

Química Geral e Analítica

Aula 09 – Energia livre de Gibbs

Prof. Dr. Fumachi

A vida

*é pressão e calor num espaço
em constante desordem!*

(Fumachi, E. F., 2024)

Leis da Termodinâmica

- Lei Zero:
 - Se dois sistemas estão em equilíbrio térmico com um terceiro sistema, então eles estão em equilíbrio térmico entre si.
- Primeira Lei:
 - A energia total em um sistema isolado permanece constante, ou seja, a energia não pode ser criada nem destruída, apenas transformada de uma forma para outra

Leis da Termodinâmica

- Segunda Lei:
 - Existem várias formulações dessa lei, mas uma das mais conhecidas é a afirmação de que o calor flui naturalmente de um corpo mais quente para um mais frio, e não o contrário.
 - A entropia de um sistema isolado tende a aumentar ao longo do tempo. Isso significa que, em processos naturais, a desordem do sistema aumenta ou, no mínimo, permanece constante

Leis da Termodinâmica

- Terceira Lei:
 - É impossível resfriar um sistema até a temperatura de zero absoluto em um processo finito. Isso implica que nenhum processo físico pode reduzir a entropia de um sistema até zero em um número finito de etapas

Energia Livre

- Um processo apenas ocorre espontaneamente, sem adição de energia, se ele aumentar a entropia do universo como um todo (ou, no limite de um processo reverso, deixá-lo inalterado)

Energia Livre de Gibbs

- A energia livre de Gibbs (G) de um sistema é a medida da quantidade de energia utilizável (energia que pode realizar trabalhos) naquele sistema. A mudança na energia livre de Gibbs durante uma reação fornece informação útil sobre a energética e espontaneidade da ação (se pode acontecer sem adicionar energia). Podemos escrever uma definição simples da mudança na energia livre de Gibbs como:

$$\Delta G = G_{\text{final}} - G_{\text{inicial}}$$

Energia Livre de Gibbs, entalpia e entropia

- Em uma forma prática e frequentemente utilizada da equação de mudança da energia livre de Gibbs, o ΔG é calculado a partir de um conjunto de valores que podem ser medidos pelos cientistas: as variações de entalpia de uma reação, juntamente com a temperatura na qual a reação acontece

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

Entalpia

- ΔH é a variação de entalpia. Entalpia refere-se, em biologia, à energia armazenada nas ligações, e a variação na entalpia é a diferença de energia nas ligações entre os produtos e reagentes.
- Um ΔH negativo significa que há liberação de calor na direção de reagentes para produtos
- ΔH positivo significa que há absorção de calor.
- *Esta interpretação de ΔH pressupõe pressão constante, que é um pressuposto razoável dentro de uma célula viva).

Entropia

- ΔS é a variação de entropia do sistema durante a reação.
- Se ΔS é positivo, o sistema torna-se mais desordenado durante a reação (por exemplo, quando uma molécula grande se divide em várias moléculas pequenas).
- Se ΔS é negativo, isto significa que o sistema se torna mais ordenado.

Temperatura

- A temperatura (T) determina os impactos relativos dos termos ΔS e ΔH na mudança de energia livre geral da reação. (quanto mais alta a temperatura, maior o impacto do termo ΔS relativo ao termo ΔH). Note que a temperatura precisa ser em Kelvin (K) para que a equação funcione.

Resumindo Gibbs

- As reações com ΔG negativo liberam energia, e significa que elas prosseguem sem entrada de energia (são espontâneas).
- As reações com ΔG positivo precisam de entrada de energia para ocorrer (são não espontâneas).
- Quando uma reação libera calor (ΔH negativo) ou aumenta a entropia do sistema, esses fatores fazem com que o ΔG seja mais negativo. Por outro lado, quando uma reação absorve calor ou diminui a entropia do sistema, esses fatores tornam o ΔG mais positivo.

