

Termodinámica Metabolismo en TCA

BT31B

Ziomara P. Gerdtzen

Reacciones Químicas

Gobernadas por dos principios

- **Termodinámica**
 - Puede ocurrir?
 - Es favorable?
- **Cinética**
 - Vía y mecanismo
 - Cómo ocurre?

Las leyes

- **1ª Ley:** En cualquier reacción que involucre intercambio de energía, la cantidad total de energía se mantiene constante
- **2ª Ley:** En cualquier proceso que involucre un cambio espontáneo de un estado inicial a uno final, el desorden del sistema siempre aumenta

Energía Libre de Gibbs

- La energía liberada en el cambio de estado inicial a final es energía libre (disponible para producir trabajo)
- Termodinámicamente podemos predecir dirección, grado de avance, y energía liberada/consumida en una reacción

$$\Delta G = H - TS$$

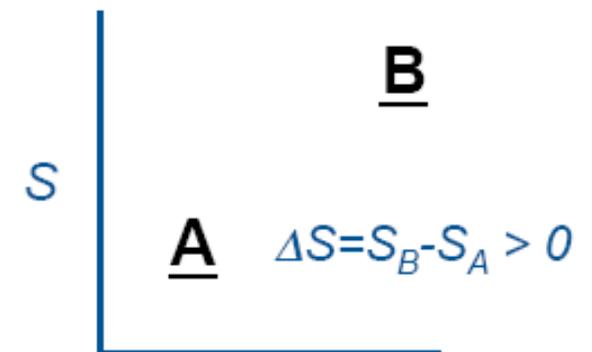
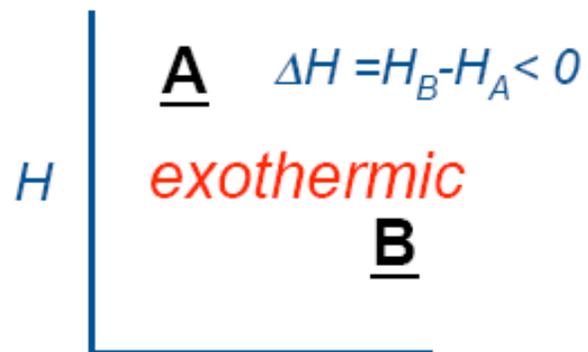
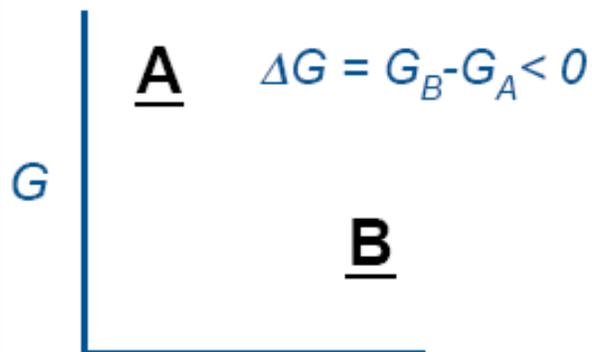
$$\Delta G = 0 \text{ Equilibrio}$$

$$\Delta G < 0 \text{ Favorable}$$

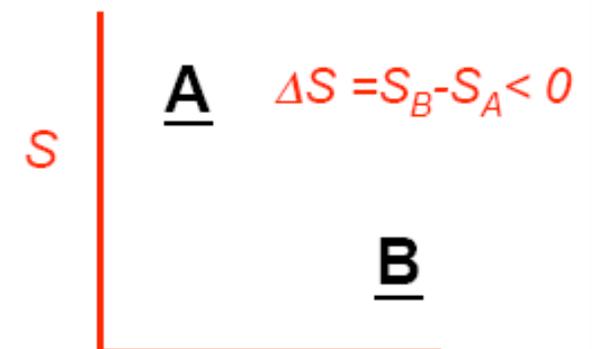
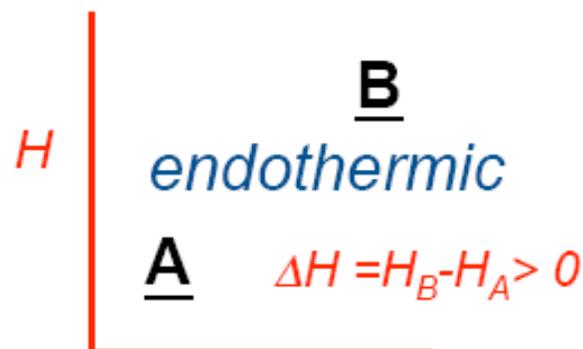
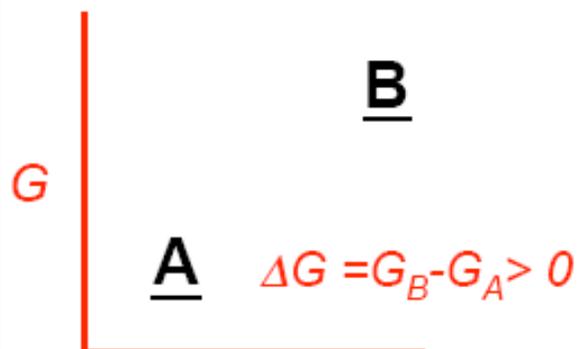
$$\Delta G > 0 \text{ Requiere Energía}$$

