

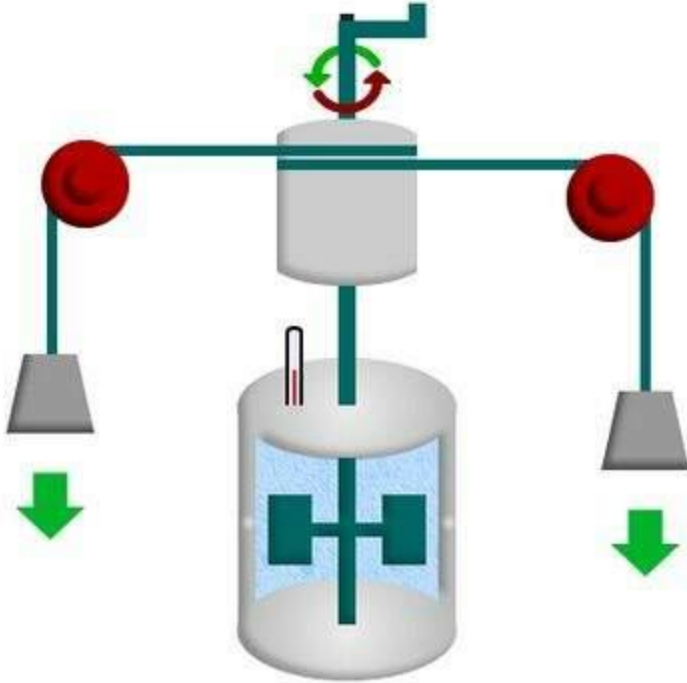


# Bioenergética

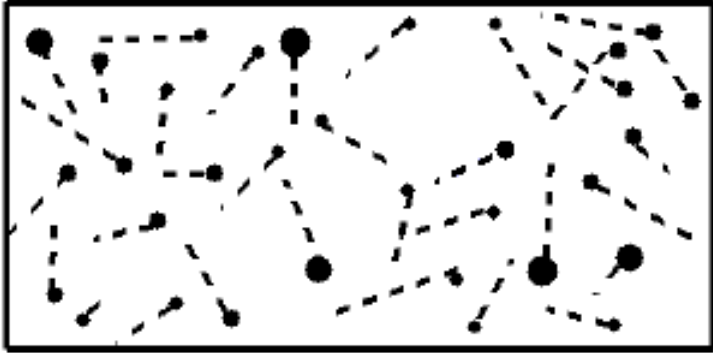
QBQ0204

Felipe Jun Fuzita

## Primeira Lei da Termodinâmica



*Joule pode calcular, através da experiência, a quantidade de energia que, fornecida à água, era responsável pela elevação da temperatura.*



Temperature is a measure of  
the average kinetic energy of  
the gas molecules.

$PV = nRT$  , considera 1 mol  $R \sim 2 \text{ cal/grau}$   $T \sim 300 \text{ grau K}$

$PV \text{ à } 25 \text{ C} \sim 600 \text{ cal}$  ou  $0.6 \text{ Kcal}$ .



Sistemas podem ser organismos, células, um tubo de ensaio etc.

é definido como a parte do universo que está sob consideração.

- **sistema aberto** (**seres vivos**), onde se verificam trocas de energia e de matéria com o meio envolvente;
- **sistema fechado**, onde ocorrem apenas transferências de energia;
- **sistema isolado**, em que não há permutas de energia nem de matéria.

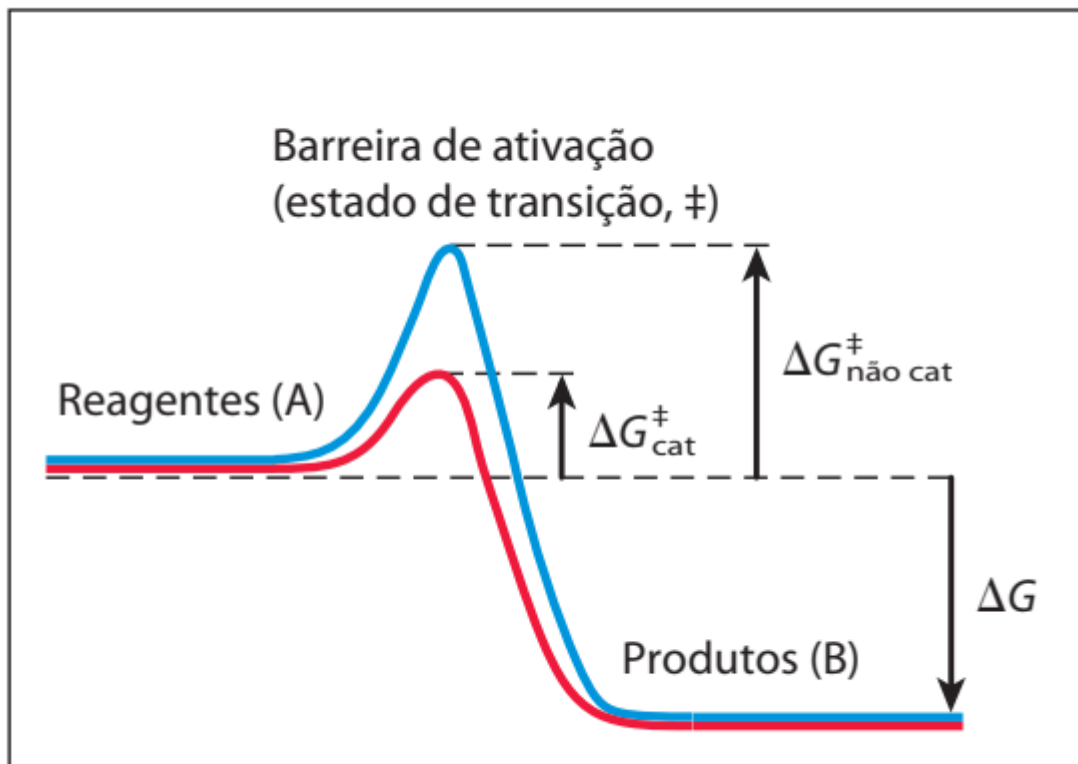
O Calorímetro é um **SISTEMA FECHADO**

No qual se coloca a substância que se quer medir o “**CALOR**” ou seja uma dada quantidade da substância (alimento) é queimada e comparada à quantos gramas de gelo pode ser derretido!!!  
Gelo por que conhecemos o Calor Latente de Água e assim determinamos por comparação o “calor” do alimento.