Resumindo Gibbs

	$\Delta H < 0$	$\Delta H > 0$
$\Delta S > 0$	Spontaneous at all T ($\Delta G < 0$)	Spontaneous at high T (when $T\Delta S$ is large)
$\Delta S < 0$	Spontaneous at low T (when $T\Delta S$ is small)	Non-spontaneous at all T ($\Delta G > 0$)

Reações Exergônicas

- Reações com ΔG negativo liberam energia livre e são chamadas de reações exergônicas.
- Um ΔG negativo significa que os reagentes, ou o estado inicial, têm mais energia livre que os produtos, ou estado final.
- Reações exergônicas são também chamadas de reações espontâneas, porque elas podem ocorrer sem a adição de energia.

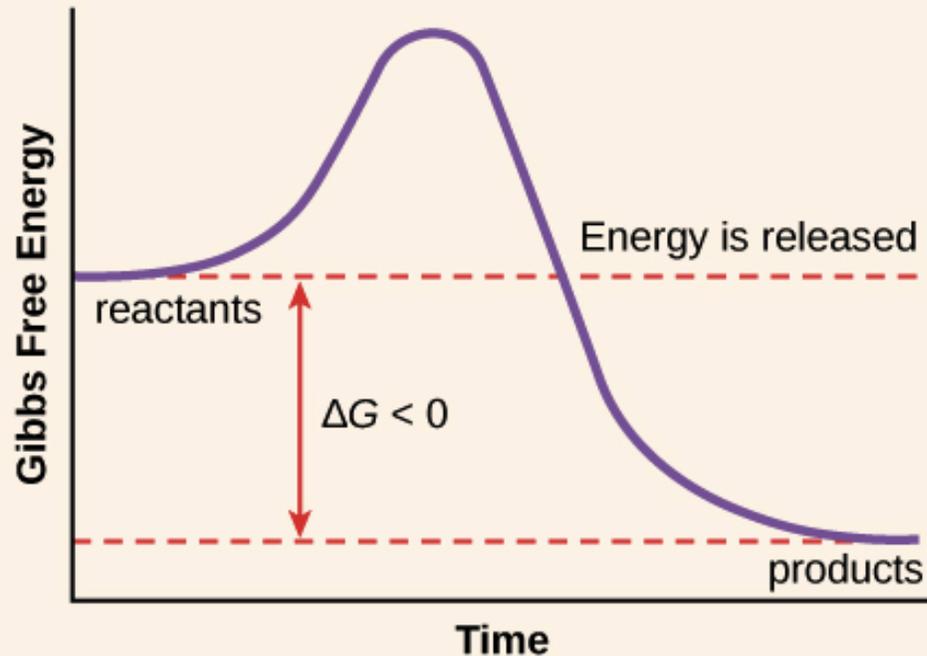
Reações Endergônicas

- As reações com ΔG positivo ($\Delta G > 0$), por sua vez, precisam de entrada de energia e são chamadas de reações endergônicas.
- Neste caso, os produtos, ou estado final, têm mais energia livre que os reagentes, ou estado inicial.
- As reações endergônicas são não espontâneas, o que significa que deve ser acrescentada energia para que elas possam ocorrer.

