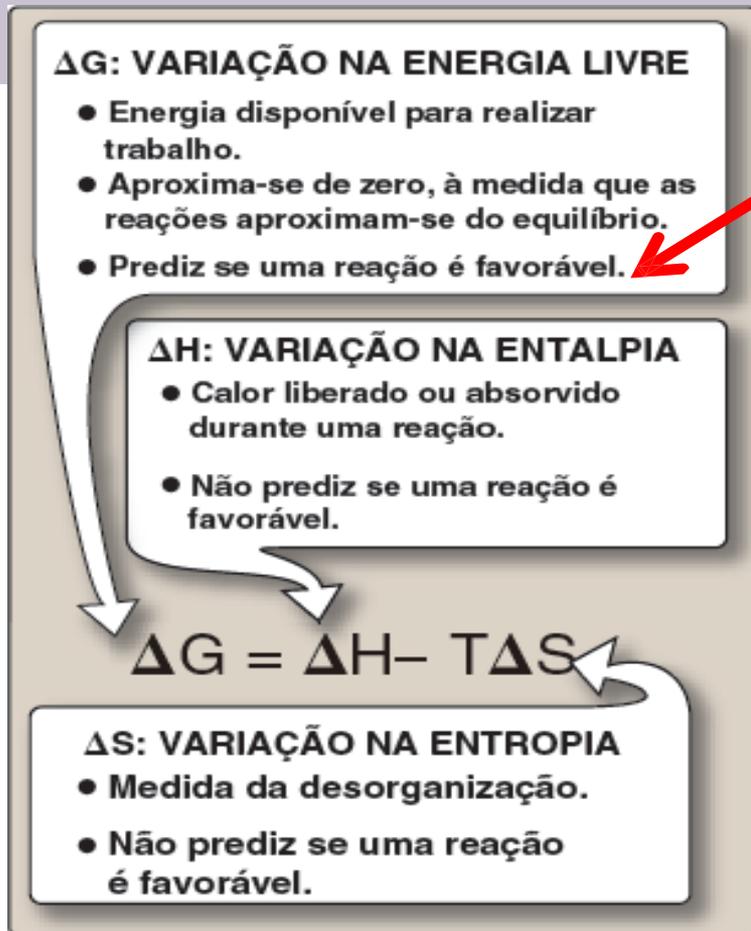
CINÉTICA

Parâmetros termodinâmicos que descrevem as transformações de energia que ocorrem em reações químicas

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

Entalpia (H) é o conteúdo de calor do sistema reagente. Ela reflete o número e o tipo de ligações químicas nos reagentes e produtos.

Entropia (S) é uma expressão quantitativa da aleatoriedade ou desordem de um sistema



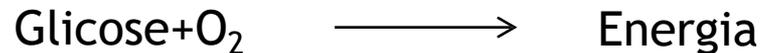
A transformação da energia biológica obedece as leis da Termodinâmica

Quais são as leis da termodinâmica?

Termodinâmica

- * Só estuda estados Iniciais e Finais.
- * NÃO IMPORTA COMO ACONTECEU OU A VELOCIDADE
- * O enfoque é: descrição das condições na qual os processos acontecem ESPONTANEAMENTE.

* Ex.



Mas fora do organismo não acontece, porque não tem enzimas.

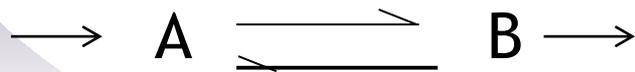
- * Espontâneo= se ocorrer há liberação de energia

* Sistema = parte do universo de interesse de estudo (ex. um frasco, um organismo).

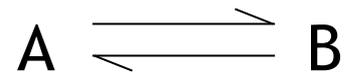
* Resto do universo = meio externo

* Tipos de sistema:

Aberto



Fechado



Elementos termodinâmicos

1^a Lei da termodinâmica

2^a Lei da termodinâmica

Conceito de Energia Livre

Natureza dos processos em equilíbrio

1ª Lei da termodinâmica

*Energia é conservada.

NADA SE CRIA, NEM SE DESTRÓI, TUDO SE TRANSFORMA!!!

Energia interna (ΔU)

* $\Delta U = q + w$ (Δ Energia = Calor + Trabalho)

$q < 0$ exotérmico, libera calor

$q > 0$ endotérmico, absorve calor

ΔH = entalpia = o calor que o processo gera ou absorve em pressão constante. $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ (p = pressão, V = Volume)

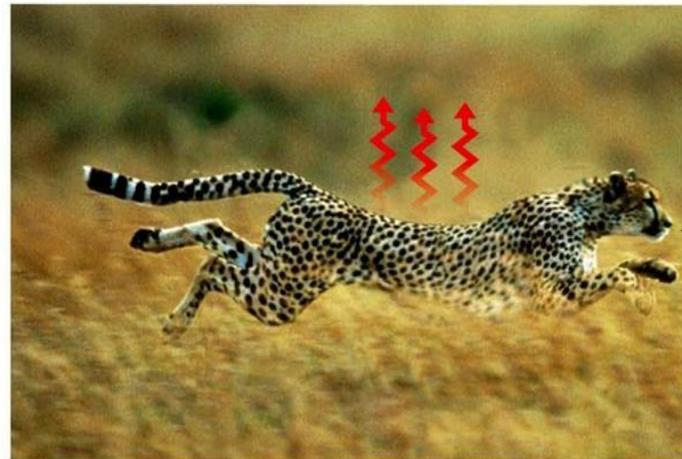
Primeira lei da termodinamica: Princípio da conservação da Energia