# As transformações biológicas de energia obedecem às leis da termodinâmica

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 pode ser transportada de uma região para outra, mas não pode ser criada ou destruída.* A segunda lei da termodinâmica, que pode ser enunciada de diferentes formas, diz que o universo sempre tende para o aumento da desordem: *em todos os processos naturais, a entropia do universo aumenta.*

Energia livre, G



Coordenada da reação (A  $\rightarrow$  B)

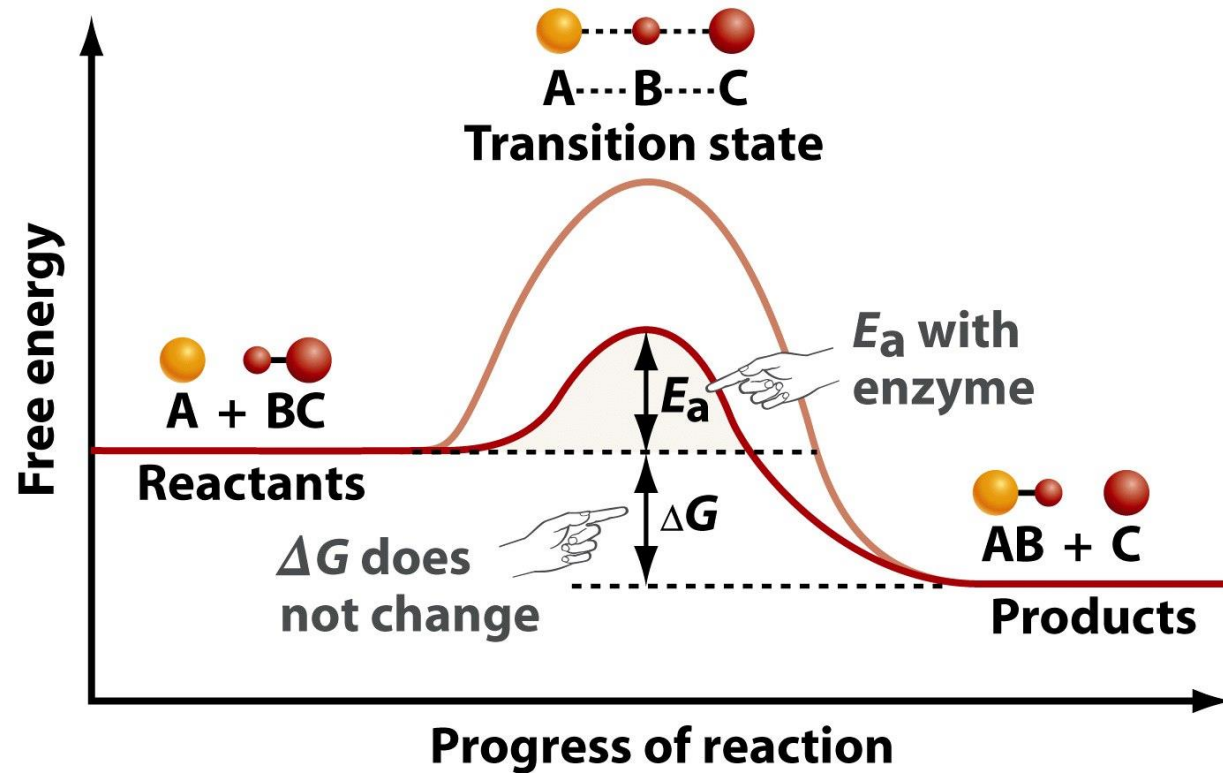


Figure 3-21 Biological Science, 2/e

© 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

**Energia livre de Gibbs,  $G$** , expressa a quantidade de energia capaz de realizar trabalho durante uma reação à temperatura e pressão constantes. Quando uma reação ocorre com a liberação de energia livre (ou seja, quando o sistema se transforma de modo a possuir menos energia livre), a variação da energia livre,  $\Delta G$ , possui um valor negativo e a reação é chamada de exergônica. Nas reações endergônicas, o sistema adquire energia livre e o  $\Delta G$  é positivo.

**Entalpia,  $H$** , é o conteúdo de calor do sistema reagente. Ela reflete o número e o tipo de ligações químicas nos reagentes e produtos. Quando uma reação química libera calor, ela é denominada exotérmica; o conteúdo de calor dos produtos é menor do que o dos reagentes, e  $\Delta H$  possui, por convenção, um valor negativo. Os sistemas reagentes que captam calor do meio são endotérmicos e possuem valores positivos de  $\Delta H$ .

**Entropia,  $S$** , é uma expressão quantitativa da aleatoriedade ou desordem de um sistema (ver Quadro 1-3). Quando os produtos de uma reação são menos complexos e mais desordenados do que os reagentes, a reação ocorre com ganho de entropia.

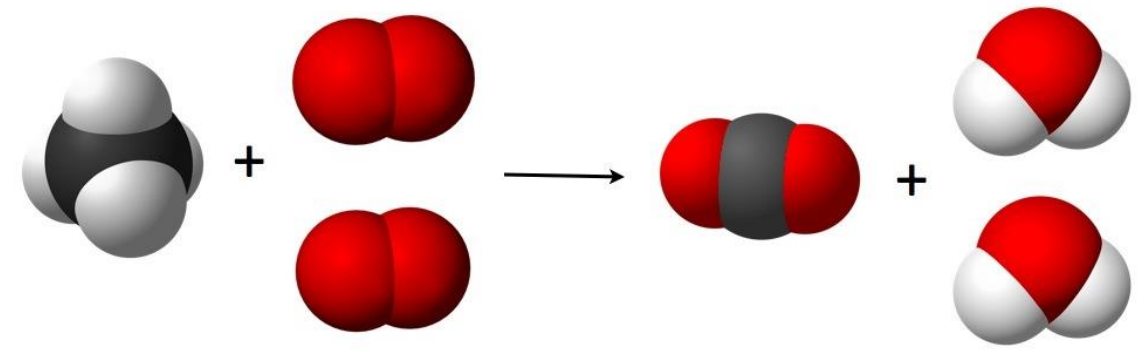
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

**Primeira lei da termodinâmica: a energia não é criada ou destruída, ela muda de forma (ex. energia potencial para energia cinética).**

**Segunda lei da termodinâmica: a entropia do universo está sempre aumentando. Entropia = “desorganização”, “energia mais dispersa”**

**Produtos — Reagentes**

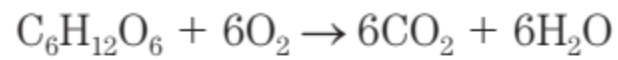
$\Delta H$  positivo- endotérmico (consome calor)



