



UNIVERSIDAD
DE LA REPUBLICA
URUGUAY



Bioquímica

Facultad de Enfermería
Universidad de la República
ESFUNO 2010
Amalia Ávila

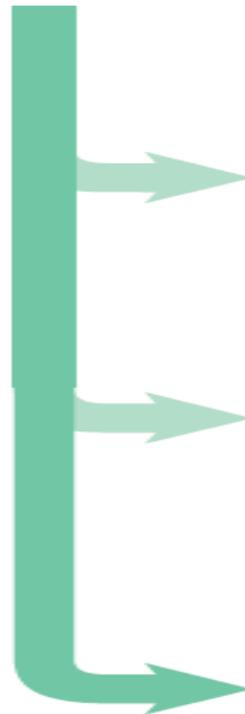
Termodinámica y bioenergética

Los organismos vivos no se encuentran en equilibrio con su entorno sino en un **estado estacionario**.

Potential energy



Energy transductions accomplish work



- Nutrients in environment (complex molecules such as sugars, fats)
- Sunlight

(a)

Chemical transformations within cells



Cellular work:

- chemical synthesis
- mechanical work
- osmotic and electrical gradients
- light production
- genetic information transfer

(b)

Heat

(c)

Increased randomness (entropy) in the surroundings

Metabolism produces compounds simpler than the initial fuel molecules: CO_2 , NH_3 , H_2O , HPO_4^{2-}

(d)

Decreased randomness (entropy) in the system

Simple compounds polymerize to form information-rich macromolecules: DNA, RNA, proteins

(e)

Sistemas termodinámicos



Los organismos vivos son sistemas abiertos

Energía de un sistema:

- cinética, vibración y rotación de los átomos
- enlaces químicos
- interacciones no covalentes

El estado termodinámico de un sistema se define mediante la concentración de todas las sustancias presentes y depende de las siguientes variables: T, P y V

Calor y trabajo son mecanismos de transferencia de energía

Entalpía, entropía

•**Entalpía (H)**: contenido calórico del sistema. Refleja el número y clase de enlaces químicos en los reactivos y los productos.

$$\Delta H = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}}$$

$$H_{\text{productos}} > H_{\text{reactivos}} \rightarrow \Delta H \text{ positivo} = \text{endotérmica}$$

$$H_{\text{productos}} < H_{\text{reactivos}} \rightarrow \Delta H \text{ negativo} = \text{exotérmica}$$

Los cambios de entalpía no siempre logran predecir el sentido en el que se producirá un proceso físico o químico.

•**Entropía (S)**: es una expresión del desorden o aleatoriedad del sistema.

$$\Delta S = S_{\text{productos}} - S_{\text{reactivos}}$$

en un sistema aislado :

$$S_{\text{productos}} > S_{\text{reactivos}} \rightarrow \Delta S \text{ positivo} = \text{favorable}$$

$$S_{\text{productos}} < S_{\text{reactivos}} \rightarrow \Delta S \text{ negativo} = \text{desfavorable}$$

Los organismos vivos no son sistemas aislados, por lo que los procesos favorables no siempre se acompañan de un aumento de entropía del **sistema**.

Energía libre

Todos los organismos vivos son sistemas abiertos, por lo que las reacciones bioquímicas implican cambios tanto de entalpía como de entropía.

- **ENERGÍA LIBRE: energía disponible para realizar trabajo biológico a temperatura y presión constantes.**

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

$\Delta G < 0 \Rightarrow$ proceso exergónico (favorable, irreversible)

$\Delta > 0 \Rightarrow$ proceso endergónico (desfavorable)

$\Delta G = 0 \Rightarrow$ proceso en equilibrio.

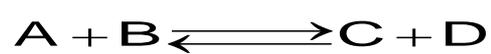
Un proceso es favorable (espontáneo, irreversible) si su ΔG es negativo. Si ΔG es positivo el proceso es desfavorable mientras que su inverso sí es favorable.

2 puntos a aclarar:

- ΔG no aporta información sobre la cinética de una reacción.
- La entropía de un sistema abierto puede disminuir.

Los organismos compensan las disminuciones de entropía que producen con un aumento de la entropía del entorno y una disminución de la entalpía del sistema.