“Para qualquer mudança física ou química, a quantidade total de energia no universo permanece constante”

“A energia pode mudar de forma ou ser transportada mas não pode ser criada ou destruída”

Primeira lei: princípio da conservação da Energia

- Seres vivos usam energia para realização de trabalho mecânico, químico, osmótico ou elétrico e para a manutenção de sua organização, reprodução e interação com o meio



Células vivas se comportam como **transdutores** de energia
– convertem energia química em outro tipo necessário

1º Lei da Termodinâmica

“A energia total do sistema e sua vizinhança é constante”

$$\Delta E_{\text{Variação Energia}} = E_{\text{Final}} - E_{\text{Inicial}} = Q_{\text{Calor Liberado}} - W_{\text{Trabalho}}$$

- 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

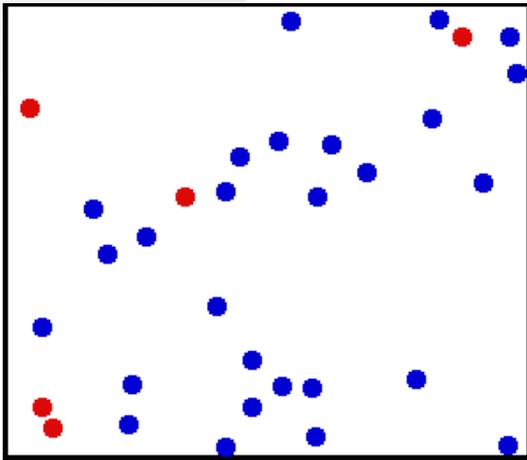
→ Os processos biológicos ocorrem a PRESSÃO CONSTANTE de modo que o Q pode ser interpretado como entalpia H, que representa o Q_p por mol

2^a Lei da termodinâmica

- * O UNIVERSO TENDE AO MÁXIMO DE DESORDEM.
- * A entropia (S) é uma medida da desordem de um sistema.
- * Processos espontâneos favorecem o aumento da desordem global do universo.
- * Ordem aumentada em um sistema necessita de desordem aumentada na vizinhança.

As reações espontâneas seguem no sentido da diminuição de energia ou do aumento da entropia

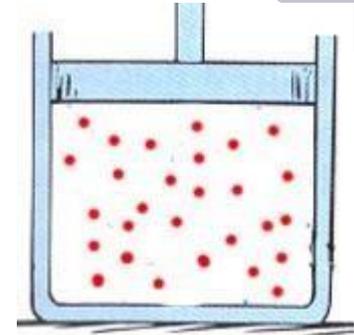
Quando um corpo recebe calor a sua **entropia** aumenta.



Aumenta a agitação molecular



Aumenta a “desordem”



A entropia é a medida da desordem

2ª Lei da termodinâmica

- * Qualquer processo que ocorra sem intervenção externa é espontâneo.
- * Quando dois ovos caem no chão, eles se quebram espontaneamente.
- * A reação inversa não é espontânea.
- * Podemos concluir que um processo espontâneo tem um sentido.

2ª Lei da termodinâmica

- * O sentido de um processo espontâneo pode depender da temperatura:



$T > 0^{\circ}\text{C}$



$T < 0^{\circ}\text{C}$



No gelo, as moléculas são muito bem ordenadas por causa das pontes de hidrogênio. Portanto, o gelo tem uma entropia baixa.

2ª Lei da Termodinâmica

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

→ logo

$$\Delta S_{\text{Sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhança}} = \Delta S_{\text{Universo}} > 0$$

→ 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 →

$$\Delta S_{\text{vizinhança}} = -\frac{\Delta H_{\text{Sistema}}}{T}$$

-Portanto →

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

-Multiplicado por -T →

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

* Para um sistema, $\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}}$

* Se $\Delta S > 0$, a desordem aumenta, se $\Delta S < 0$ a ordem aumenta.

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

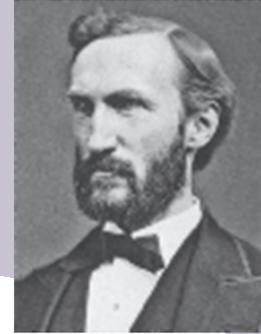
→ **ENTROPIA** → Energia em estado de desordem

Energia livre de Gibbs (G)

Expressa a quantidade de energia capaz de realizar trabalho durante uma reação a temperatura e pressão constantes

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

Energia Livre de Gibbs



J. Willard Gibbs
(1839-1903)

Aumento da ΔS total do universo.

Combinando a 1ª e a 2ª Leis da Termodinâmica

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

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

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

→ $P\Delta V$ é desprezível a pressão constante → 0

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

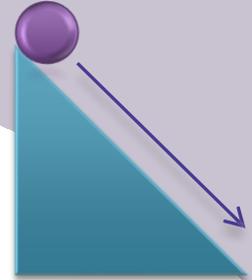
→ *Sem participação direta da vizinhança na equação*

→ ΔG independente 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.