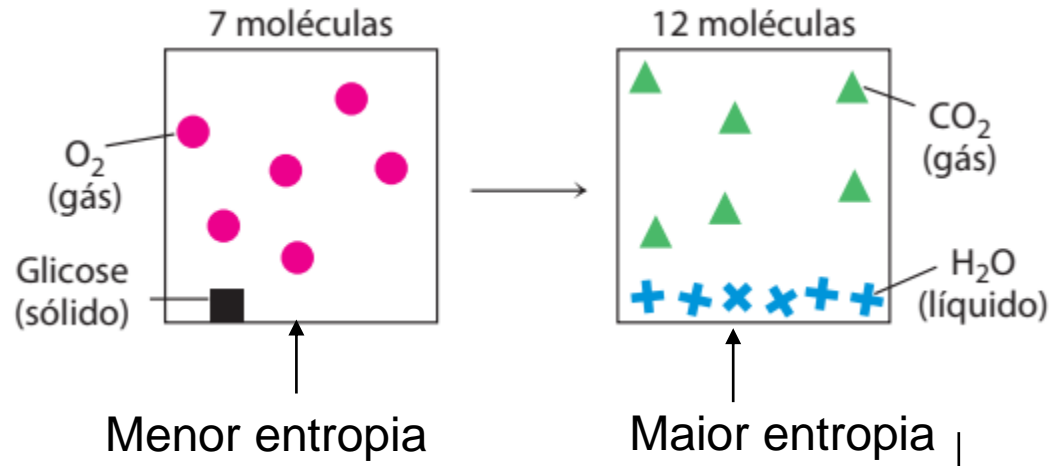
**Produtos — Reagentes**

$\Delta H$  negativo- exotérmico (libera calor)

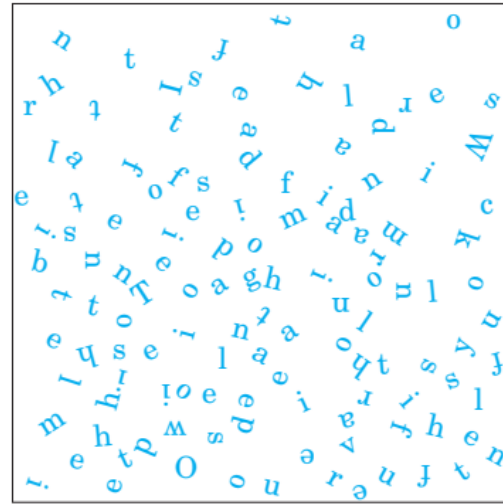




Pode-se representar isto esquematicamente como



*There is a tide in the affairs of men,  
Which, taken at the flood, leads on to fortune;  
Omitted, all the voyage of their life  
Is bound in shallows and in miseries.*



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



Energeticamente favorável ( $\Delta H$  negativo- exotérmico)

Entropicamente favorável ( $\Delta S$  positivo)

*Sempre espontâneo (exergônico)*



Energeticamente desfavorável ( $\Delta H$  positivo- endotérmico)

Entropicamente desfavorável ( $\Delta S$  negativo)

*Nunca espontâneo (endergônico)*



Energeticamente desfavorável ( $\Delta H$  positivo- endotérmico)

Entropicamente favorável ( $\Delta S$  positivo)

*espontâneo a altas temperaturas*



Energeticamente favorável ( $\Delta H$  negativo - exotérmico)

Entropicamente desfavorável ( $\Delta S$  negativo)

*espontâneo a baixas temperaturas*

O valor de ***delta G varia*** de acordo com as concentrações iniciais de A e B.

A reação sempre atingirá o ***mesmo equilíbrio***.

Tabela 4.1 Sinal de  $\Delta G$  para algumas situações (I a V) de concentrações iniciais de A e B, na reação  $A \rightleftharpoons B$ , com  $K_{eq} = 2$ .

Situação	Concentrações iniciais		Transformação ocorrida	Sinal de $\Delta G$
	[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

Varição de energia livre **padrão**  $\Delta G^{\circ'}$

Varição entre o instante inicial da reação e o equilíbrio, com concentrações **1M de cada espécie, 25 °C, 1 atm e pH 7**

A apóstrofo indica que é em **pH 7**, pois isso se aplica a **Bioquímica**, caso contrário seria em **pH zero** ( $\Delta G^{\circ}$ ).



Varição de energia livre padrão  $\Delta G'^{\circ}$



a constante de equilíbrio,  $K_{eq}$ , é dada por

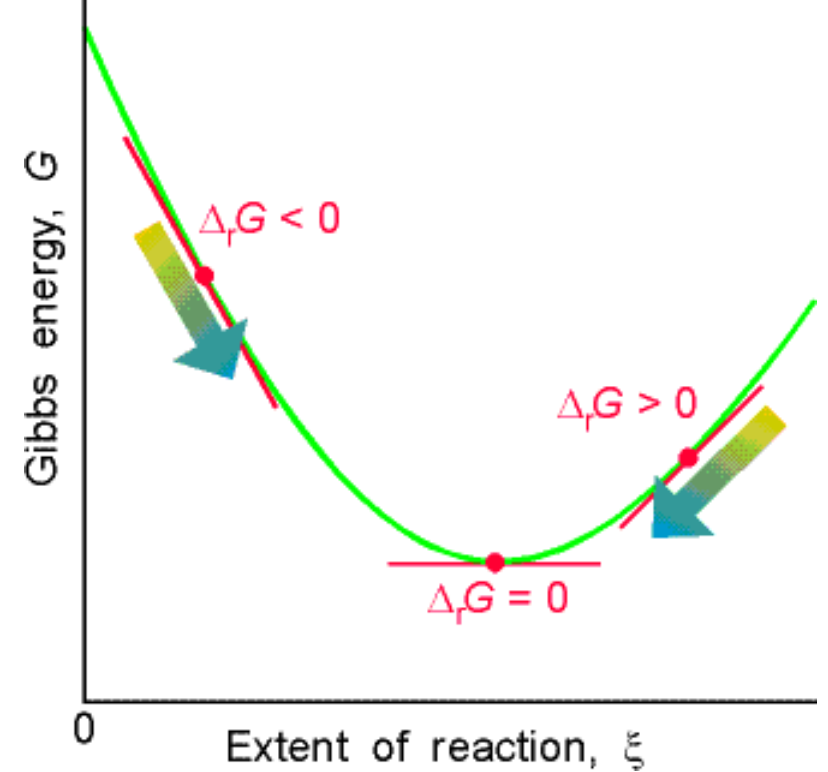
$$K_{eq} = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$

$\Delta G = \Delta G'^{\circ} + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$  Nesta equação se observa qual a variação de energia livre de acordo com a concentração inicial das espécies.

$0 = \Delta G = \Delta G'^{\circ} + RT \ln \frac{[C]_{eq} [D]_{eq}}{[A]_{eq} [B]_{eq}}$  No equilíbrio a variação de energia livre é zero, pois a taxa de formação de produtos e reagentes é igual.

