

BIOENERGETICA

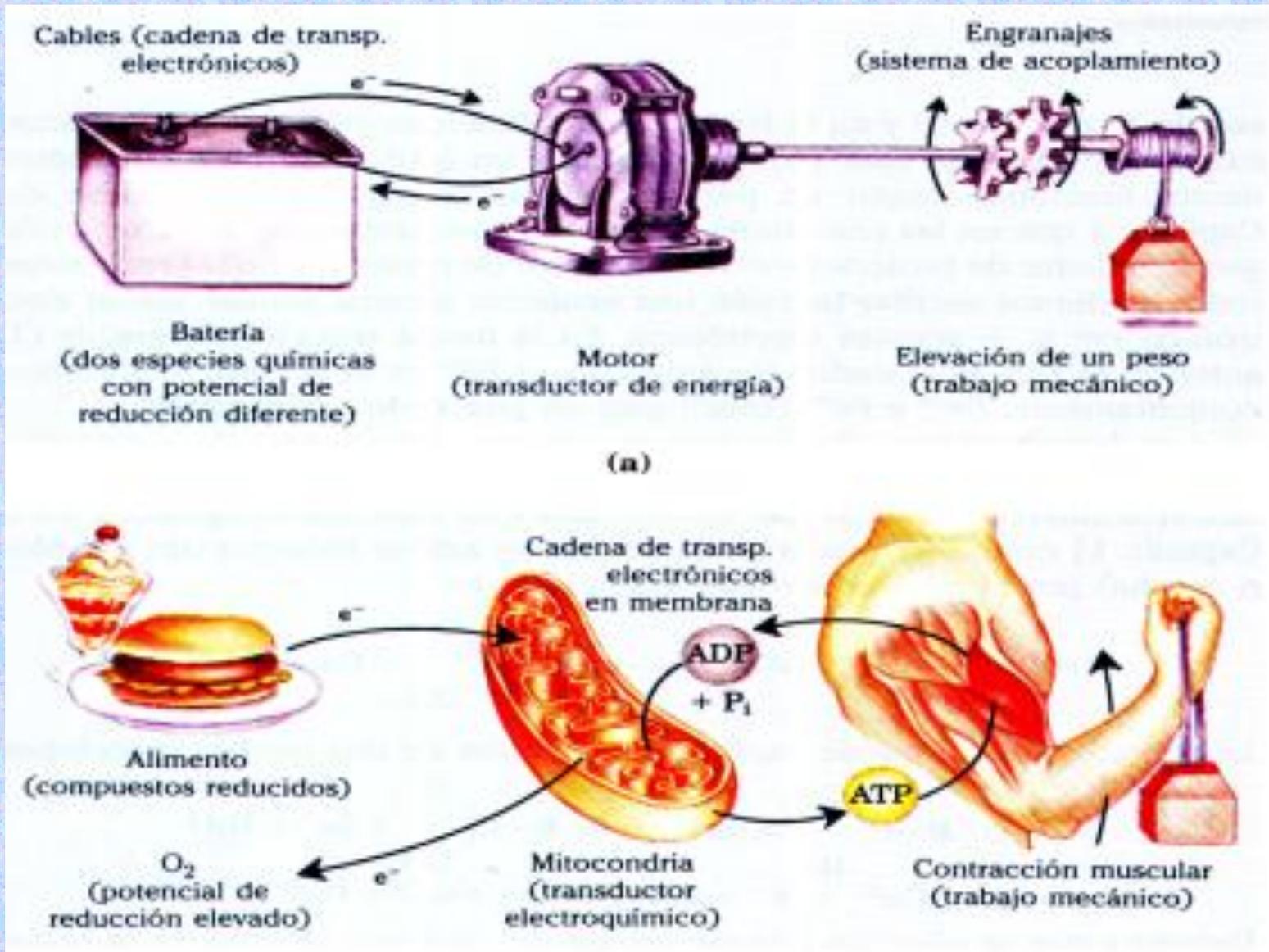
Material de estudio

- Bioenergética. Textos complementarios para el curso de Fisicoquímica.
- Información de las clases teóricas.
- Información de clases de seminarios y trabajos prácticos.
- Química Física, Atkins, sexta edición
Capítulo 9: 9.6 Actividad biológica: la termodinámica del ATP

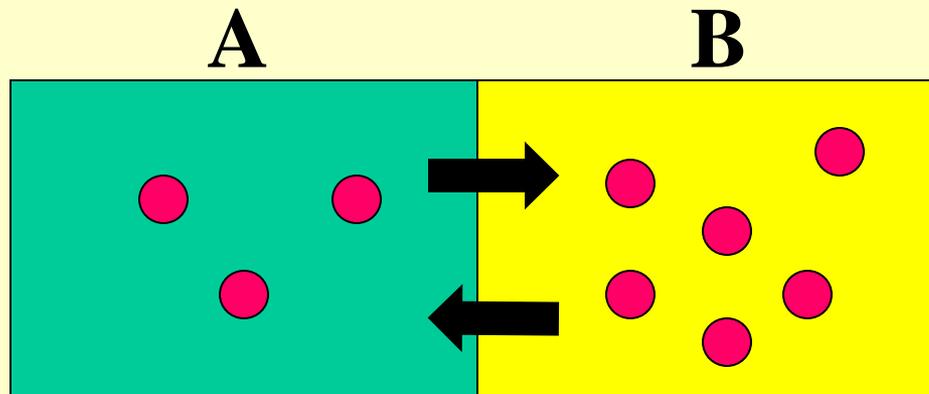
BIOENERGETICA

- ✓ Intercambios de energía de los seres vivos con su medio ambiente
- ✓ Cambios de energía en las reacciones químicas y procesos fisicoquímicos de los seres vivos