Conceito de Energia Livre



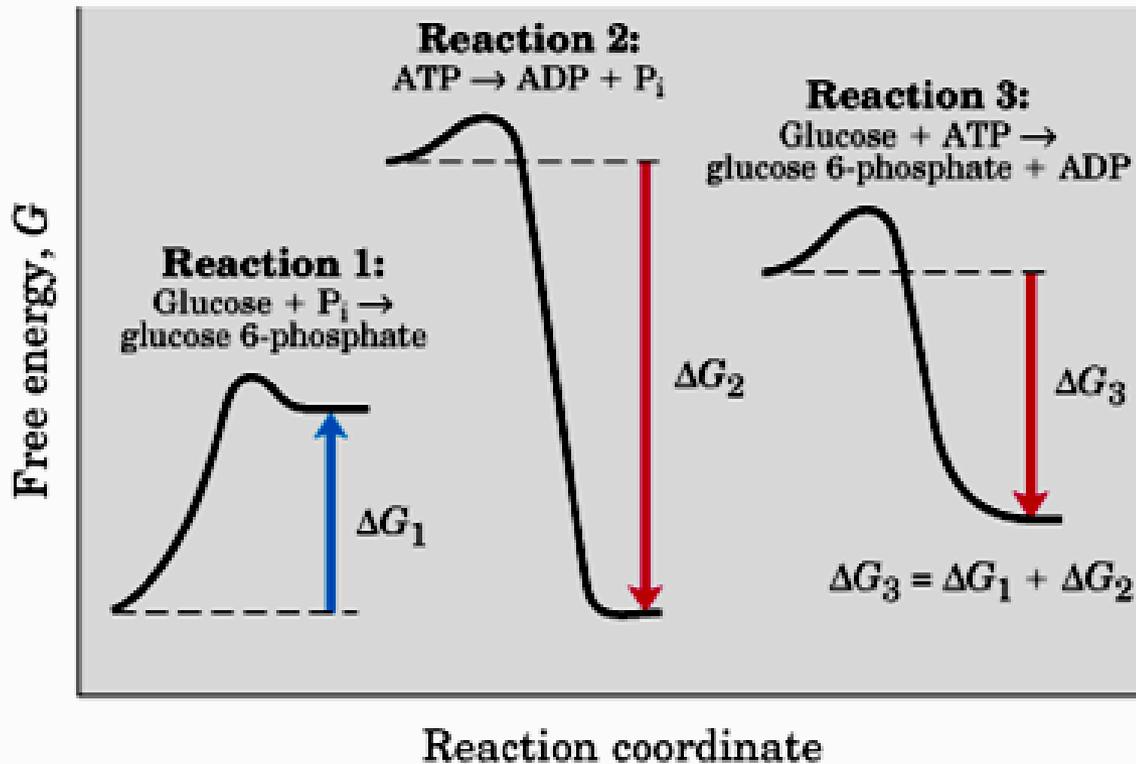
- * Um objeto no alto de um plano inclinado apresenta uma certa quantidade de energia potencial devido á sua altura.
- * As moléculas apresentam uma certa quantidade de energia potencial química.
- * Parte desta energia pode ser utilizada para realizar trabalho.

Esta fração de energia, energia livre, é designada por G e a sua variação em uma reação é ΔG .

Endergonic

Exergonic

(b) Chemical example



$\Delta G < 0$: Liberação de energia livre (exergônica)
 $\Delta G > 0$: Introdução de energia livre (endergônica)
 $\Delta G = 0$: A reação está em equilíbrio

*Nos sistemas biológicos (temperatura e pressão constantes) as mudanças na energia livre (G), entalpia (H) e entropia (S) estão relacionadas entre si pela equação (T= temperatura em Kelvin):

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

Uma reação é espontânea quando ΔG é negativo.

Uma reação que apresenta ΔG positivo (endergônica) não ocorre de forma espontânea, a menos que esteja acoplada a uma reação exergônica.

Entendendo os componentes de ΔG

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

ΔH : variação na entalpia

* Calor liberado ou absorvido durante a reação

* NÃO prevê se uma reação é favorável

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

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 custo de energia (retirada do meio)

$$\Delta G > 0$$

Ocorre ganho líquido de energia. A reação NÃO ocorre espontaneamente.

Reação endergônica

Sinal de ΔG para algumas situações (I a V) de concentrações iniciais hipotéticas de A e B, na reação $A \rightarrow B$, com $K_{eq}=2$ ($[B]/[A]$)				
Situação	Concentrações iniciais		Reação ocorrida	Sinal do ΔG
	[A]	[B]		
I	8	4	$4A \rightarrow 4B$	Negativo
II	6	6	$2A \rightarrow 2B$	Negativo
III	4	8	-	Zero
IV	2	10	$2B \rightarrow 2A$	Positivo
V	0	12	$4B \rightarrow 4A$	Positivo

* Como ΔG pode ter diferentes valores, não serve para comparar reações.