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

$\Delta G'^{\circ}$  = Variação padrão de energia livre, não muda, é constante. Calculada a partir de concentrações 1M de todas as espécies. O seu valor, portanto, indica para que lado a reação tende nesta situação.



**TABELA 13-3**

Relação entre os valores de  $K'_{\text{eq}}$  e  $\Delta G'^{\circ}$  e o sentido das reações químicas

Quando $K'_{\text{eq}}$ é...	$\Delta G'^{\circ}$ é...	Iniciando com 1 M de todos os componentes, a reação...
$> 1,0$	negativo	ocorre no sentido direto
$1,0$	zero	está no equilíbrio
$< 1,0$	positivo	ocorre no sentido inverso

$$0 = \Delta G = \Delta G'^{\circ} + RT \ln \frac{[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}}}$$

$$\Delta G'^{\circ} = -RT \ln K'_{\text{eq}}$$

Substituting  $R = 8.315 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$  and  $T = 298 \text{ K}$  (corresponding to  $25^{\circ}\text{C}$ ) gives

$$K'_{\text{eq}} = 10^{-\Delta G'^{\circ}/2.47} \quad (7)$$

$$0 = \Delta G^{\circ'} + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (2)$$

and so

$$\Delta G^{\circ'} = -RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (3)$$

The equilibrium constant under standard conditions,  $K'_{\text{eq}}$ , is defined as

$$K'_{\text{eq}} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (4)$$

Substituting equation 4 into equation 3 gives

$$\Delta G^{\circ'} = -RT \ln K'_{\text{eq}} \quad (5)$$

which can be rearranged to give

$$K'_{\text{eq}} = 10^{-\Delta G^{\circ'}/RT} \quad (6)$$

**TABELA 13-2** Relação entre as constantes de equilíbrio e as variações de energia livre das reações químicas

$K'_{\text{eq}}$	$\Delta G^{\circ'}$	
	(kJ/mol)	(kcal/mol)*
$10^3$	-17,1	-4,1
$10^2$	-11,4	-2,7
$10^1$	-5,7	-1,4
1	0,0	0,0
$10^{-1}$	5,7	1,4
$10^{-2}$	11,4	2,7
$10^{-3}$	17,1	4,1
$10^{-4}$	22,8	5,5
$10^{-5}$	28,5	6,8
$10^{-6}$	34,2	8,2

Como fazer uma avaliação rápida!!!

Associa **H** com **ligação química** e **S** com **número de estados**



1a moléc.    3s moléc.    2s moléc.

Qual a previsão o equilíbrio será dirigido por H ou por S??

Note ambos H e S são energias cal/mol e cal/grau . Eles são opostos  
Daí  $G = \text{Energia útil}$



## DHAP $\longleftrightarrow$ GAP

Como exemplo, calculemos  $\Delta G^{\circ}$  e  $\Delta G$  para a isomerização da di-hidroxiacetona fosfato (DHAP) em gliceraldeído 3-fosfato (GAP). Essa reação ocorre na glicólise (Capítulo 16). No equilíbrio, a razão entre GAP e DHAP é de 0,0475 a 25°C (298 K) e pH 7. Por conseguinte,  $K'_{eq} = 0,0475$ . A variação padrão de energia livre para essa reação é então calculada pela equação 5:

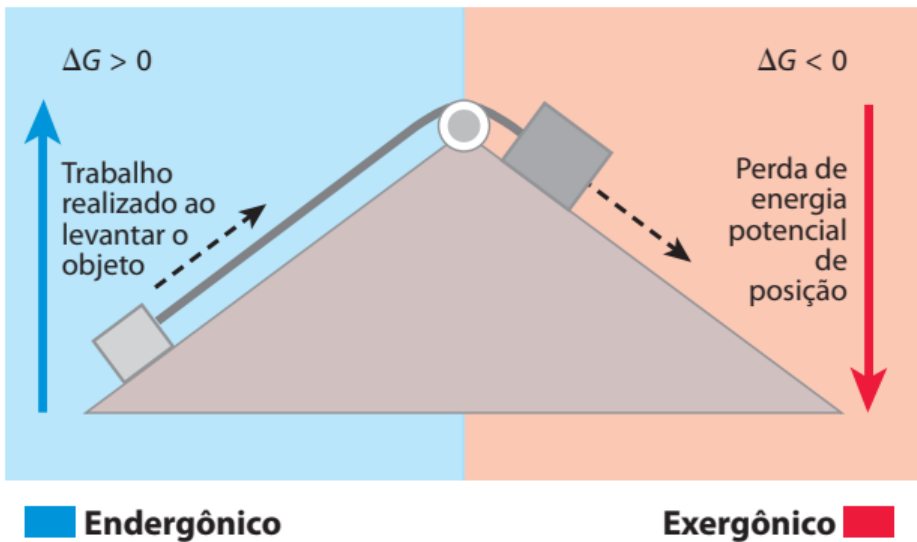
$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ} &= -RT \ln K'_{eq} \\ &= -8,315 \times 10^{-3} \times 298 \times \ln (0,0475) \\ &= +7,53 \text{ kJ mol}^{-1} (+1,80 \text{ kcal mol}^{-1})\end{aligned}$$

Nessas condições, a reação é endergônica. O DHAP não é convertido espontaneamente em GAP.

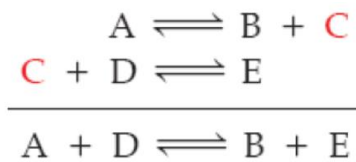
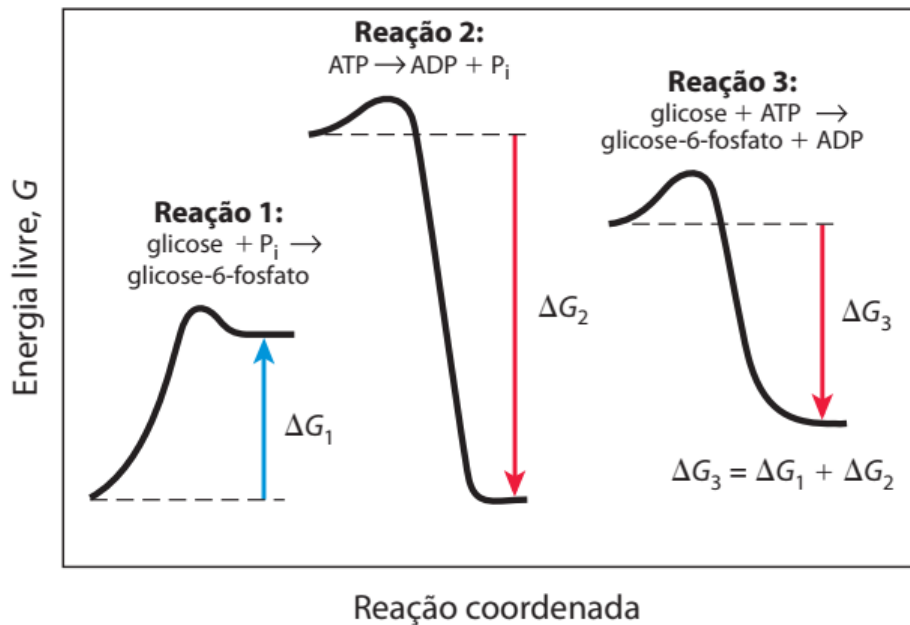
Calculemos agora  $\Delta G$  para essa reação, quando a concentração inicial de DHAP é de  $2 \times 10^{-4}$  M, e a concentração inicial de GAP é de  $3 \times 10^{-6}$  M. Substituindo esses valores na equação 1, temos