Reações Exergônicas x Endergônicas

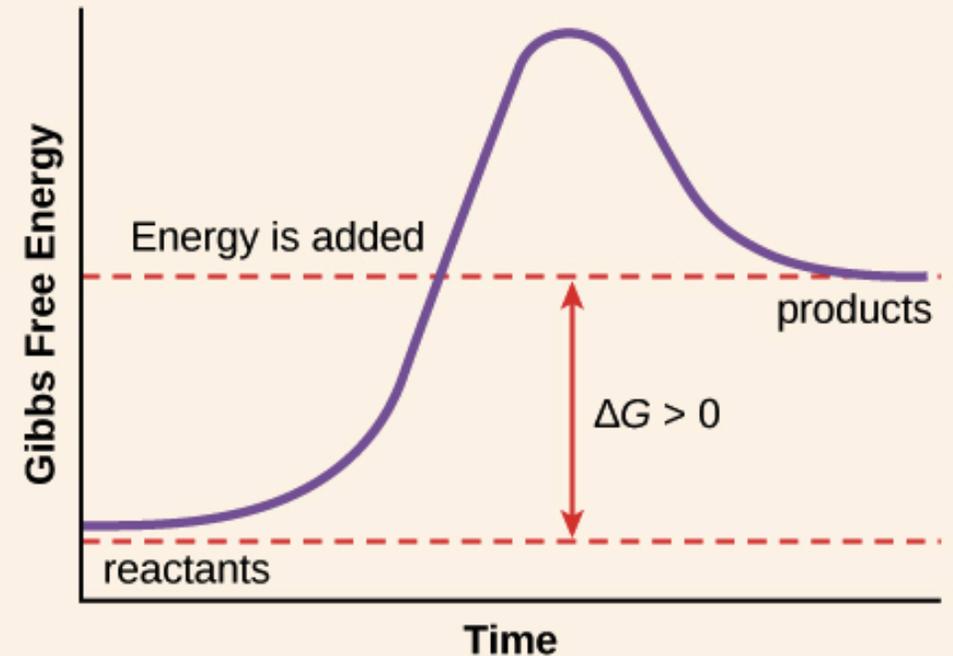
EXERGONIC REACTION: $\Delta G < 0$

Reaction is spontaneous



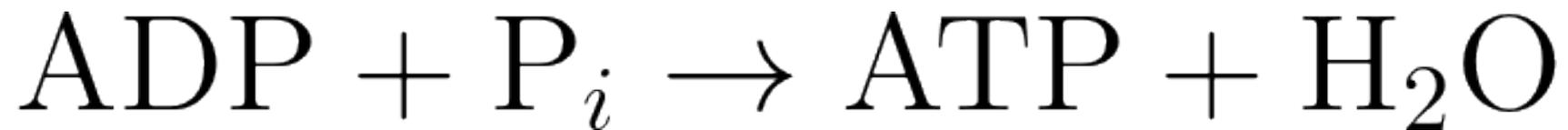
ENDERGONIC REACTION: $\Delta G > 0$

Reaction is not spontaneous



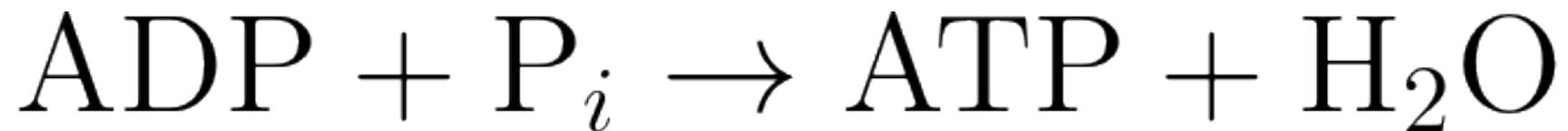
Espontaneidade de reações diretas e inversas

- Se uma reação é endergônica numa direção (por exemplo, conversão dos produtos em reagentes), então deve ser exergônica na outra direção, e vice-versa. Como exemplo, vamos considerar a síntese e quebra de uma pequena molécula de adenosina trifosfato (ATP), que é a "moeda energética" das células
- O ATP é feito de adenosina difosfato (ADP) e fosfato (P_i) de acordo com a seguinte equação:



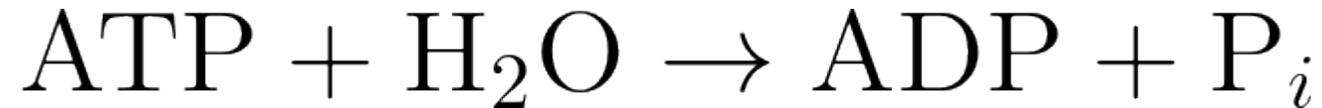
Espontaneidade de reações diretas e inversas

- Esta é uma reação endergônica, com $\Delta G = +7,3$ kcal/mol sob condições padrão (concentração de 1M de todos os reagentes e produtos, pressão de 1atm, 25°C e pH de 7,0). Nas células de seu corpo, a energia necessária para produzir ATP é fornecida pela quebra das moléculas de combustíveis, como a glicose, ou por outras reações que liberam energia (exergônicas).