* ΔG^0 = variação de energia livre padrão, obtida em condições padronizadas:

[Reagentes] e [Produtos] = 1M

Temperatura = 25° C

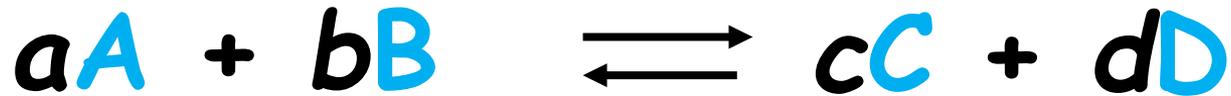
Pressão = 1 atm

pH = 0



Para bioquímica pH=7, então... $\Delta G'$ é ΔG^0 .

Natureza dos processos em equilíbrio



a, b, c e d = número de moléculas

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

$[A], [B], [C]$ e $[D]$ = concentração molar dos componentes da reação no ponto de equilíbrio

Quando o sistema de reação não está em equilíbrio a tendência de se mover em direção ao equilíbrio representa uma força, cuja magnitude pode ser expressa como a variação de energia livre para a reação = ΔG

O que é equilíbrio de uma reação química???



No equilíbrio:

$$V_{\text{direta}} = V_{\text{inversa}}$$

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

Constante de equilíbrio de uma reação esta relacionada com a variação de energia livre da reação

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

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

*Alteração de energia livre:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ'} + 2,3 RT \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Constante dos gases
8,31J/Kxmol

Temperatura
em Kelvin

Keq

Para bioquímica pH=7, então... ΔG : alteração real e

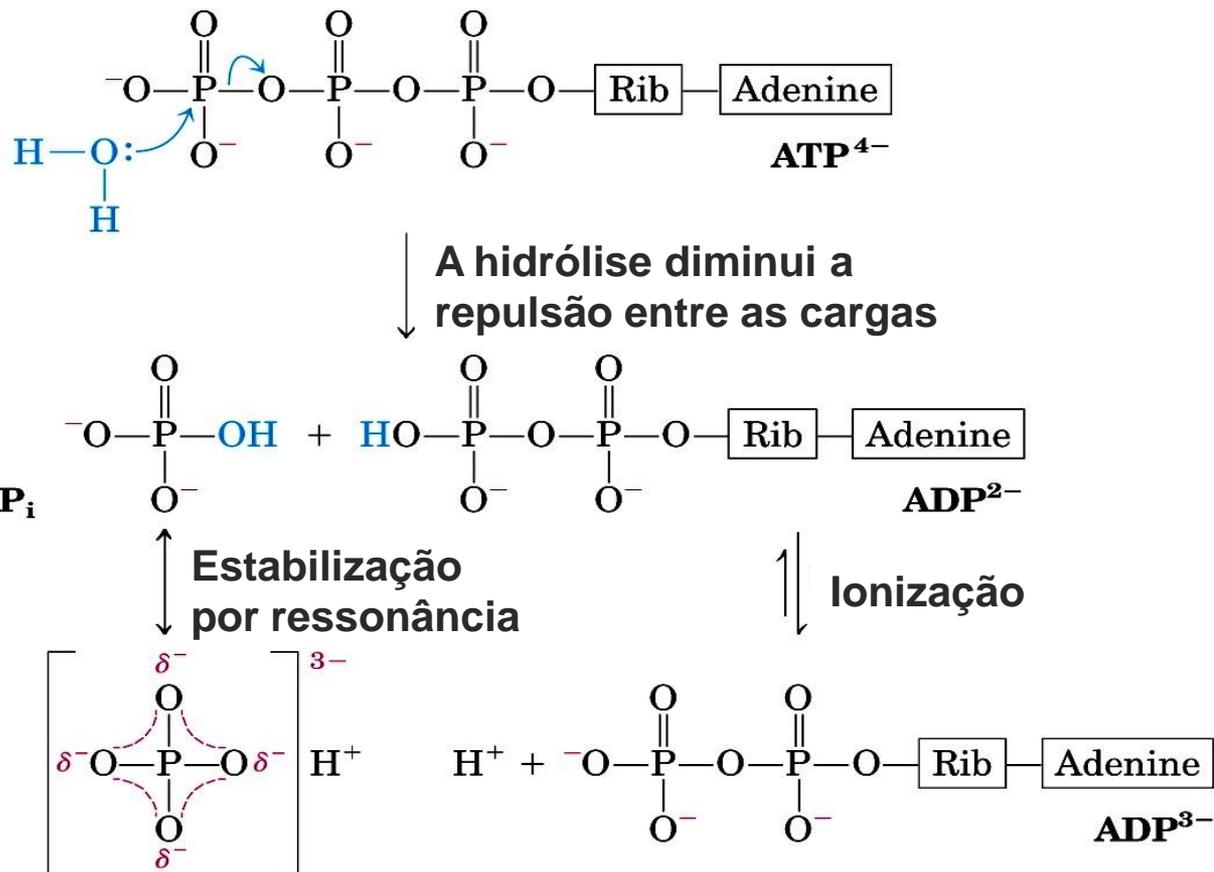
$\Delta G^{\circ'}$: *[Reagentes] e [Produtos] = 1M*

Temperatura= 25° C

Pressão= 1 atm

pH=7,0

A variação de energia livre na hidrólise do ATP é grande e negativa



Os produtos formados na hidrólise do ATP são mais estáveis porque fazem ressonância e apresentam menos repulsão eletrostática