$$\begin{aligned}\Delta G &= 7,53 \text{ kJ mol}^{-1} + RT \ln \frac{3 \times 10^{-6} \text{ M}}{2 \times 10^{-4} \text{ M}} \\ &= 7,53 \text{ kJ mol}^{-1} - 10,42 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -2,89 \text{ kJ mol}^{-1} (-0,69 \text{ kcal mol}^{-1})\end{aligned}$$

### (a) Exemplo mecânico



### (b) Exemplo químico



$$\Delta G^{\circ} = +13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^{\circ} = -22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

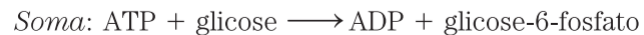
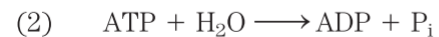
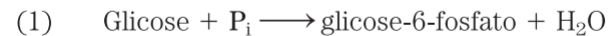
$$\Delta G^{\circ} = -9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



O valor positivo de  $\Delta G^{\circ}$  indica que, em condições-padrão, a reação não tenderá a ocorrer espontaneamente no sentido representado. Outra reação celular, a hidrólise de ATP em ADP e P<sub>i</sub>, é muito exergônica:



Essas duas reações compartilham os intermediários comuns, P<sub>i</sub> e H<sub>2</sub>O, e podem ser expressas como reações sequenciais:



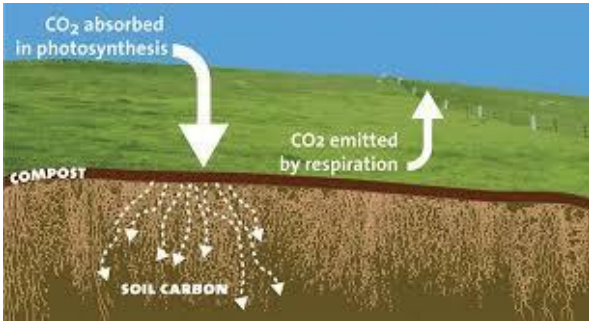
# ENERGIA e VIDA

## Organismos estão no equilíbrio termodinâmico?

Por definição, um dado sistema está num estado de equilíbrio se as grandezas termodinâmicas (pressão, temperatura e composição química, isto é, número de mols de cada substância constituinte) que o caracterizam não variam com o passar do tempo.

# ENERGIA e VIDA

Organismos estão longe do equilíbrio termodinâmico



*Fototrópicos*

Luz solar



*Quimiotróficos*

Oxidação compostos do meio ambiente

Requerem contínuo suprimento de energia e de compostos químicos

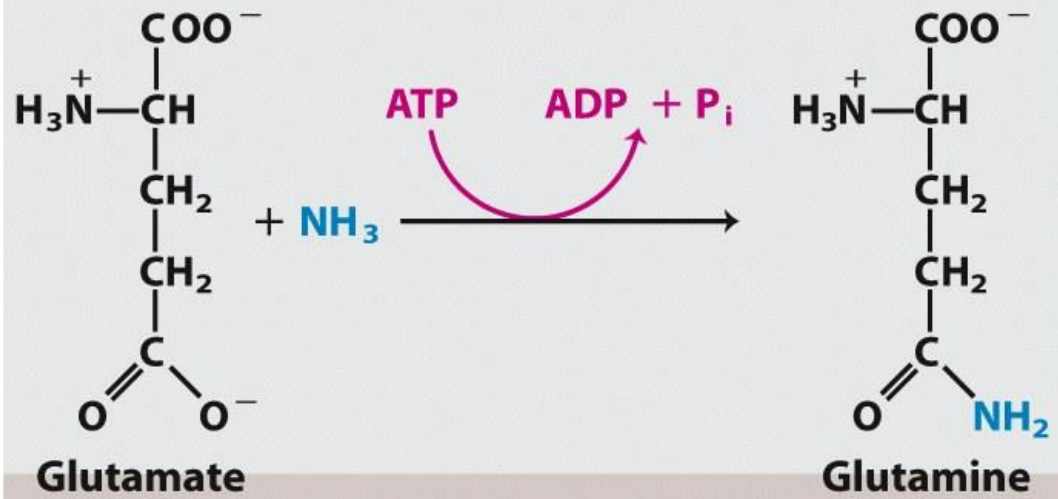
Gasto de energia para manter a vida

Os seres vivos são *sistemas abertos*



Como a quebra do ATP favorece uma reação?

(a) Written as a one-step reaction



O ATP não doa energia, ele apenas participa de uma reação exequível.