Espontaneidade de reações diretas e inversas

- O processo reverso, hidrólise (quebra mediada pela água) do ATP, é idêntico, mas com a reação invertida:



- Esta é uma reação exergônica, seu ΔG é idêntico em magnitude mas com sinal oposto ao da reação de síntese ($\Delta G = -7,3$ kcal/mol sob condições padrão).
- Esta relação de mesma magnitude e sinais opostos sempre vai se aplicar nas reações direta e inversa de um processo reversível.

Condições não padrão e equilíbrio químico

- As condições dentro de uma célula ou organismo podem ser muito diferentes destas condições padrão, por isso os valores de ΔG para reações biológicas in vivo podem variar amplamente dos valores da variação da energia livre padrão (ΔG°)

Condições não padrão e equilíbrio químico

- Para entender porque este é o caso, usaremos o conceito de equilíbrio químico. Para lembrar o equilíbrio químico, vamos imaginar o início de uma reação reversível com reagentes puros (nenhum produto presente). Primeiramente, a reação prosseguirá rapidamente, pois há muito reagente a ser convertido em produto. Em contrapartida, nenhuma reação inversa ocorrerá, uma vez que não há nenhum produto a ser convertido em reagente. No entanto, conforme o produto se acumula, a reação inversa começará a ocorrer cada vez mais.

Condições não padrão e equilíbrio químico

- Este processo continuará até o sistema de reação atingir um ponto de equilíbrio, chamado equilíbrio químico, quando as reações diretas e inversas ocorrem na mesma velocidade. Neste ponto, ambas as reações continuam a ocorrer, mas as concentrações globais de produtos e reagentes não se alteram mais. Cada reação tem a sua própria razão de produtos e reagentes em equilíbrio.

Condições não padrão e equilíbrio químico

- Quando um sistema de reação está em equilíbrio, seu estado de energia é o mais baixo possível (tem a menor energia livre possível). Se uma reação não estiver em equilíbrio, ela buscará espontaneamente o equilíbrio, porque isso lhe permite alcançar um estado de baixa energia, mais estável. Isto pode significar um movimento maior na reação direta, transformando os reagentes em produtos, ou na reação inversa, convertendo os produtos em reagentes.

Condições não padrão e equilíbrio químico

- Conforme a reação se move no sentido do equilíbrio, a energia livre do sistema fica cada vez menor.
- Uma reação em equilíbrio já não pode fazer qualquer trabalho, porque a energia livre do sistema é a mais baixa possível
- Qualquer mudança que move o sistema para fora do equilíbrio aumenta a energia livre do sistema e requer trabalho.