A → B

Spontaneous Reaction



Non-spontaneous Reaction

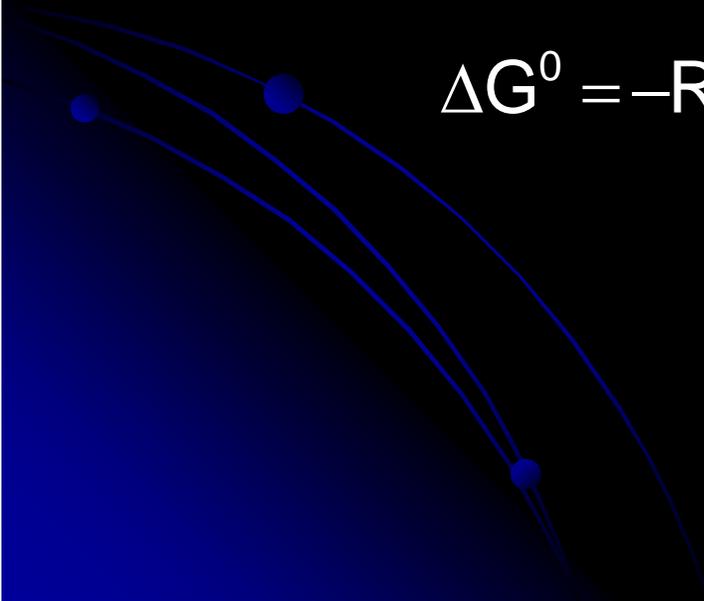


Preguntas

- **Todas las reacciones espontáneas son exotérmicas?**
- **En que proceso favorable la entalpía no cambia?**
- **En que proceso favorable la entropía se reduce?**
- **Para una reacción reversible, ΔG es negativo en ambas direcciones?**

-
- Las reacciones proceden hasta que $\Delta G=0$, donde se alcanza el equilibrio

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{[\text{Productos}]}{[\text{Reactantes}]} \right)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_{\text{Eq}})$$


ΔG y K_{eq}



At equilibrium $A \longrightarrow B$ as fast as $B \longrightarrow A$

so $[B]/[A] = \text{constant}$ (equilibrium constant or K_{eq})

At equilibrium $\Delta G = 0$

$$\Delta G = 0 = \Delta G^\circ + RT \ln [B]/[A]$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln [B]/[A]$$

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

$$K_{eq} = 1 \text{ then } \Delta G^\circ = 0$$



$$K_{eq} > 1 \text{ then } \Delta G^\circ = \text{negative}$$



$$K_{eq} < 1 \text{ then } \Delta G^\circ = \text{positive}$$



Acoplamiento

- Una reacción espontánea puede ayudar a que ocurra una no espontánea
- La suma de las energías libres de ambas reacciones da la energía libre del sistema acoplado



Para el sistema acoplado:



Energía Libre de Gibbs

- La energía liberada en el cambio de estado inicial a final es energía libre (disponible para producir trabajo)
- Termodinámicamente podemos predecir dirección, grado de avance, y energía liberada/consumida en una reacción

$$\Delta G = H - TS$$

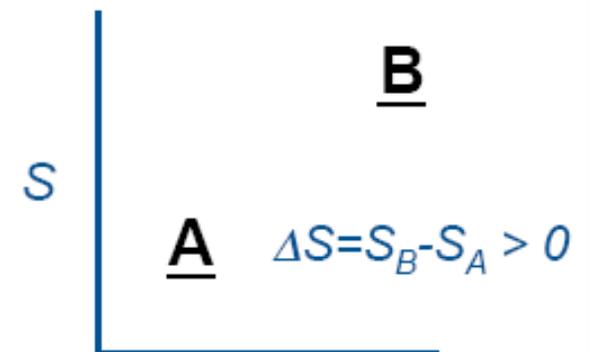
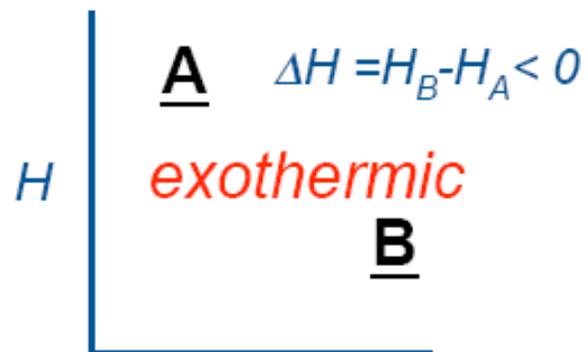
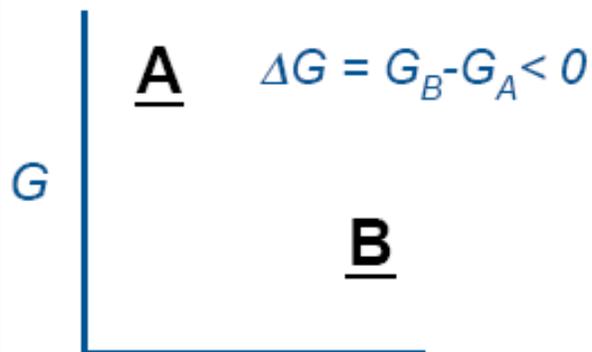
$$\Delta G = 0 \text{ Equilibrio}$$