Relación entre ΔG y K_{eq}



$$K_{eq} = \frac{C}{A} \frac{D}{B}$$

ΔG es una forma alternativa de expresar la constante de equilibrio de una reacción.

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

TABLE 13-3 Relationships among K'_{eq} , $\Delta G'^{\circ}$, and the Direction of Chemical Reactions under Standard Conditions

When K'_{eq} is . . .	$\Delta G'^{\circ}$ is . . .	Starting with all components at 1 M, the reaction . . .
>1.0	negative	proceeds forward
1.0	zero	is at equilibrium
<1.0	positive	proceeds in reverse

•condiciones estándar:

- T=25°C o 298 °K
- P= 1 atm
- [R]=[P]=1M

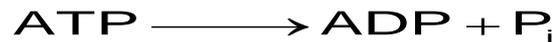
•condiciones estándar bioquímicas:

- T=25°C o 298 °K
- P= 1 atm
- [R]=[P]=1M
- [H+] = 1x10⁻⁷ M (pH = 7)
- [H₂O] = 55,5M

ΔG real

$$\Delta G = \Delta G^{\circ'} + RT \ln \frac{\text{productos}}{\text{reactivos}}$$

ΔG real de una reacción puede ser negativo aun cuando $\Delta G^{\circ'}$ sea positivo (endergónico)



$$\Delta G^{\circ'} = -31 \text{ kJ/mol}$$

- Utilizando las concentraciones reales en la célula y la temperatura fisiológica podemos calcular la variación de energía libre real.

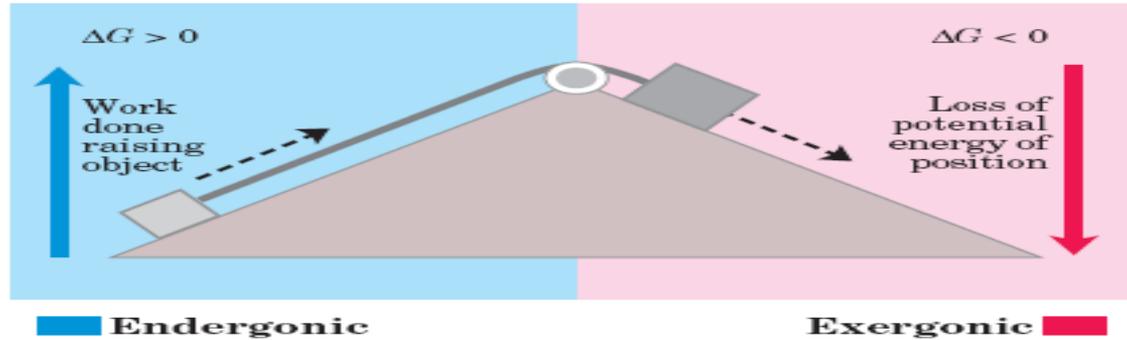
$$\Delta G = \Delta G^{\circ'} + RT \ln \frac{\text{ADP} \text{ P}_i}{\text{ATP}}$$

$$\Delta G = -31 \text{ kJ/mol} + 8,315 \text{ J/molK} \cdot 298^{\circ}\text{K} \ln \frac{0,25\text{mM} \cdot 2,6\text{mM}}{8,5\text{mM}}$$