Analogía entre seres vivos y otras máquinas

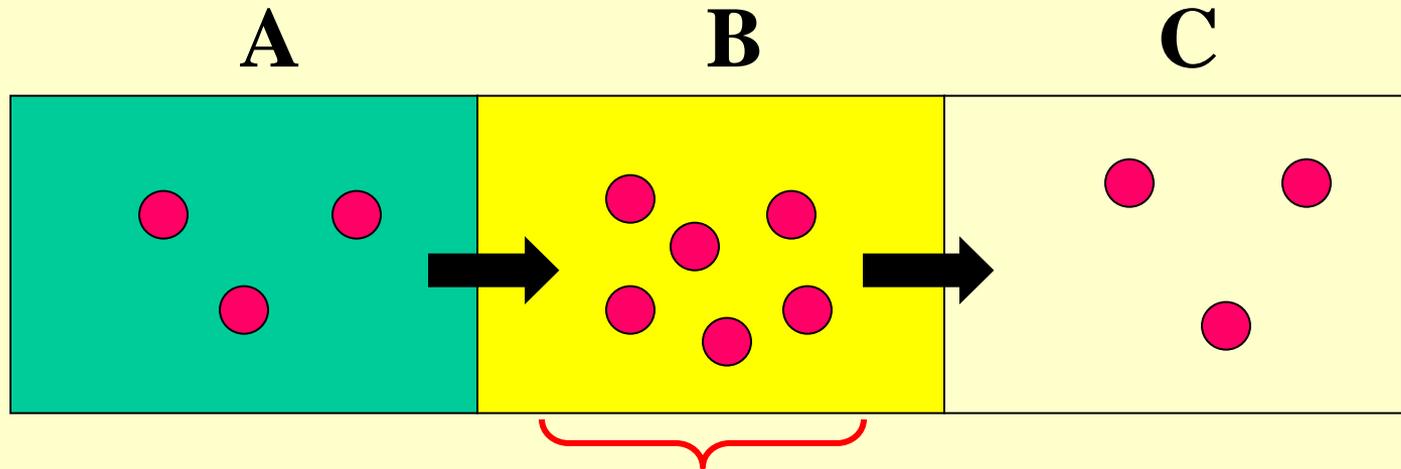


EQUILIBRIO QUÍMICO



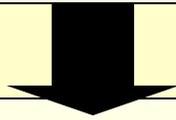
- ✓ Las concentraciones se mantienen constantes en función del tiempo
- ✓ No tienen posibilidad de efectuar trabajo

ESTADO ESTACIONARIO

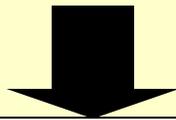


- ✓ Las velocidades de producción y degradación se igualan
- ✓ Tienen capacidad de realizar trabajo

Sistema cerrado

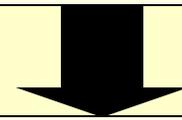


**Evoluciona hacia
el equilibrio**

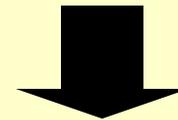


No mantiene la vida

Sistema abierto



Estado estacionario



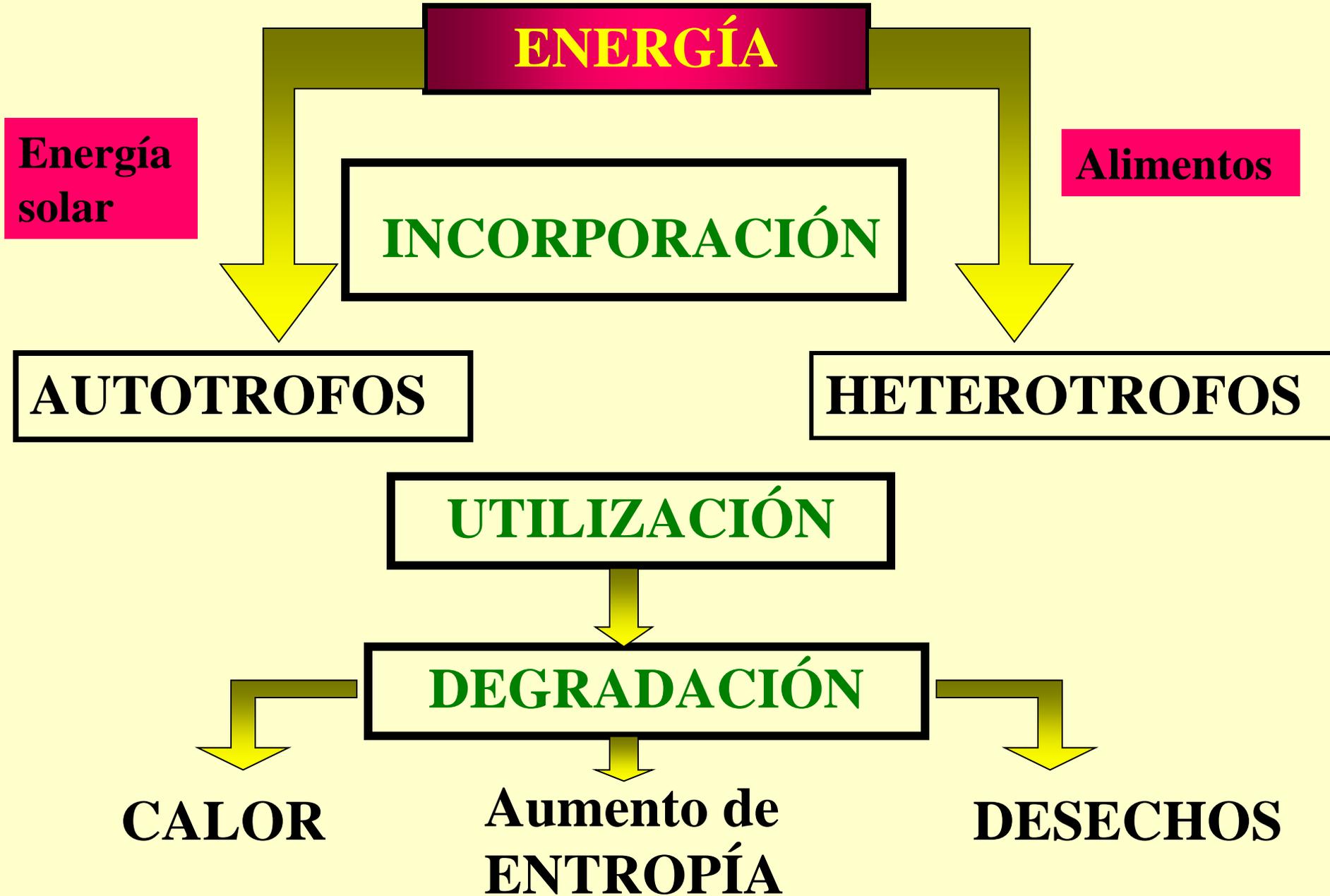
Mantiene la vida

SERES VIVOS

Máquinas
químicas
que operan
a T y P
constantes



Sistemas
termodinámicos
abiertos en
estado
estacionario



METABOLISMO

- Suma de todas las transformaciones químicas que se producen en una célula u organismo
- Procesos en los cuales se obtiene y utiliza la energía