$$\Delta G < 0 \text{ Favorable}$$

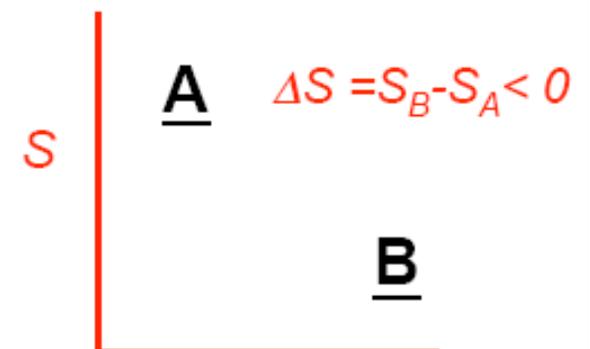
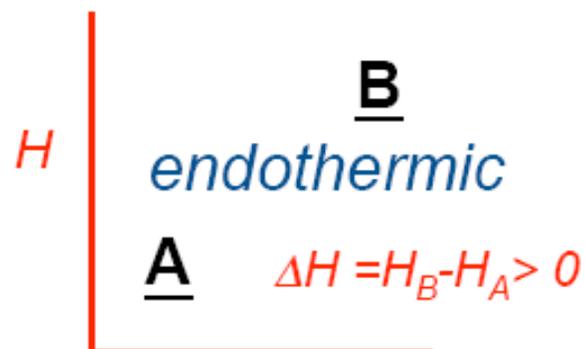
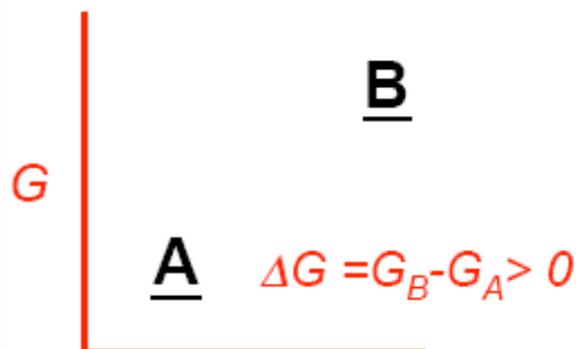
$$\Delta G > 0 \text{ Requiere Energía}$$

A → B

Spontaneous Reaction

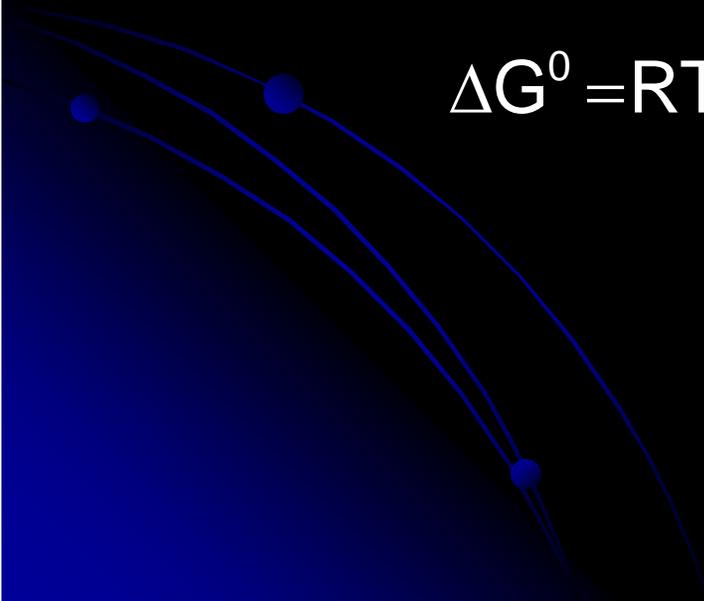


Non-spontaneous Reaction



-
- Las reacciones proceden hasta que $\Delta G=0$, donde se alcanza el equilibrio

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{[\text{Productos}]}{[\text{Reactantes}]} \right)$$

$$\Delta G^0 = RT \ln(K_{\text{Eq}})$$


Acoplamiento

- Una reacción espontánea puede ayudar a que ocurra una no espontánea
- La suma de las energías libres de ambas reacciones da la energía libre del sistema acoplado



Para el sistema acoplado:



Adenosine Tri Phosphate-ATP

- **Enlace de alta energía**

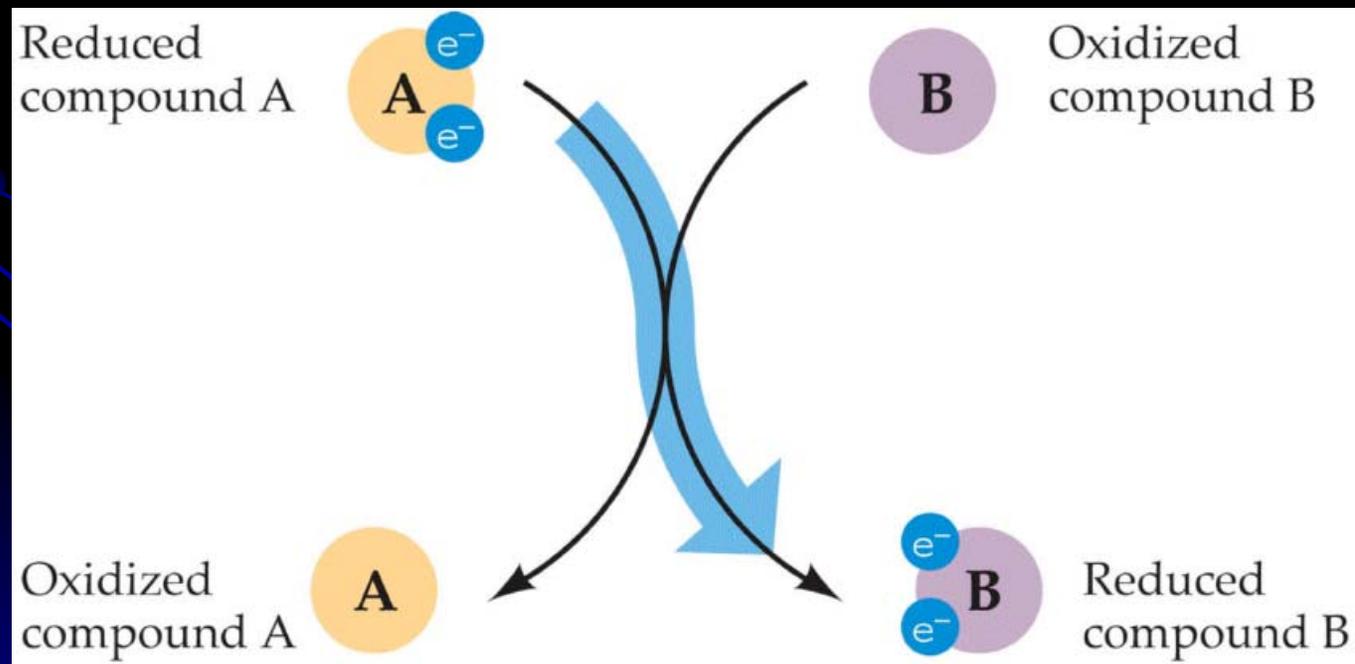


- **Se refiere en realidad a un ΔG de hidrólisis muy negativo**



Pares RedOx

- Se transfiere la energía de los electrones en reacciones acopladas
- Una molécula pierde electrones (se oxida) y la contraparte los recibe (se reduce)

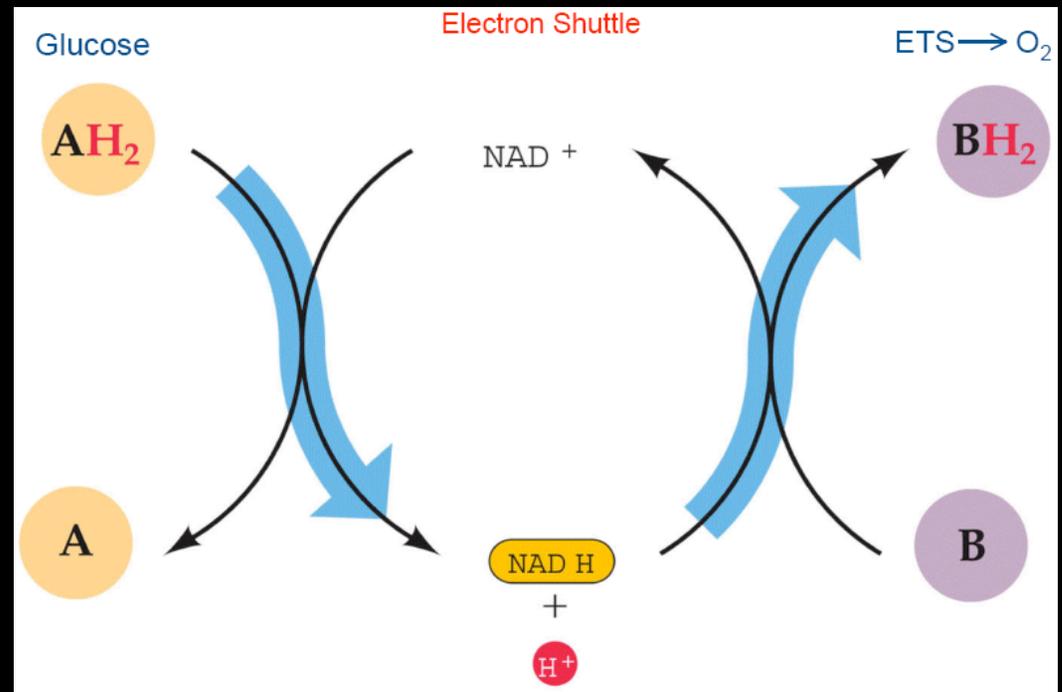


NAD

- Nicotinamide Adenine Dinucleotide (NAD) es transportador de electrones



$$\Delta G^0 = -218 \text{ kJ/mol}$$



Glycolysis

- Se requieren 2 ATP y 2 NAD para producir 4 ATP y 2 NADH
- En glicólisis la glucosa es el agente reductor (se oxida) y el oxígeno es el agente oxidante (se reduce)

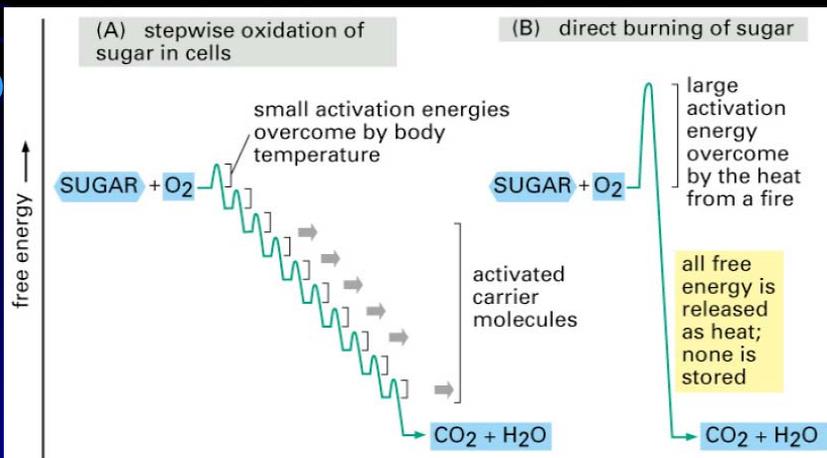


Figure 2-69.

$$\Delta G = -2878 \text{ kJ/mol}$$

<http://www.ck12.org/Book-Search/Book-Search/Biology/Bio231/glycolysis.html>

Glycolysis

- En glicólisis glucosa es agente reductor (se oxida) y oxígeno es agente oxidante