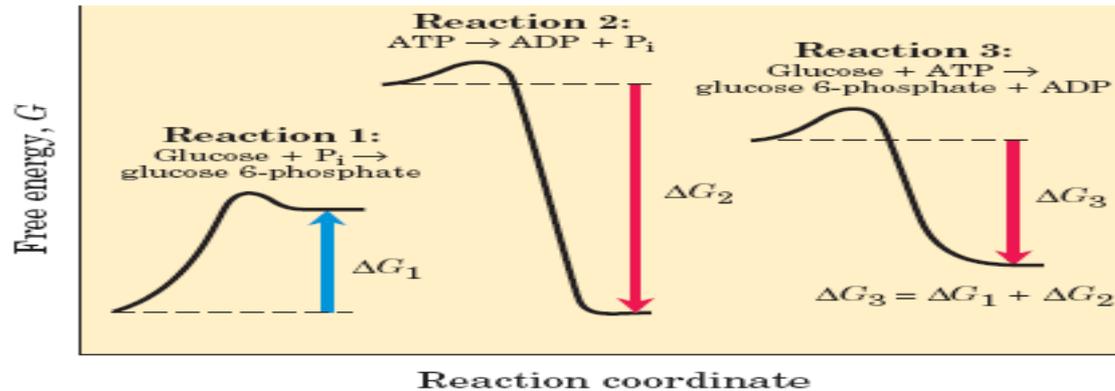
$$\Delta G = -55 \text{ kJ/mol}$$

Reacciones acopladas

(a) Mechanical example

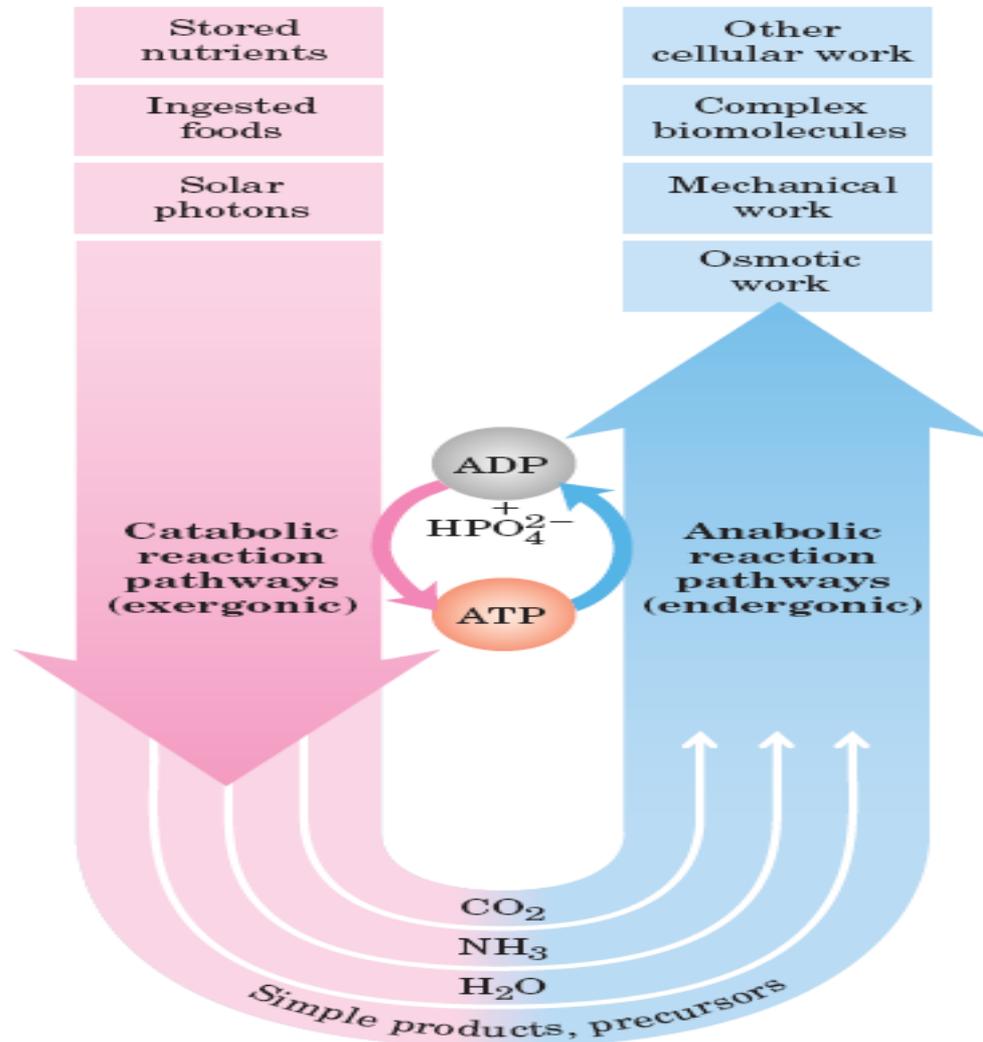


(b) Chemical example



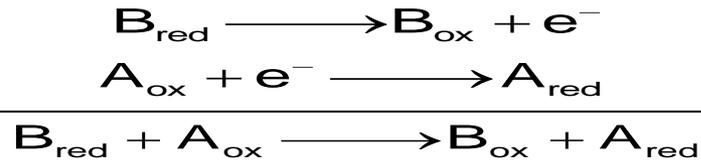
$$\Delta G^{\circ'} = \Delta G_1^{\circ'} + \Delta G_2^{\circ'}$$