Reações químicas catalisadas e não catalisadas por enzimas

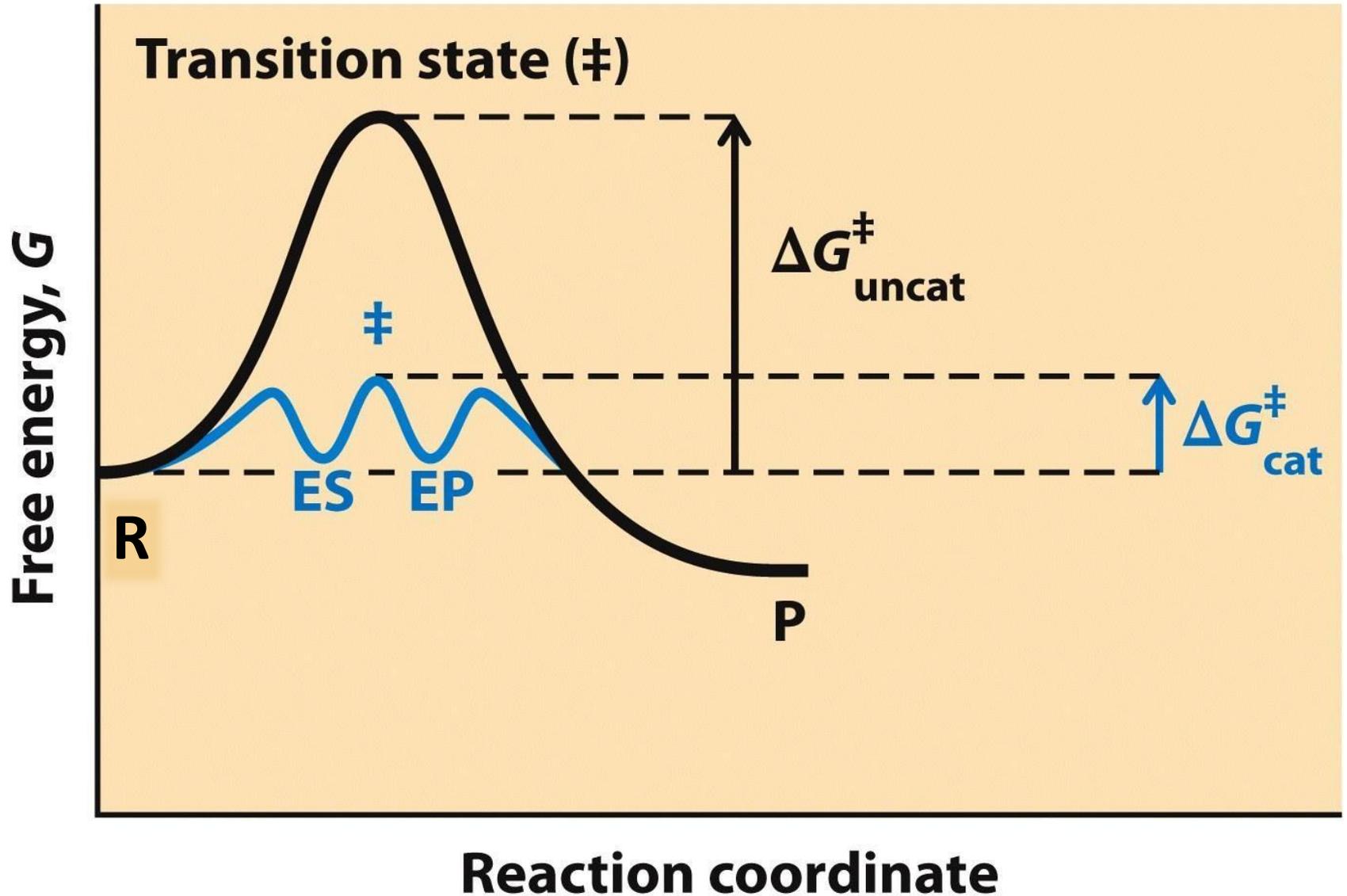


Figure 6-3

Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition

© 2008 W.H. Freeman and Company

O Acoplamento de reações

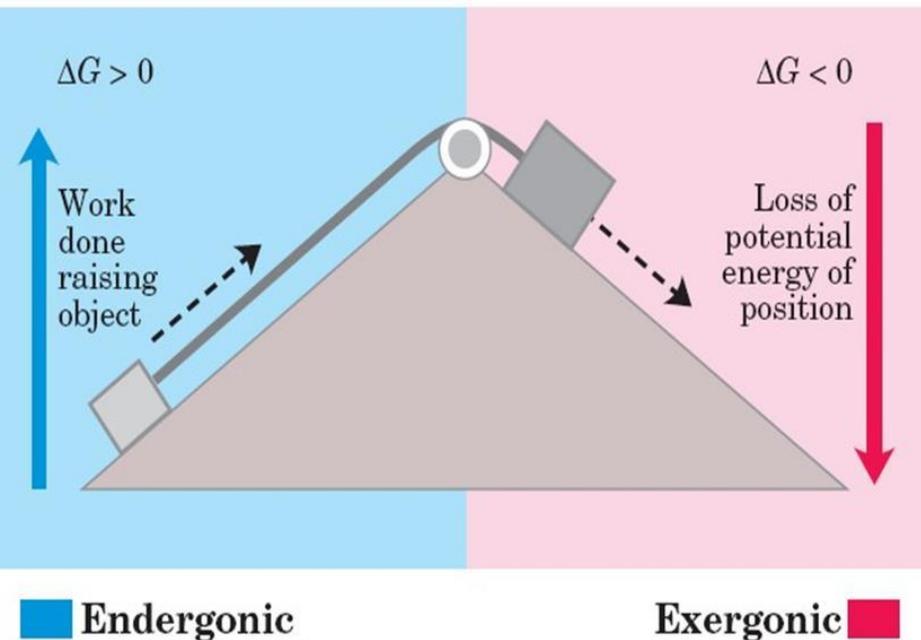
→ Uma reação termodinamicamente não-favorável pode ser transformada em uma favorável através do acoplamento de uma reação termodinamicamente favorável.