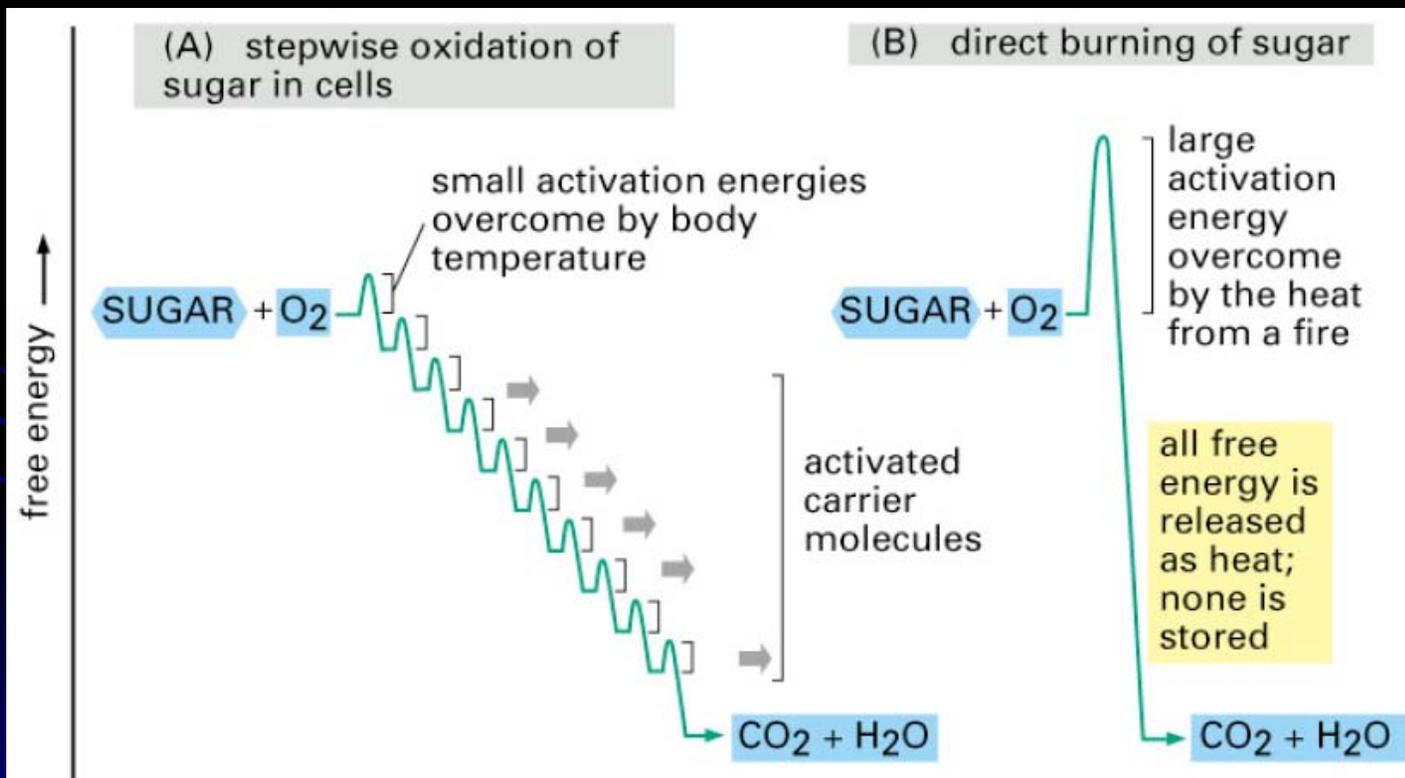
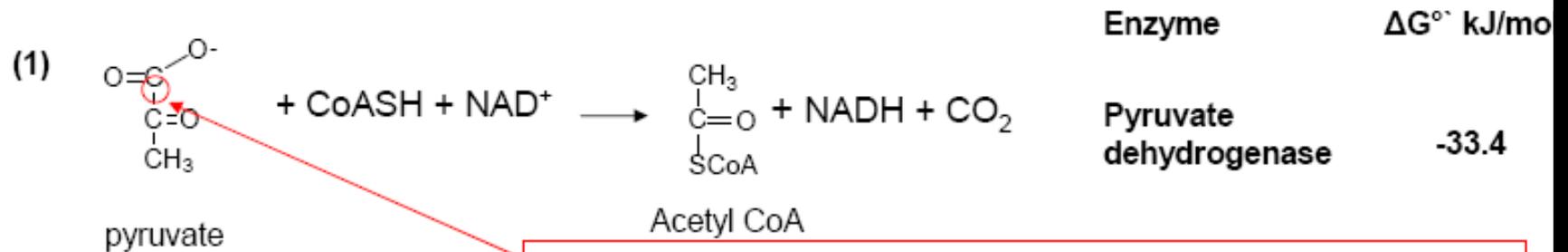


Figure 2-69.