OXIDACIONES BIOLÓGICAS



ESTUDIO DE PROCESOS DE COMBUSTIÓN

Liberación de calor



cámaras
calorimétricas

Consumo de O₂

Liberación de CO₂

Calor de combustión de compuestos orgánicos

	Calor de combustión (kJ/g)	Calor liberado en organismos (kJ/g)
Hidratos de carbono	17,6	17,1
	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	
Grasas	39,7	38,3
	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3(\text{C}_4\text{OH}_7)_3 + 18.5 \text{O}_2 \rightarrow 15\text{CO}_2 + 13 \text{H}_2\text{O}$	
Proteínas	23,8	17,1
	$2 \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} + 14.5 \text{O}_2 \rightarrow$	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} + 7.5 \text{O}_2 \rightarrow$
	$12 \text{CO}_2 + 13 \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$	$5.5 \text{CO}_2 + 5.5 \text{H}_2\text{O} + 0.5 \text{CO}_2(\text{NH}_2)_2$

METABOLISMO BASAL

Energía necesaria para el desarrollo de las funciones vitales y el mantenimiento de la temperatura corporal.

Condiciones para determinación → Funciones reducidas al mínimo

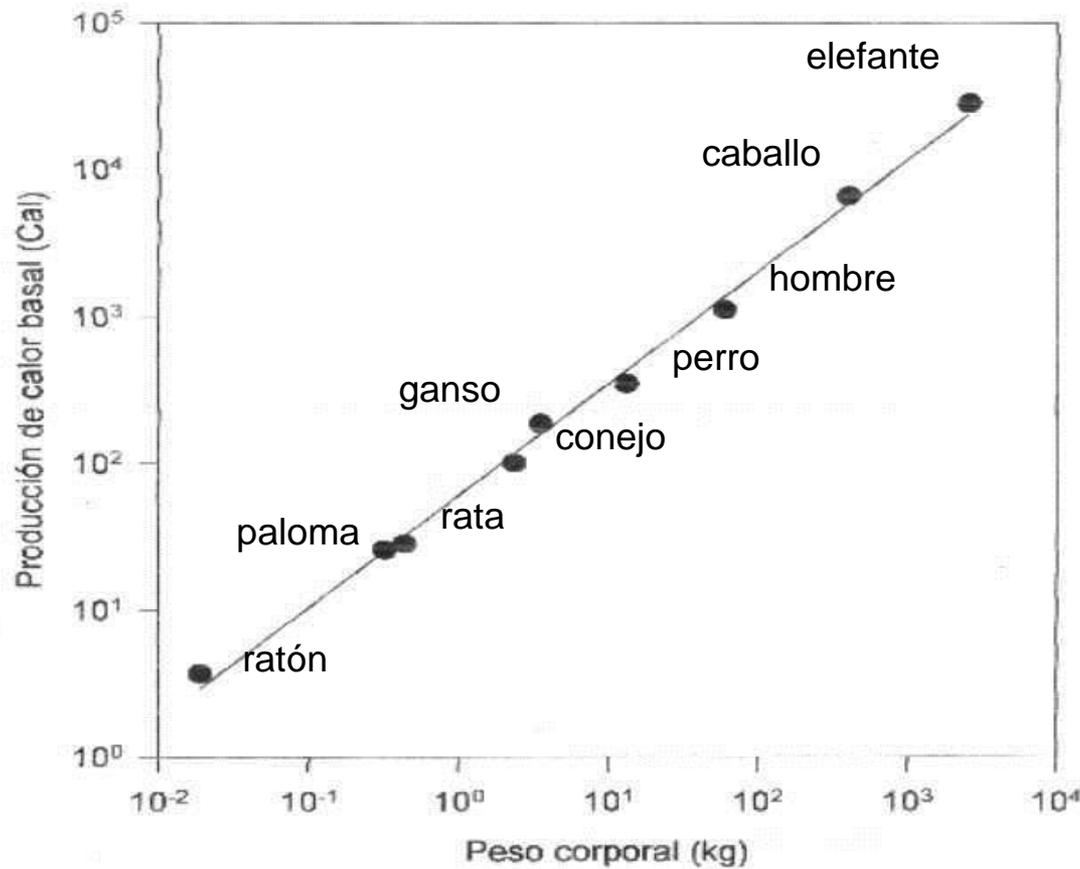
- ✓ reposo muscular (posición acostada)
- ✓ ayuno previo de 12 h
- ✓ despierto y en reposo mental
- ✓ condiciones ambientales que constituyan un microclima térmicamente neutro (20-24° C para un individuo ligeramente vestido)

Producción de calor basal

- Depende de la superficie corporal

$$\text{Metabolismo basal/día} = S \times 24 \text{ h} \times 167 \text{ kJ/m}^2 \text{ h}$$

- Depende del peso corporal



Producción calórica total de un hombre de 70 kg en diversas condiciones de actividad

Condición	Producción calórica (J/h)
Durmiendo	272
Acostado	322
De pie	439
Caminando lento	837
Caminando ligero	1255
Corriendo	2385
Escribiendo a máquina	586
Trabajando en carpintería	1004

Primera Ley de la Termodinámica

**En todo cambio la energía no se crea ni se destruye,
se transforma.**

$$\Delta U = q + w$$

$$\Delta U = q + w$$

$$\Delta U = q_{\text{ingresa}} - q_{\text{egresa}} + w_{\text{ingresa}} - w_{\text{egresa}}$$

$$w_{\text{ingresa}} = 0; q_{\text{ingresa}} = \Delta U_{\text{comb.alim}}$$

$$\Delta U_{\text{sistema}} = \Delta U_{\text{comb.alim}} - q_{\text{egresa}} - w_{\text{egresa}}$$

$$\Delta U_{\text{comb.alim}} = \Delta H_{\text{comb.alim}} - P\Delta V$$

$$\Delta U_{\text{comb.alim}} \approx \Delta H_{\text{comb.alim}}$$

$$\Delta U_{\text{sistema}} = \Delta H_{\text{comb.alim}} - q_{\text{egresa}} - w_{\text{egresa}}$$