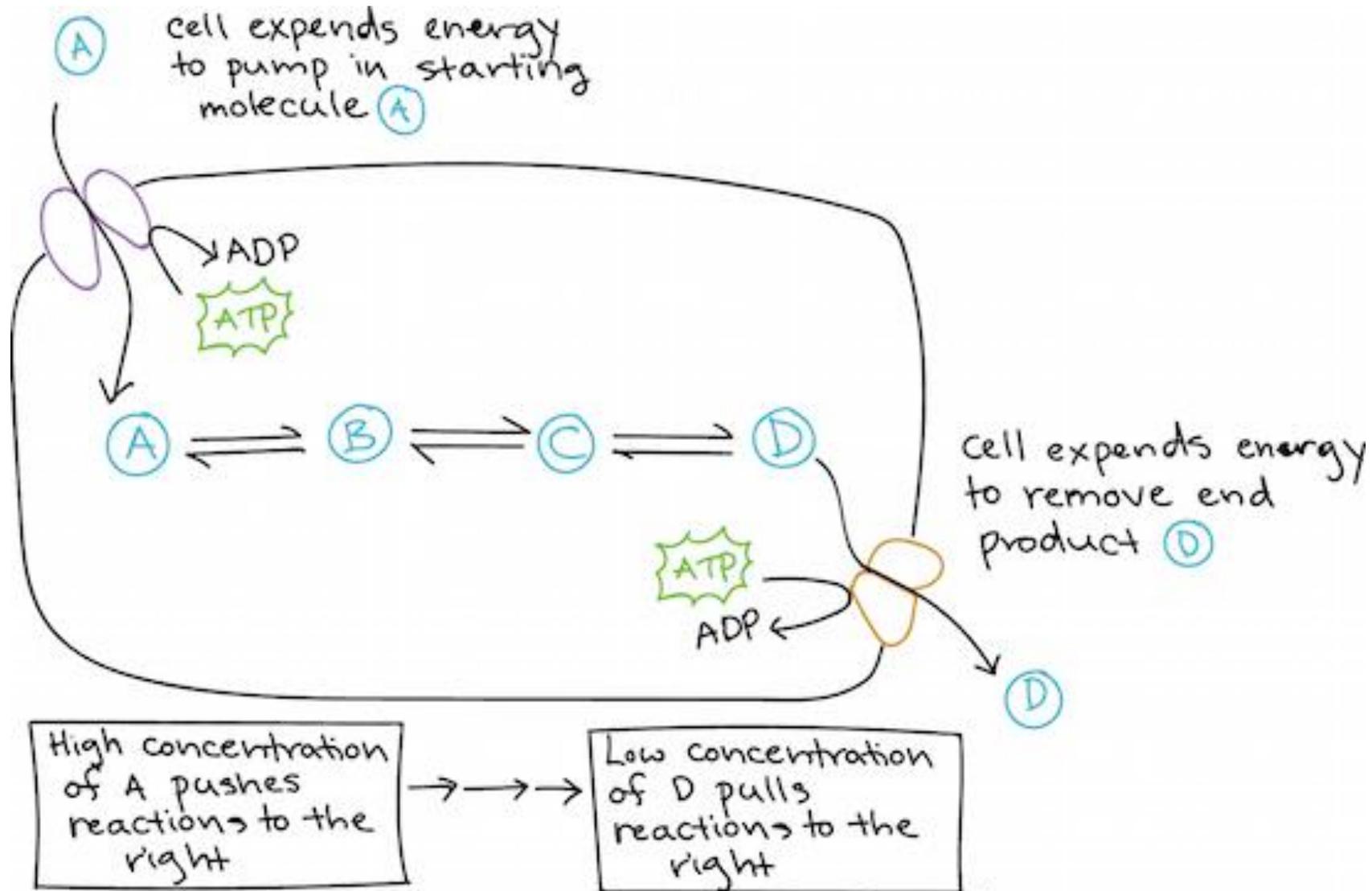
Como as células ficam fora de equilíbrio?

- Se uma célula fosse um sistema isolado, suas reações químicas alcançariam o equilíbrio, o que não seria bom. Se uma reação celular atingir o equilíbrio, a célula morreria porque não sobraria nenhuma energia livre para realizar o trabalho necessário para mantê-la viva.
- As células ficam fora de equilíbrio pela manipulação das concentrações dos reagentes e produtos para manter suas reações metabólicas ocorrendo na direção certa. Por exemplo:

Como as células ficam fora de equilíbrio?

- Elas podem usar a energia para importar moléculas de reagente (mantendo-as em alta concentração).
- Elas podem usar a energia para exportar moléculas de produto (mantendo-as em baixa concentração).
- Elas podem estruturar reações químicas nas vias metabólicas, onde uma reação "alimenta" a próxima.

Como as células ficam fora de equilíbrio?



Como as células ficam fora de equilíbrio?

- O fornecimento de uma alta concentração de reagente "empurra" a reação química no sentido dos produtos (isto é, acelera a reação direta para atingir o equilíbrio). O mesmo ocorre se houver a remoção brusca do produto, mas neste caso é a baixa concentração do produto que "puxa" a reação direta. Em uma via metabólica, as reações podem "empurrar" e "puxar" umas às outras porque elas estão ligadas por intermediários compartilhados: o produto de uma etapa é o reagente para a próxima