$$\Delta G = -2878 \text{ kJ/mol}$$

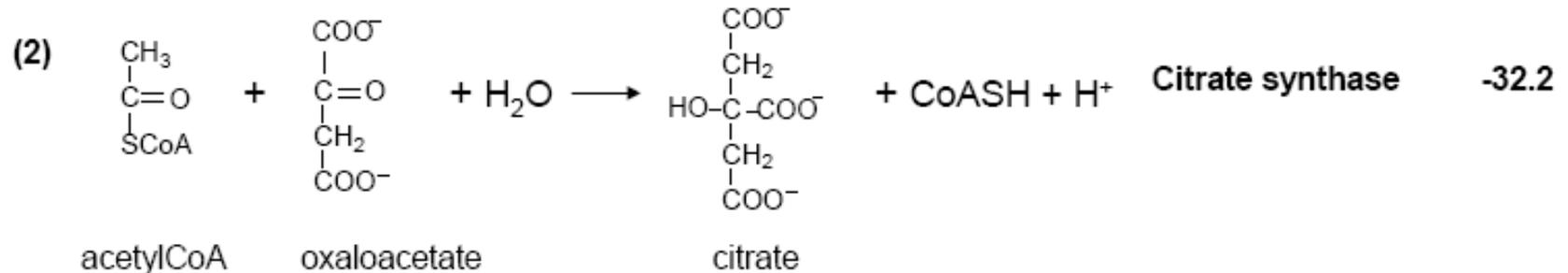
Que hace el Ciclo de TCA

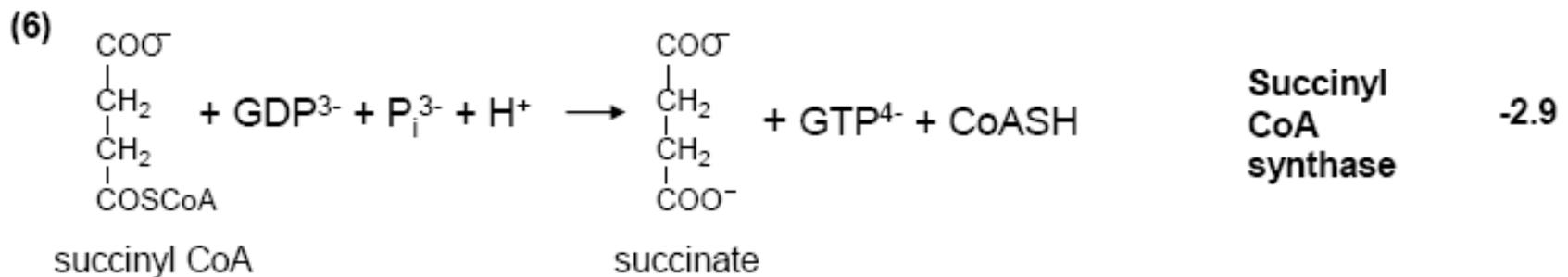
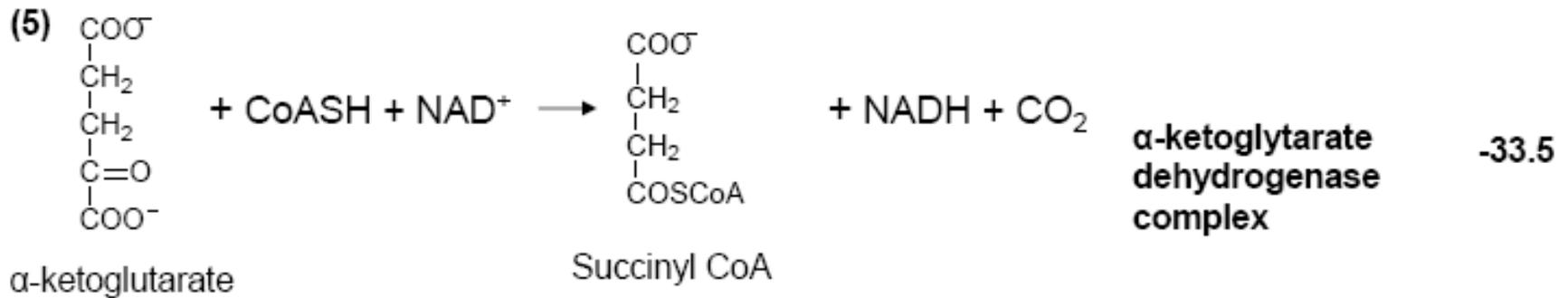
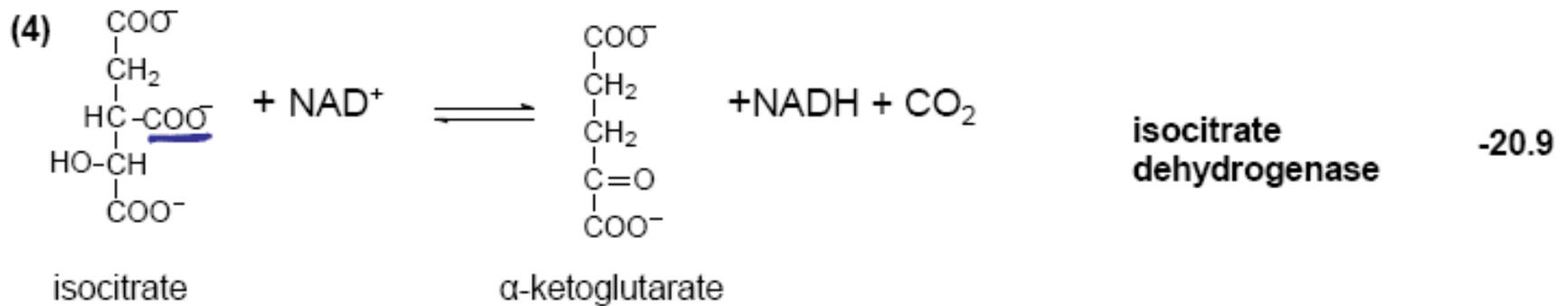
Reactions in Mitochondrion