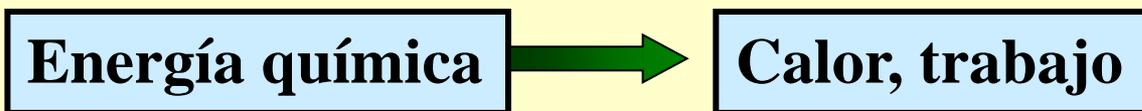
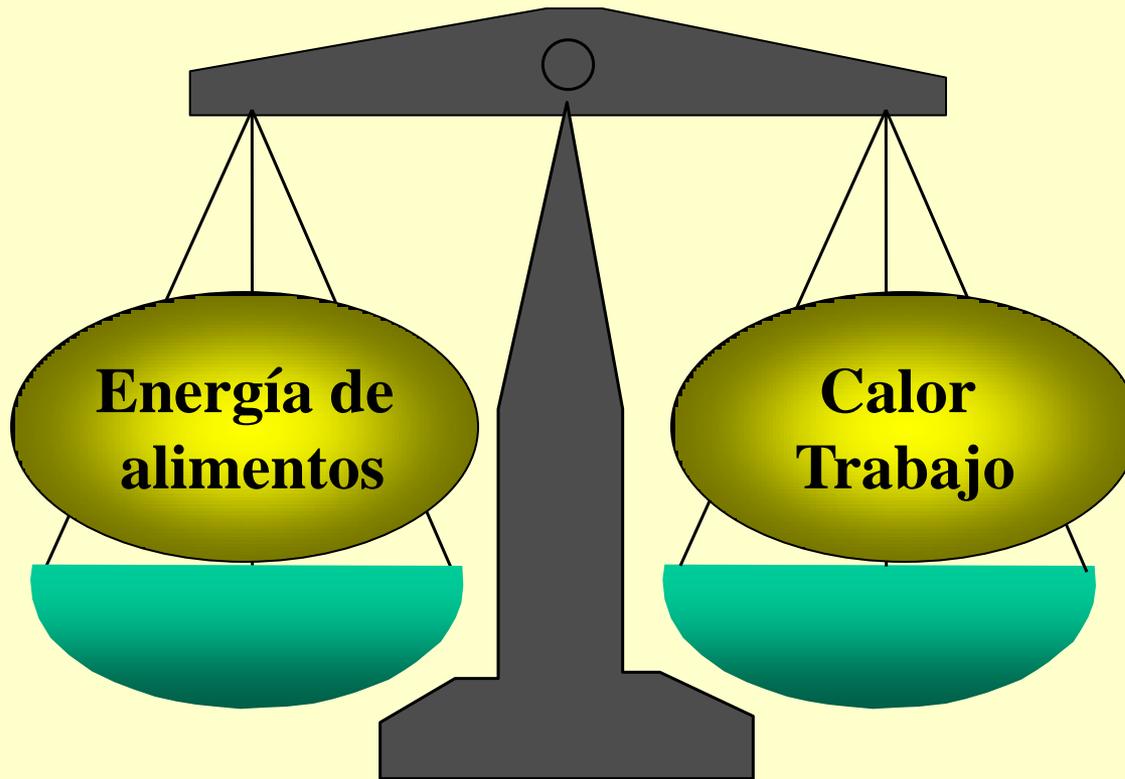
$$w_{\text{egresa}} = 0$$

$$\Delta U_{\text{sistema}} = \Delta H_{\text{comb.alim}} - q_{\text{egresa}}$$

$$\Delta H_{\text{comb.alim}} > 0; q_{\text{egresa}} = q < 0 \text{ para el organismo.}$$

En estado estacionario, sin variación de peso, organismo adulto, intervalos acotados:

$$|\Delta H_{\text{comb.alim}}| = |q + w| \quad \Delta U = 0$$



El individuo mantiene su peso constante

INGESTA: Análisis de los alimentos

	Contenido calórico (kJ/g)	Total (kJ)
--	---------------------------	------------

69 g proteínas	17,1	1180
----------------	------	------

76 g grasas	39,3	2987
-------------	------	------

300 g glúcidos	17,1	5130
----------------	------	------

9297

ENERGÍA LIBERADA: Calorimetría directa

9207 kJ/día

- Energía química de los alimentos $>$ energía liberada como calor+trabajo = **La energía química se transforma en energía química de sustancias de reserva.**

Ejemplo: Crecimiento, embarazo

- Energía química de los alimentos $<$ energía liberada como calor+trabajo = **La energía química de las sustancias de reserva se transforma en calor+trabajo.**

Ejemplo: Pérdida de peso

Segunda Ley de la Termodinámica

Todo proceso espontáneo resulta en un incremento neto de entropía, o desorden, del sistema más sus alrededores

Los organismos vivos presentan un alto grado de orden, ¿se contradice la segunda ley de la termodinámica?

CRECIMIENTO

Célula

**Disminución de entropía
Aumento de energía libre**

Alrededores

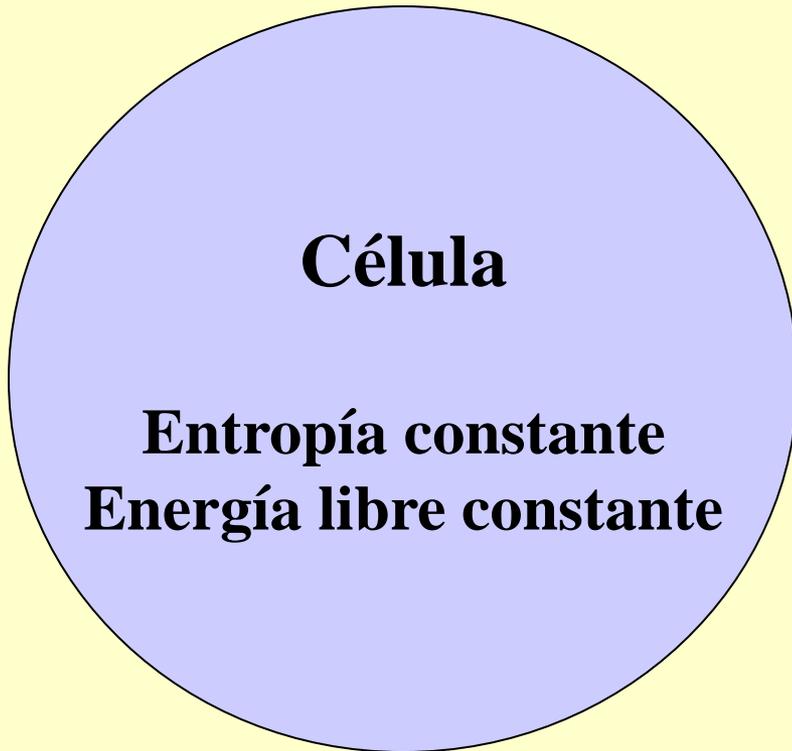
**Aumento de entropía
Disminución de energía libre**