→ Ativação de reagentes

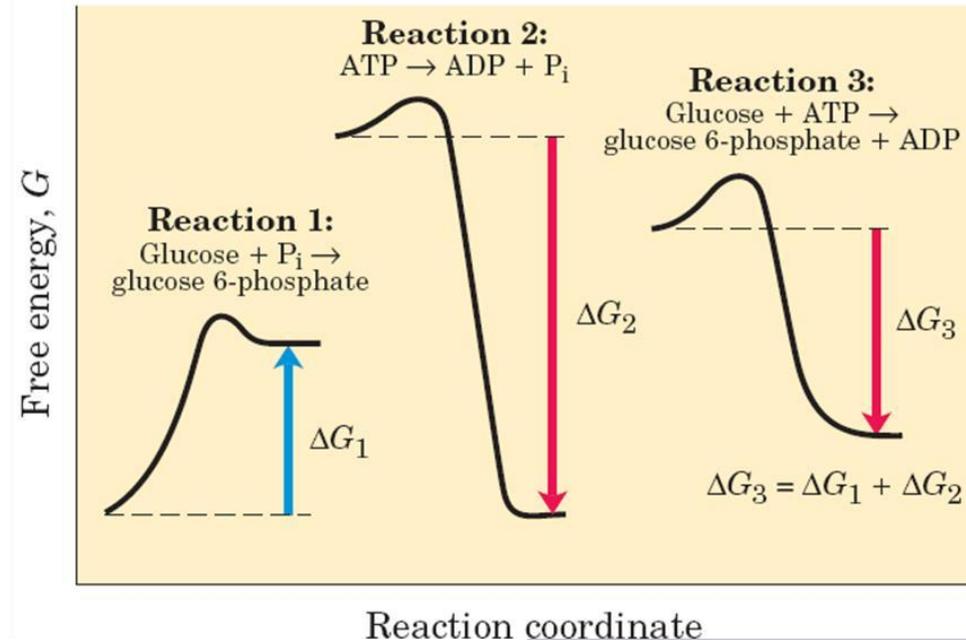
→ Conformação ativada da proteína

→ Gradiente de íons

(a) Mechanical example



(b) Chemical example



A quebra da fosfato final libera energia

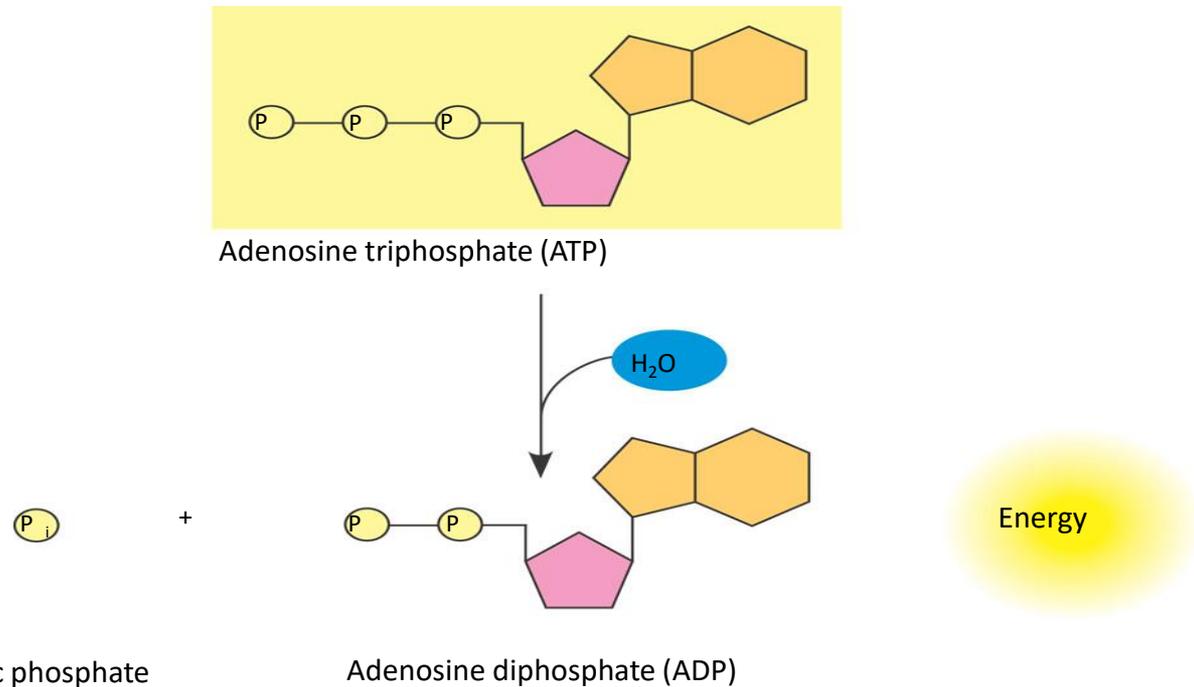


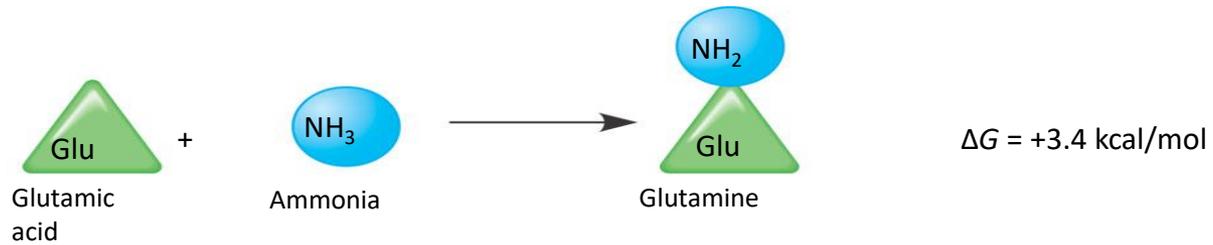
Figure 8.9

Inorganic phosphate

Adenosine diphosphate (ADP)

Acoplamento de reações endergônicas com a hidrólise de ATP

Endergonic reaction: ΔG is positive, reaction is not spontaneous



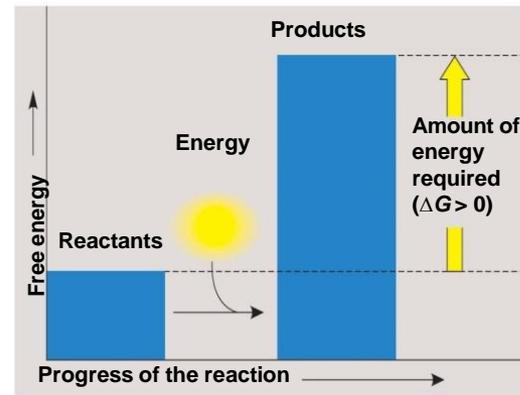