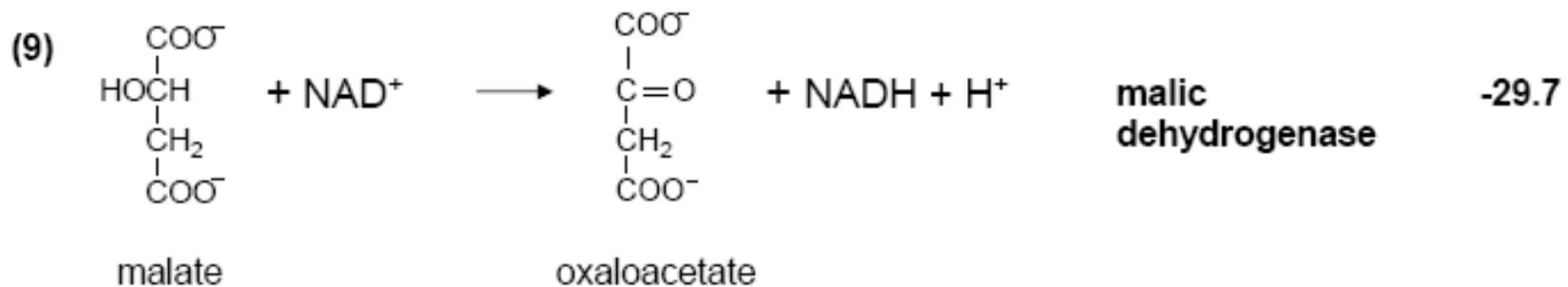
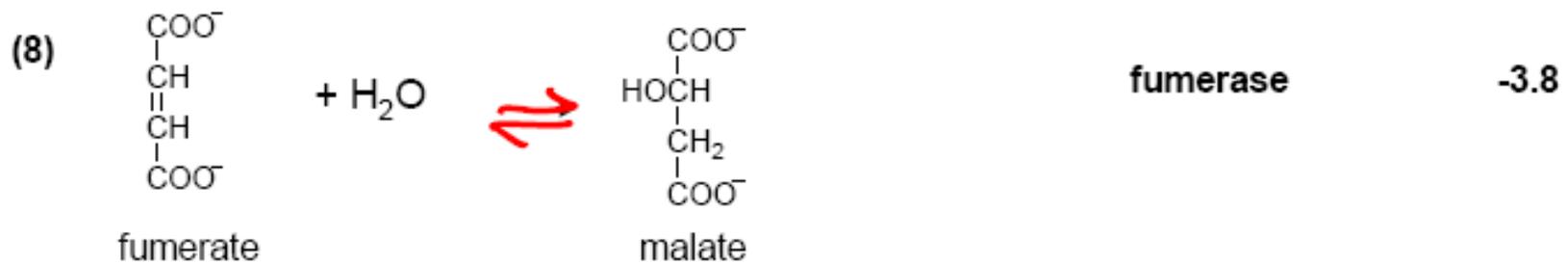
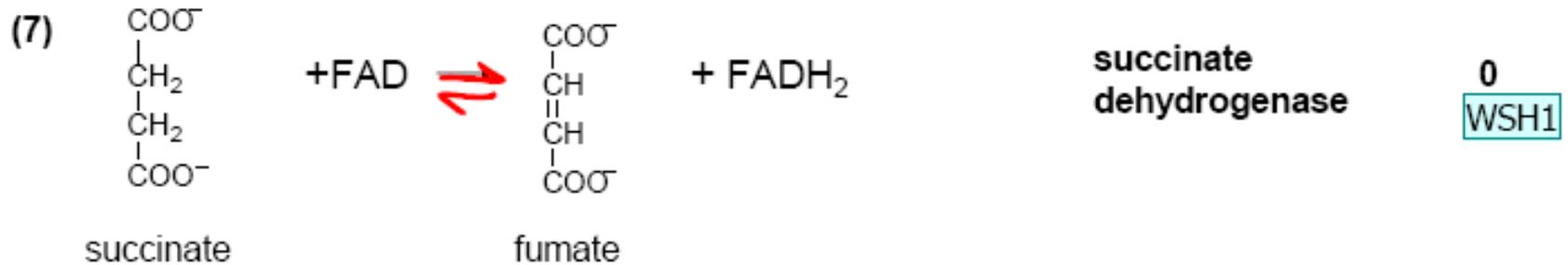
Chemical potential energy of this C-C bond is preserved in NADH and the thioester bond of acetyl CoA