Universo



**Aumento de entropía
Disminución de energía libre**

ESTADO ESTACIONARIO



Alrededores

Aumento de entropía
Disminución de energía libre

Universo



Aumento de entropía
Disminución de energía libre

DEGRADACION

Célula

**Aumento de entropía
Disminución de energía libre**

Alrededores

**Entropía constante
Energía libre constante**

Universo

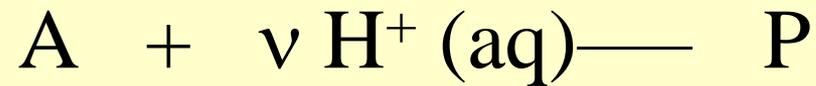


**Aumento de entropía
Disminución de energía libre**

Análisis termodinámico de la actividad biológica: Convenciones

- 1. El estándar biológico de $\text{pH} = 7$ (actividad 10^{-7} , disolución neutra) reemplaza al estado estándar convencional de los iones hidrógeno (actividad unidad, $\text{pH} = 0$). La variación de energía libre estándar a $\text{pH} = 7$ se designa como $\Delta G^{\circ'}$. Las funciones termodinámicas biológicas estándar se designan como $\Delta G^{\circ'}$, $\Delta H^{\circ'}$ y $\Delta S^{\circ'}$.

La relación entre las energías libre de Gibbs estándar biológica y termodinámica de una reacción del tipo



$$\Delta G^\circ = \mu_P - \mu_A - v \mu_{H^+}$$

Si todas las especies distintas del H^+ están en sus estados estándar

$$\Delta G^\circ = \mu_P^\circ - \mu_A^\circ - v \mu_{H^+}$$

$$\mu_{H^+} = \mu_{H^+}^\circ + RT \ln a_{H^+}$$

$$\mu_{H^+} = \mu_{H^+}^\circ - (RT \ln 10) \cdot \text{pH}$$

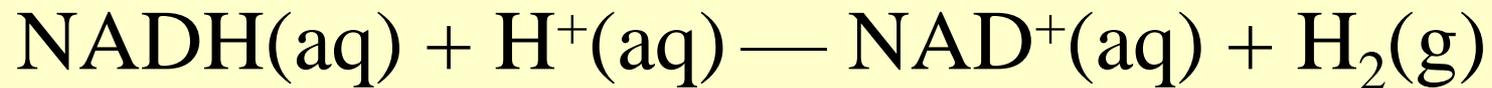
$$\Delta G^{\circ'} = \mu^{\circ}_P - \mu^{\circ}_A - \nu \mu^{\circ}_{H^+} + (\nu RT \ln 10) \text{pH}$$

a $\text{pH} = 7$

$$\Delta G^{\circ'} = \Delta G^{\circ} + 7 \nu RT \ln 10$$

Si los **H⁺** **no participan** en la reacción, es decir $\nu = 0$, no hay diferencia entre los dos valores estándar.

Si los protones intervienen en la reacción es posible que el valor estándar biológico sea incluso de signo opuesto al valor estándar termodinámico. Ejemplo



$$\Delta G^\circ_{310} = -21.8 \text{ kJ/mol} \quad \nu = 1 \quad 7. \ln 10 = 16.1$$

$$R = 8.31 \text{ J/K.mol} \quad T = 310 \text{ K}$$

$$\Delta G^{\circ'} = \Delta G^\circ + 7 \nu RT \ln 10$$

$$\Delta G^{\circ'} = +19.7 \text{ kJ/mol}$$

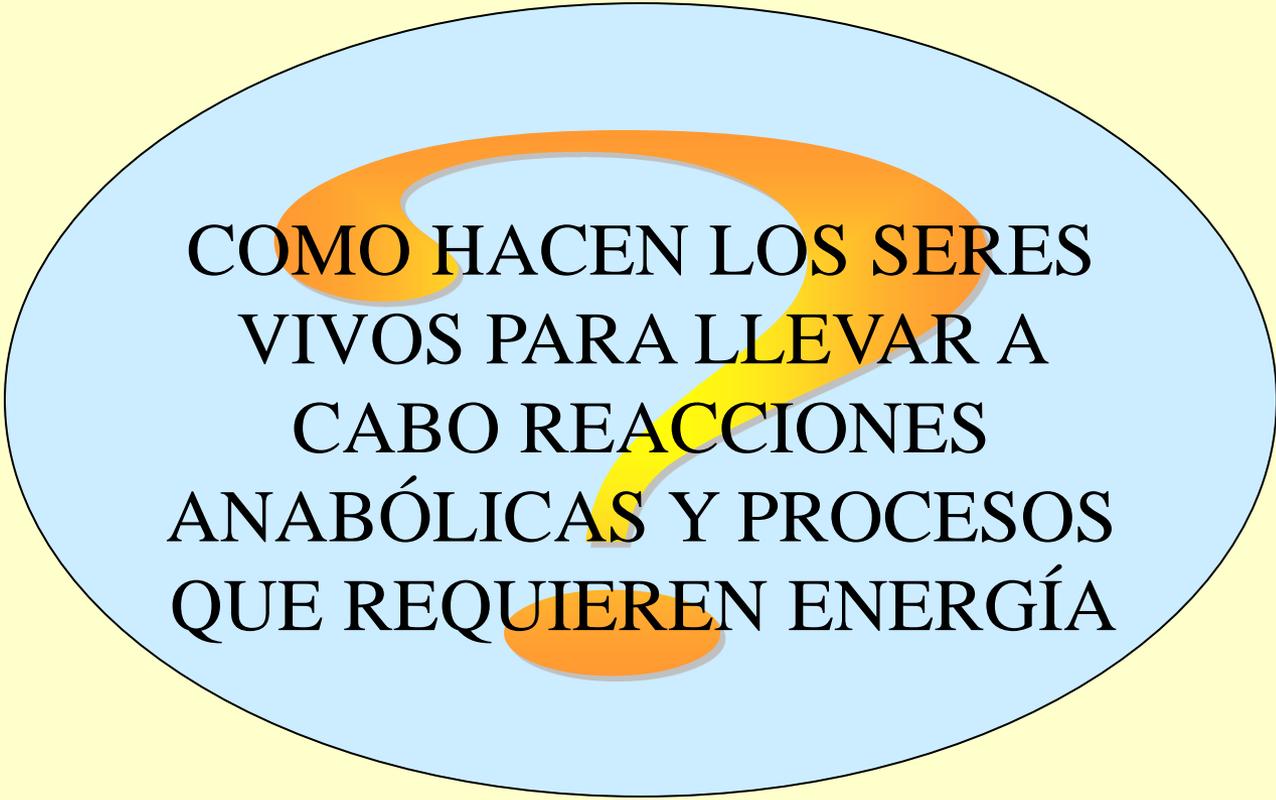
- **2.** La actividad termodinámica del agua es siempre igual a 1. El coeficiente de actividad de reactivos y productos es siempre igual a 1.
- **3.** Dado que las magnitudes de las formas ionizadas pueden cambiar con el pH, los valores de ΔG° suponen que el estado estándar de cada uno de los reactivos y productos capaces de ionizarse, es el de sus formas ionizadas y no-ionizadas a pH=7.