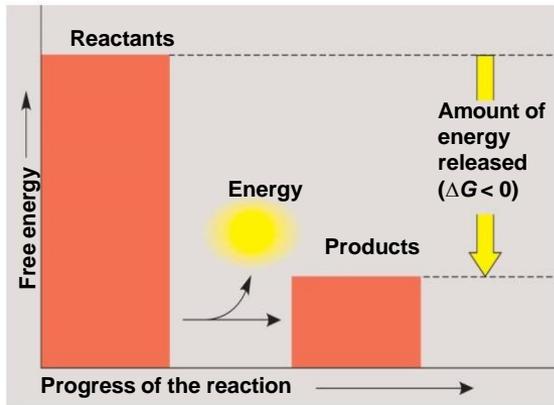
Exergonic reaction: ΔG is negative, reaction is spontaneous



Coupled reactions: Overall ΔG is negative; together, reactions are spontaneous

$\Delta G = -3.9 \text{ kcal/mol}$

Figure 8.10



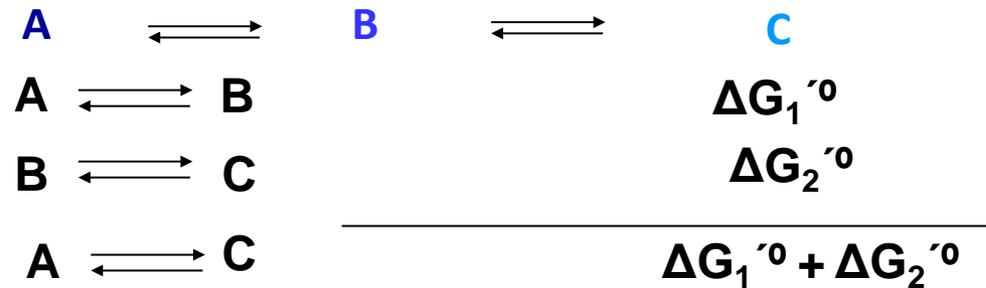
As células usam os para conseguir realizar as transformações metabólicas necessárias dois tipos de reações

ΔG negativo (tendência a formação produto)

ΔG positivo (tendência a formação reagente)

Como isso pode ocorrer?