# Reações que usam a energia do ATP têm mais de um passo

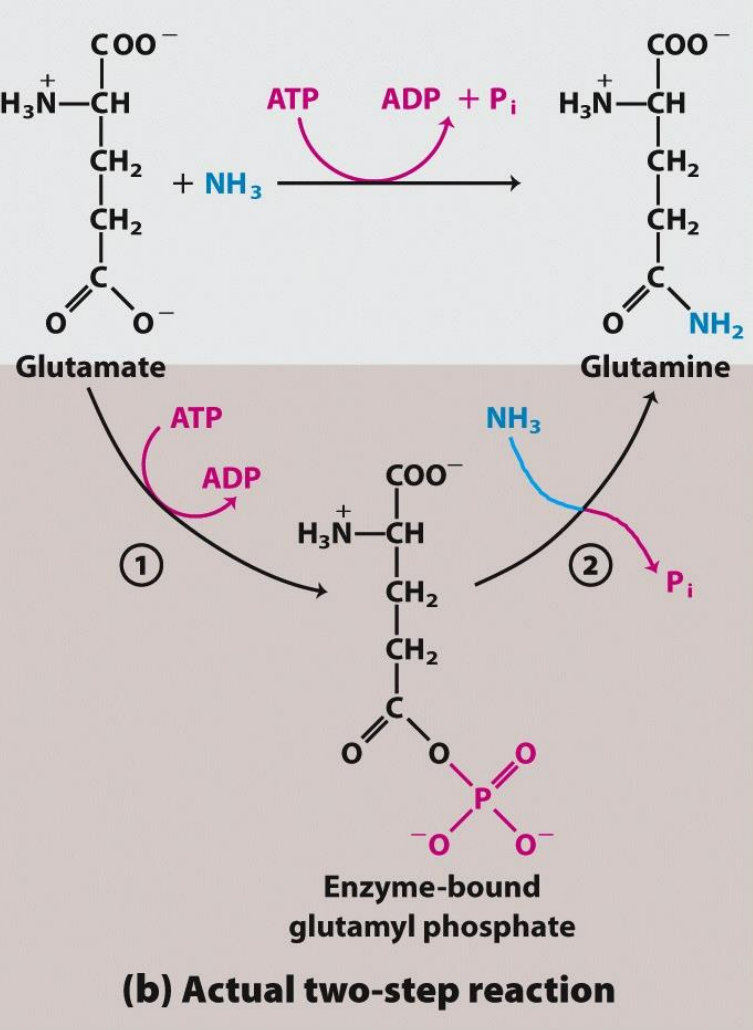


Figure 13-18  
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition  
© 2008 W. H. Freeman and Company

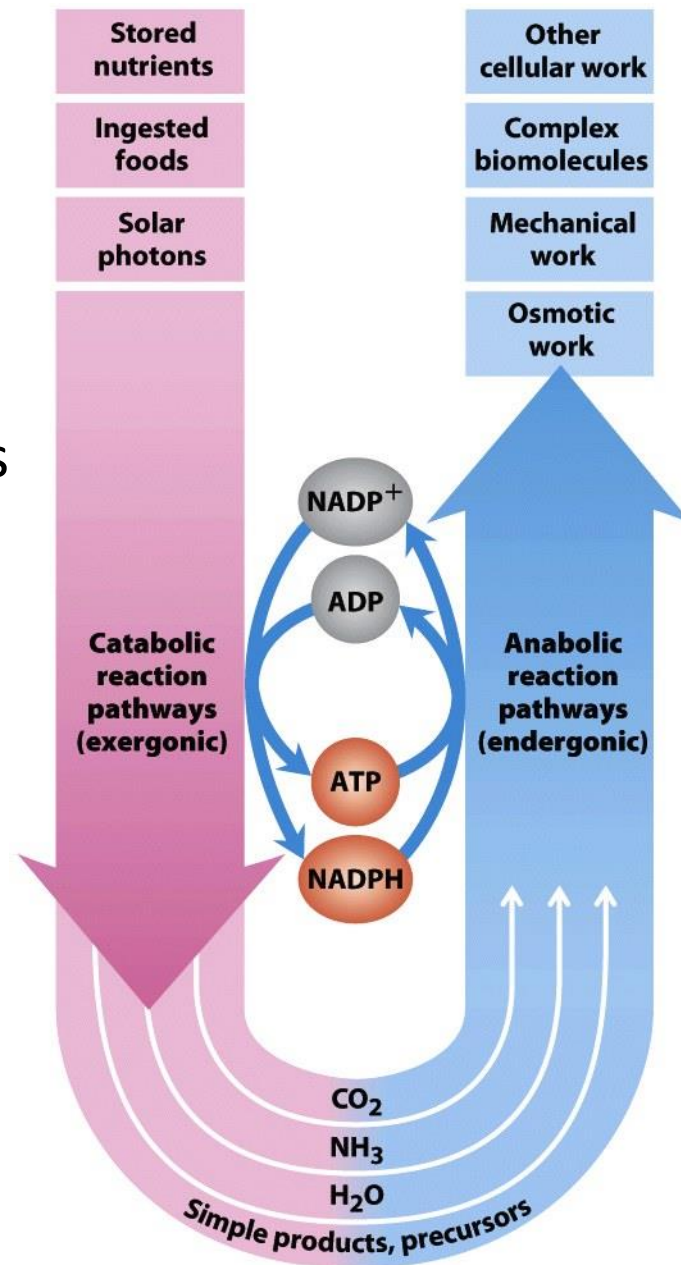
Processos de catabolismo e anabolismo são acoplados

- **Catabolismo**

- oxidação de compostos
- produção de ATP

- **Anabolismo**

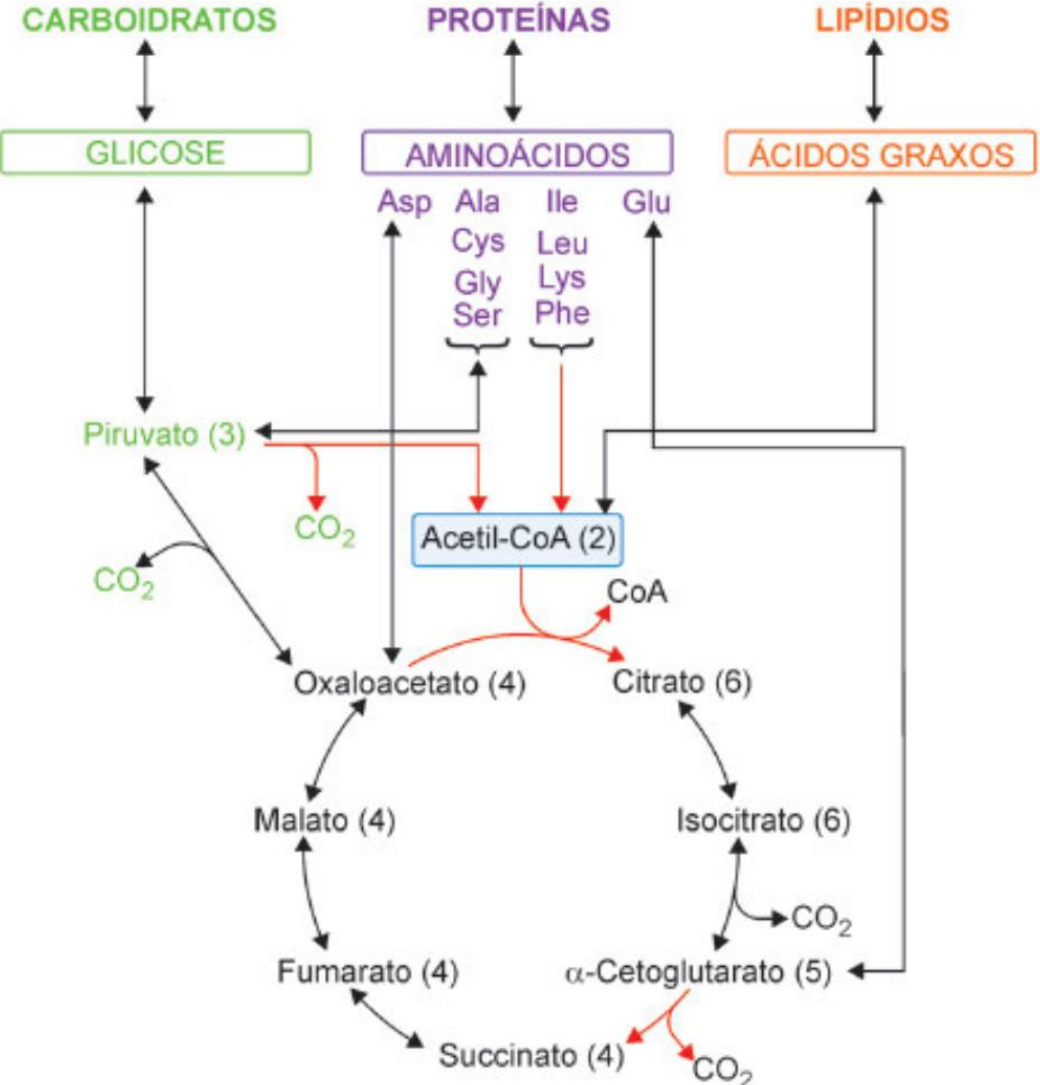
- redução de compostos
- realização de trabalho
- gasto de ATP