Uso de $\Delta G'$ como criterio de espontaneidad

Ya que las concentraciones intracelulares distan de ser 1 M, el criterio de espontaneidad es $\Delta G'$ y no $\Delta G^{\circ'}$. $\Delta G'$ se calcula a partir de los datos de $\Delta G^{\circ'}$ y las concentraciones intracelulares.

Para la reacción $aA + bB \longrightarrow cC + dD$

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



COMO HACEN LOS SERES
VIVOS PARA LLEVAR A
CABO REACCIONES
ANABÓLICAS Y PROCESOS
QUE REQUIEREN ENERGÍA

A TRAVES DE REACCIONES ACOPLADAS

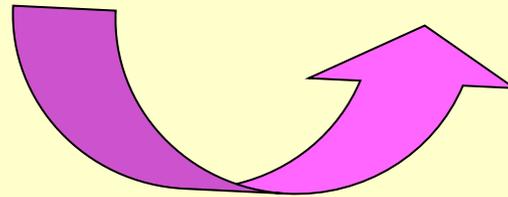
Elementos

- 1 Una reacción que libera energía
- 2 Una reacción que requiera energía
- 3 Un intermediario común

REACCIONES ACOPLADAS

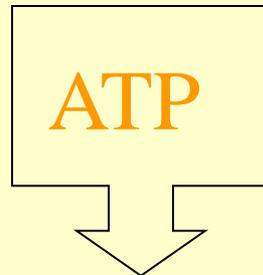
REACCIONES
EXERGÓNICAS

(Liberan energía
libre)



REACCIONES
ENDERGÓNICAS

(Requieren energía
libre)

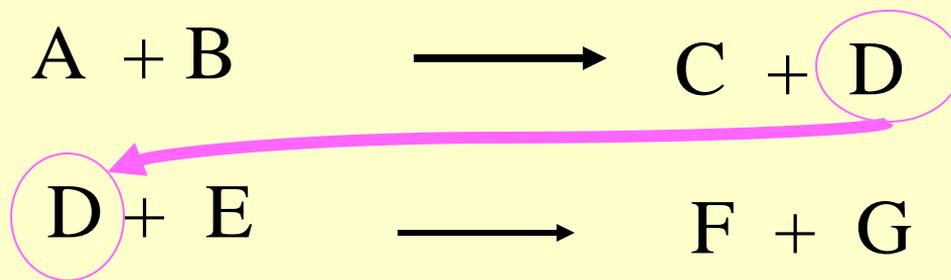


TRANSPORTADOR DE ENERGÍA

DESDE LOS PROCESOS CELULARES PRODUCTORES DE
ENERGÍA A LOS PROCESOS QUE REQUIEREN ENERGÍA

REACCIONES ACOPLADAS

PARA QUE DOS REACCIONES PUEDAN ACOPLARSE ES NECESARIO QUE TENGAN UN INTERMEDIARIO COMUN



EJEMPLO

Fosforilación de la glucosa acoplada a la hidrólisis del ATP

		→		$\Delta G^{\circ\prime}$ (kJ mol ⁻¹)
REACCION 1	ATP + H ₂ O	→	ADP + fosfato	-30,9
REACCION 2	Glucosa + fosfato	→	Glucosa-6-P + H ₂ O	+16,7
	ATP + glucosa	→		-14,2