Acoplamento de reações

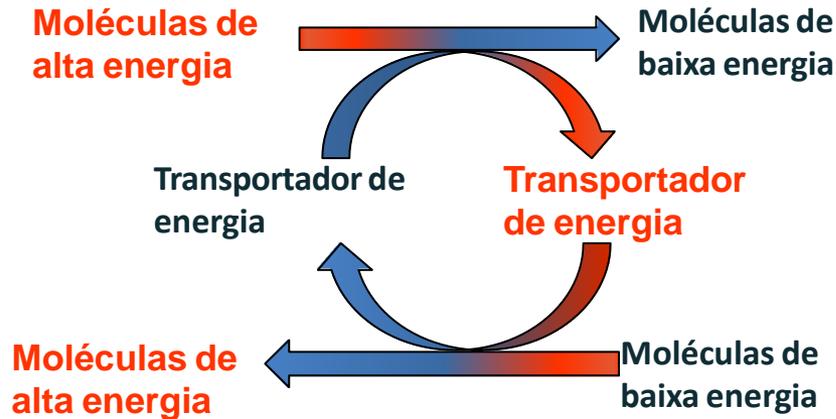


Os valores de $\Delta G'^{\circ}$ são aditivos para reações químicas seqüenciais que apresentam um intermediário comum

Reações químicas especiais responsáveis pelo fluxo de energia nos organismos vivos

Transferência de grupos fosforil - ATP

Transferência de elétrons – reações de óxido-redução



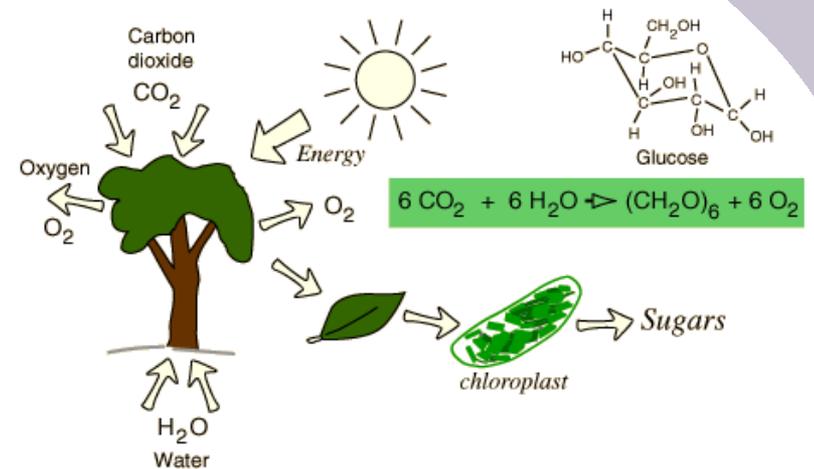
Promovidas por moléculas transportadoras de energia

Como os sistemas biológicos se desenvolvem e mantêm alto grau de ordem?
É uma violação da 2a Lei?

Ordem pode ser obtida as custas de energia

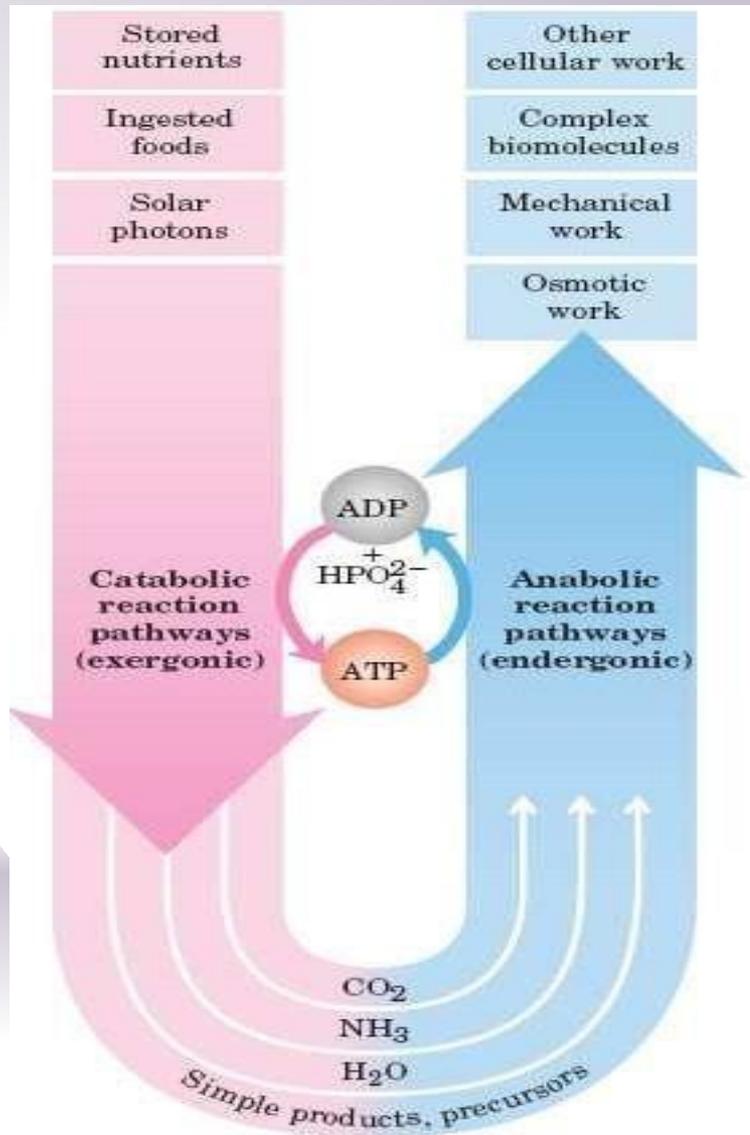


A fotossíntese converte energia solar em energia potencial nas moléculas de glicose com alto grau de organização.



Nos animais as mitocôndrias celulares usam moléculas de açúcar para formar moléculas altamente energéticas para ordenar e estruturar as moléculas.

* **→ 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