**Figure 1-28**  
*Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition*  
© 2008 W. H. Freeman and Company

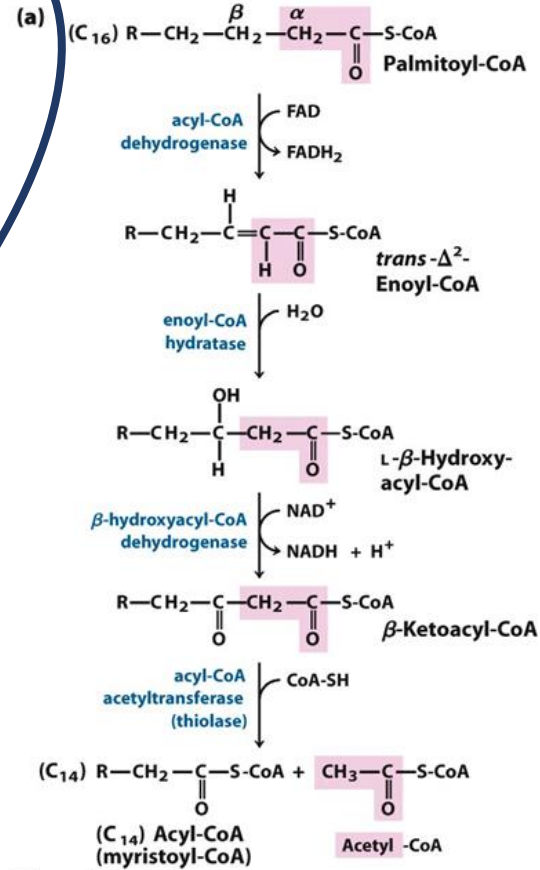
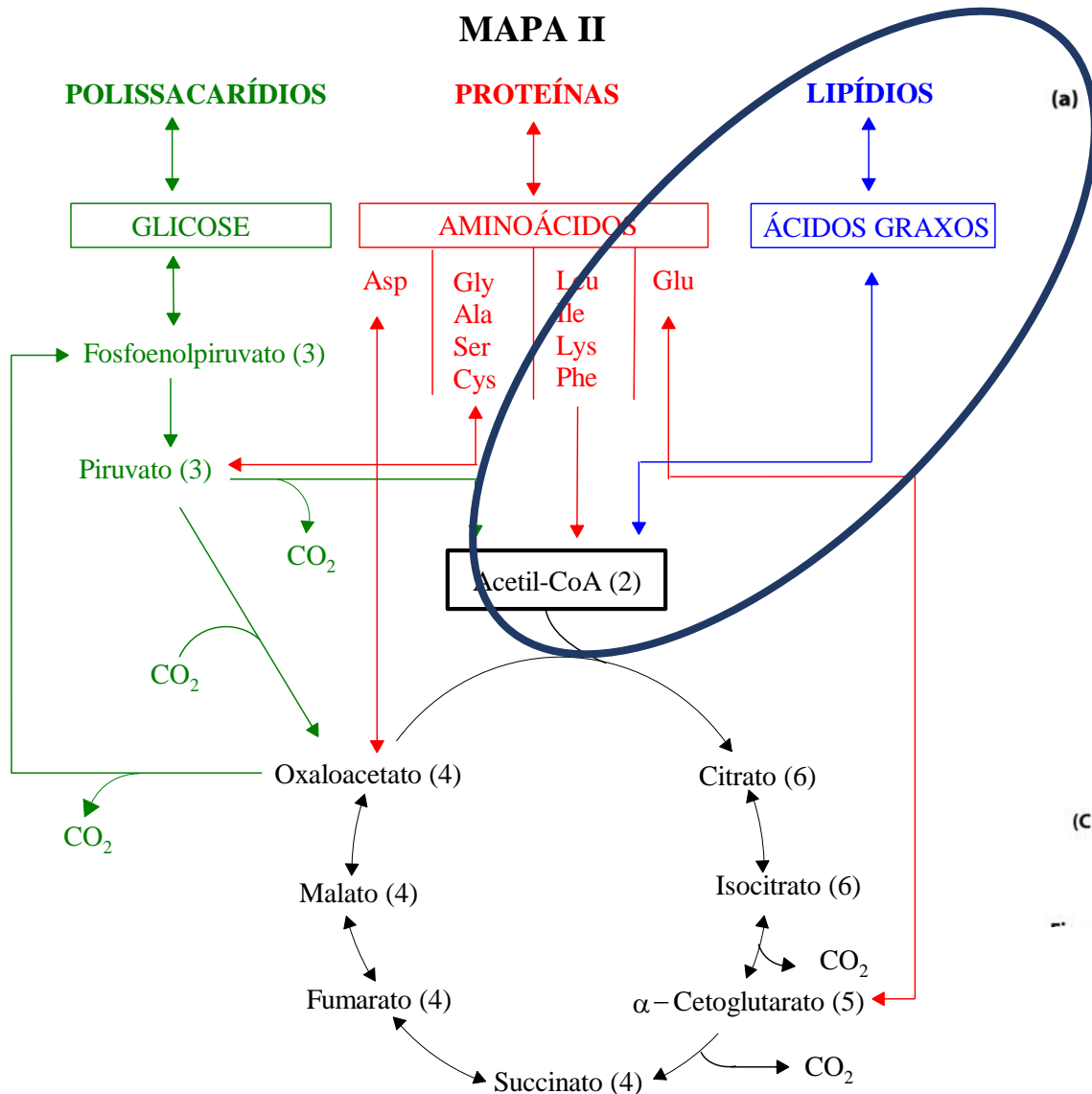
# Mapas metabólicos