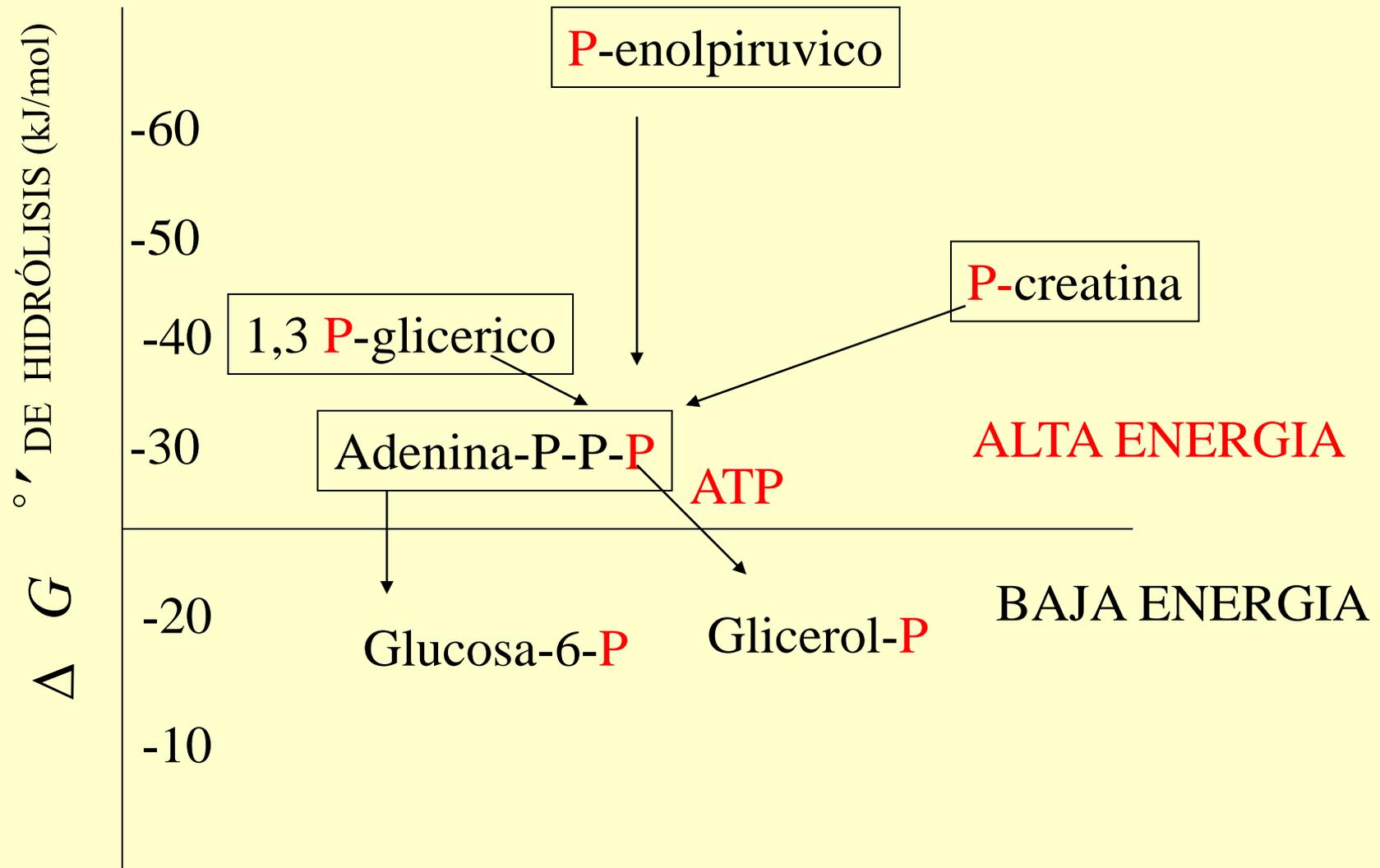
- Elementos
- Una reacción que libere energía ($\Delta G < 0$) REACCION 1
 - Una reacción que requiera energía ($\Delta G > 0$) REACCION 2
 - Un intermediario común **fosfato**

ENERGIA LIBRE ESTANDAR DE HIDRÓLISIS DE ALGUNOS COMPUESTOS FOSFORILADOS

	ΔG° (kJ/mol)
Fosfoenolpiruvico	- 61.2
1,3-Fosfoglicerol fosfato	- 49.3
Fosfocreatina	- 43.1
ATP(AMP+PPi)	-45,5
ATP (ADP+Pi)	- 30.5
Glucosa 1-fosfato	- 20.9
Fructosa 6-fosfato	- 15.6
Glicerol-1-P	- 9.1



FLUJO DE GRUPOS FOSFATOS (P) A PARTIR DE DONADORES DE ALTA ENERGIA



NO TODA LA ENERGIA LIBERADA EN UNA REACCION
EXERGONICA PUEDE SER UTILIZADA PARA REALIZAR UNA
REACCION ENDERGONICA

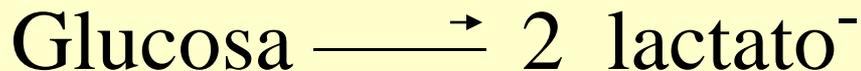
EFICIENCIA

Eficiencia: $\frac{\text{energía producida}}{\text{rendimiento máximo}}$

Eficiencia: Metabolismo aeróbico y anaeróbico

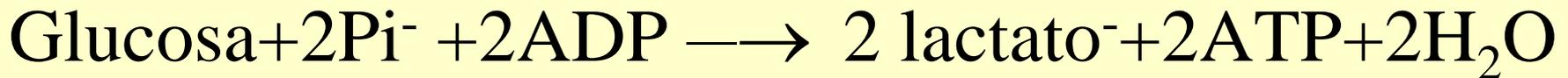
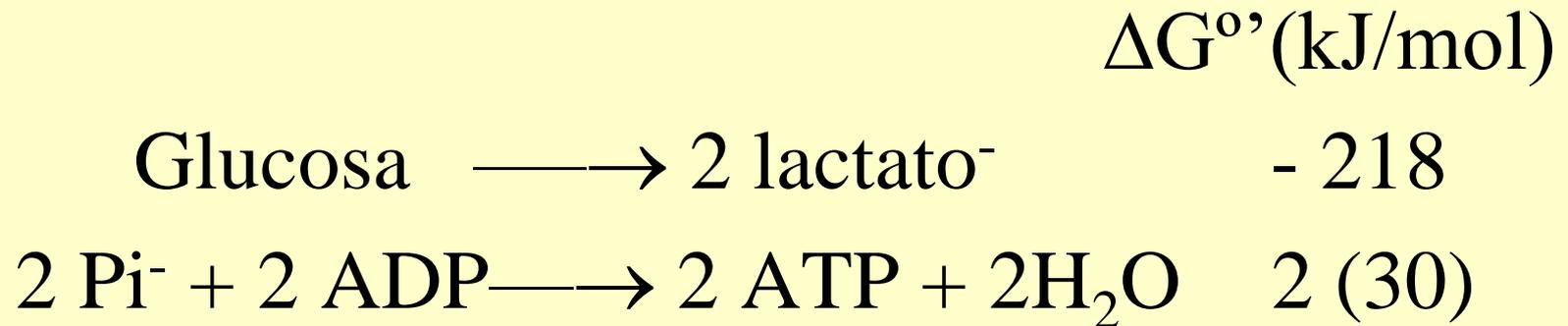
- **Metabolismo anaeróbico:** Serie de reacciones en las que el oxígeno inhalado no participa.