El ATP es el principal intermediario entre las vías de producción y utilización de energía



Oxidaciones biológicas

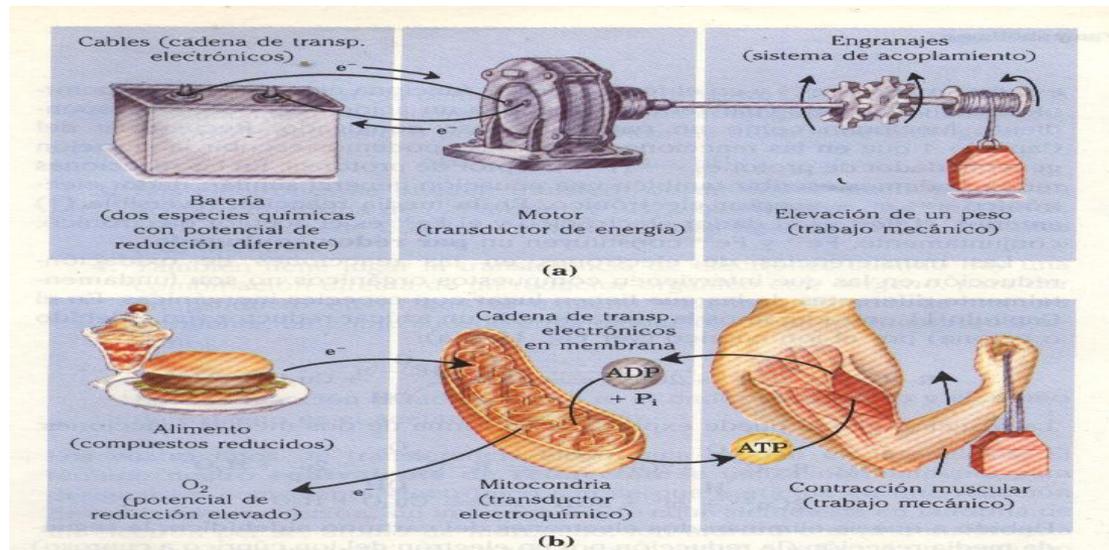
Reacciones de transferencia de electrones entre una especie que los cede (se oxida) y otra que los acepta (se reduce)



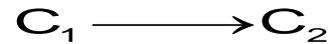
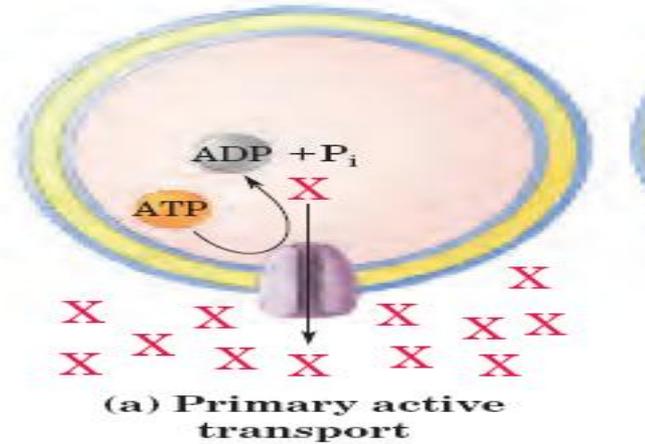
Potencial de oxidorreducción (E): representa la afinidad de una especie química por los electrones.

Cuanto mayor es E mayor afinidad por los electrones tiene dicha especie.

El flujo de electrones desde una especie con mayor E a otra con menor E libera energía libre.



Transporte a través de membranas



$$\Delta G = -RT \ln \frac{C_2}{C_1}$$

Si ΔG para el transporte es - => libera energía

Si ΔG para el transporte es + => requiere energía

Las imágenes incluidas en esta presentación son del dominio público y no se pretendió violentar ningún derecho de copyright