# Via metabólica: série de reações relacionadas



# Catabolismo

MAPA II



$\beta$ -oxidação

Degradação/oxidação de compostos para produzir energia

# Anabolismo ou biossíntese

## MAPA II

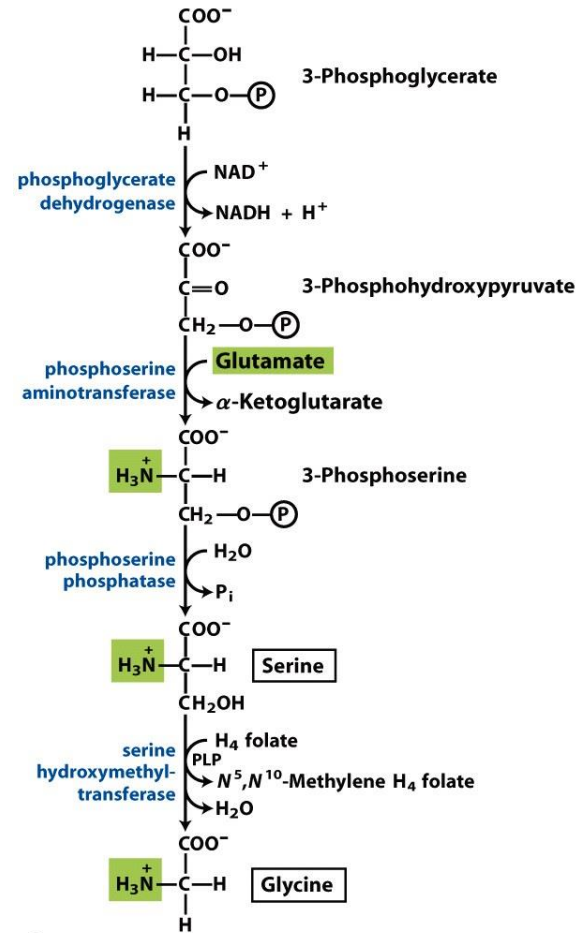
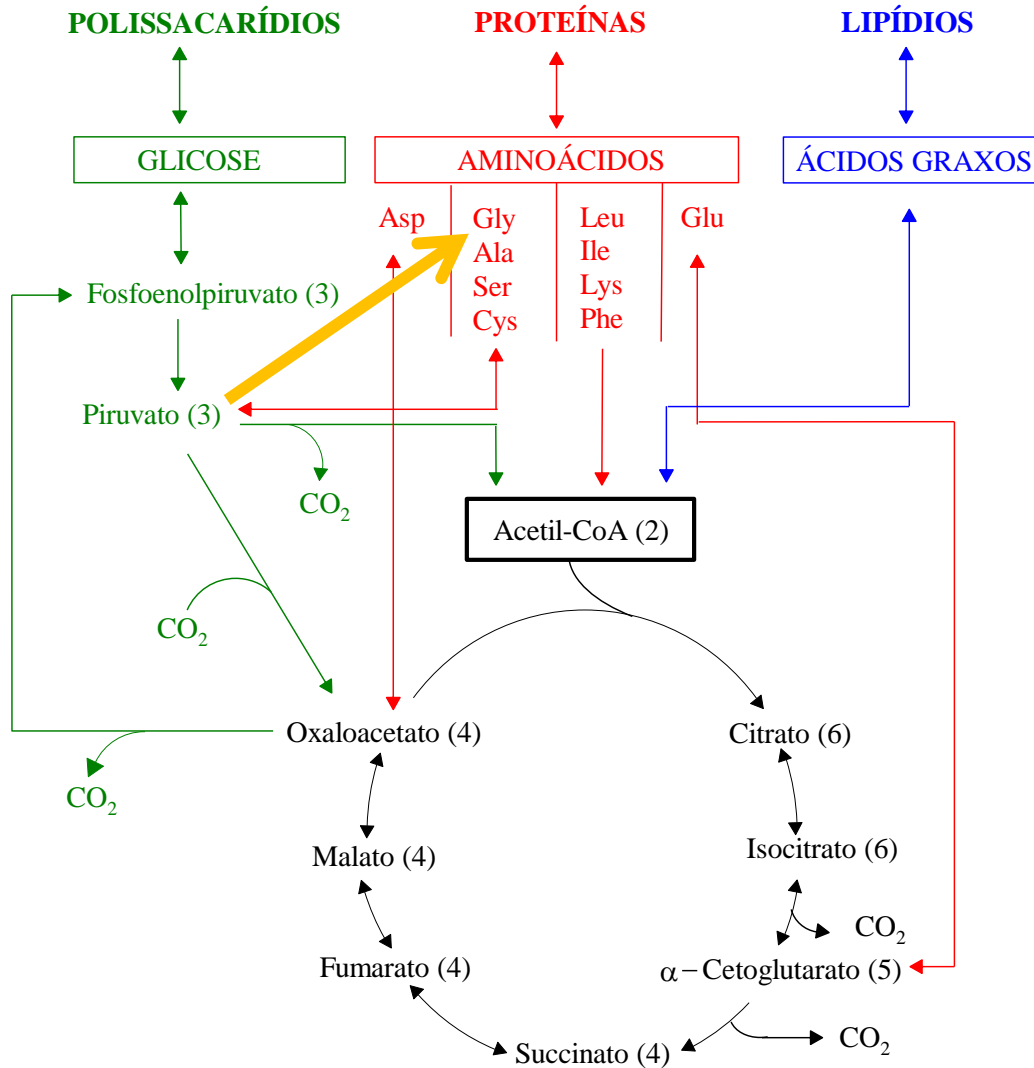


Figure 22-12  
 Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition  
 © 2008 W. H. Freeman and Company

## Síntese de glicina

vias que usam energia para a síntese de compostos



# Estratégias de Regulação do Metabolismo

- Regulação da **quantidade** das enzimas
  - expressão gênica, degradação
- Regulação da **atividade** das enzimas
  - inibição competitiva
  - regulação **alostérica**
  - modificações covalentes
- Ação hormonal
  - hormônios atuam nos dois níveis acima