Fuente de energía de las células anaeróbicas es la glicólisis.



$$T_{\text{sangre}} = 310 \text{ K} \quad \Delta G^{\circ'} = - 218 \text{ kJ/mol}$$

La glicólisis está acoplada a la generación de ATP.



$$\Delta G^{\circ'} = - 158 \text{ kJ/mol}$$

La reacción es exergónica y espontánea: el metabolismo ha ‘recargado’ el ATP.

El metabolismo anaeróbico genera 2 moléculas de ATP. Cada molécula de ATP puede utilizarse para generar una reacción endergónica cuyo ΔG° sea +30 kJ/mol.

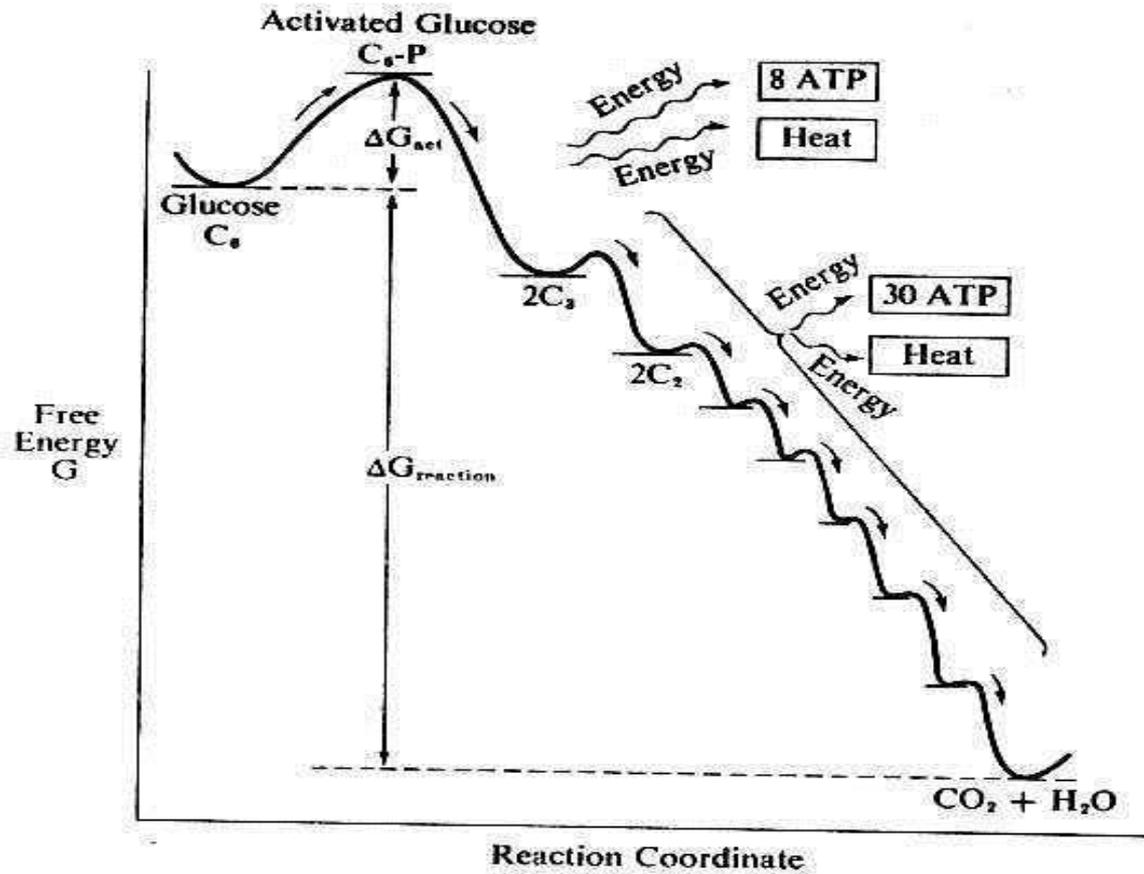
$$\text{Eficiencia} = \frac{\text{energía producida} \times 100}{\text{rendimiento máximo}}$$

$$\text{Eficiencia} = \frac{|+ 2 \times 30| \text{ kJ/mol} \times 100}{|- 218| \text{ kJ/mol}} = \mathbf{27\%}$$

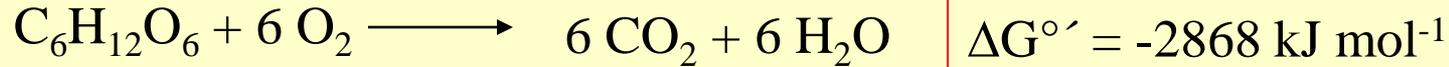
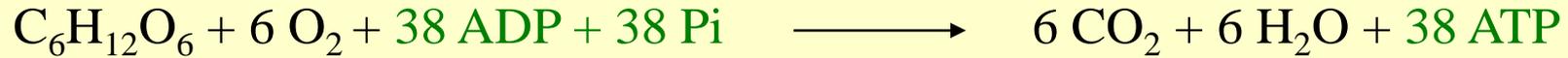
- **Metabolismo aeróbico:** Serie de reacciones en las que el oxígeno inhalado tiene un papel importante.

Se oxida en forma completa la glucosa ($\Delta G^{\circ'} = - 2880 \text{ kJ/mol}$) a través de una serie compleja de reacciones que conserva la máxima cantidad posible de energía liberada.

Perfil de energía libre en la respiración aeróbica



Eficiencia



$$\text{Eficiencia: } \frac{\text{energía producida} \times 100}{\text{rendimiento máximo}} = \frac{|+1160| \text{ kJ mol}^{-1} \times 100}{|-2868 \text{ kJ mol}^{-1}|} = \mathbf{41\%}$$

- Dado que cada molécula de ATP puede utilizarse para generar una reacción cuyo ΔG° sea $+30$ kJ/mol algunos ejemplos de reacciones endergónicas que pueden ocurrir acopladas a la hidrólisis del ATP son:
 - biosíntesis de sacarosa a partir de glucosa y fructosa ($\Delta G^{\circ} = + 23$ kJ/mol).
 - Formación de un enlace peptídico ($\Delta G^{\circ} = + 17$ kJ/mol), pero como la reacción ocurre indirectamente se consumen 3 ATP por eslabón.