Tricarboxylic Acid (Kreb) Cycle Reactions

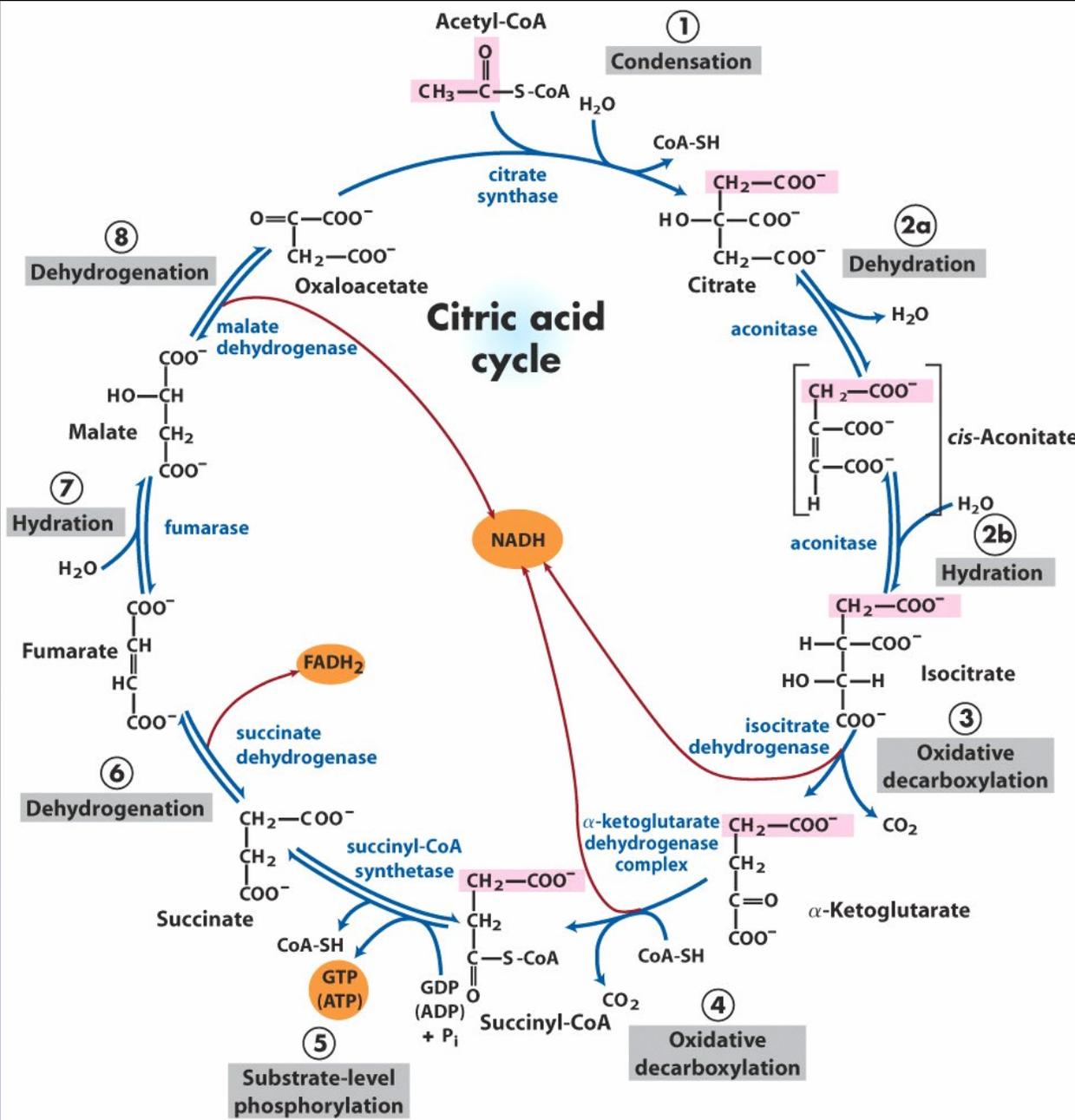




WH3

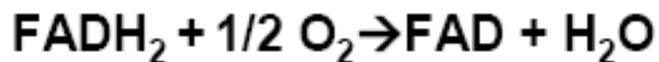


Ciclo TCA



Reacciones Acopladas

Oxidative Phosphorylation Reactions/Electron Transfer to Oxygen:

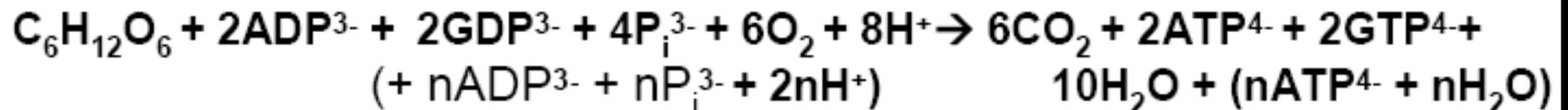


The reactions on mitochondrial membrane can be coupled to ATP formation

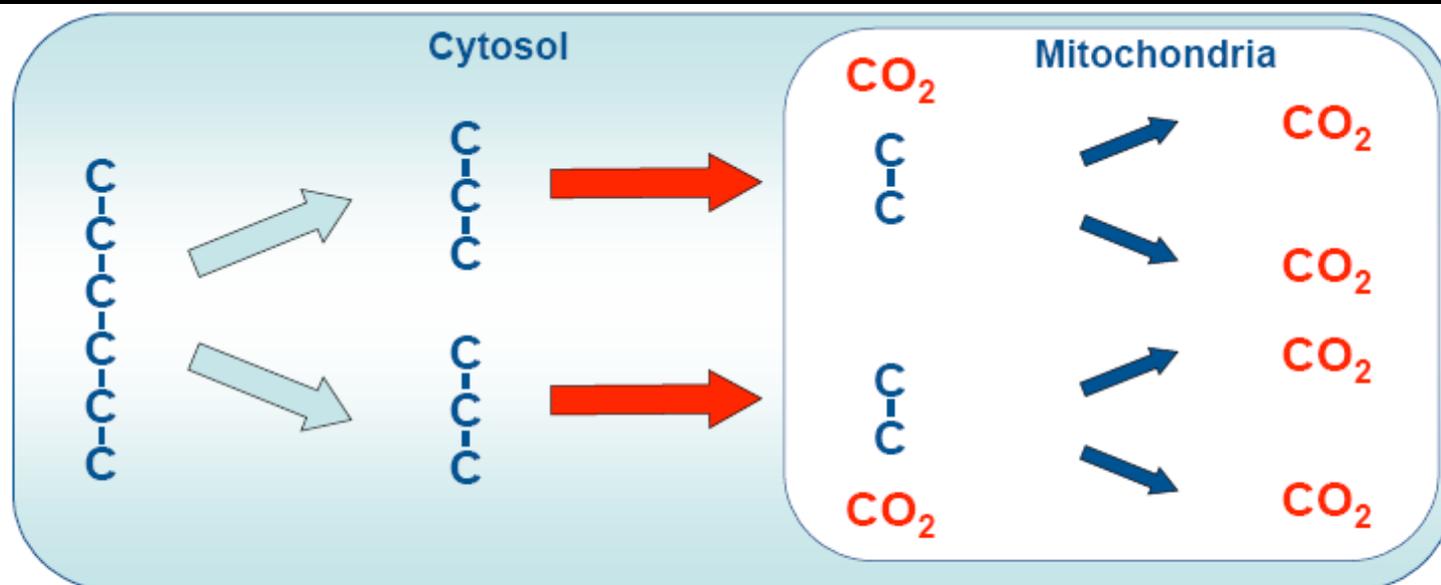
Overall Electron Transfer Reaction:



Combine with overall carbon reaction:



Resumen Respiración Celular



glucose

glycolysis

2 pyruvate
2 ATP
2 NADH

Acetyl-CoA

2 Acetyl-CoA
 2 CO₂
2 NADH

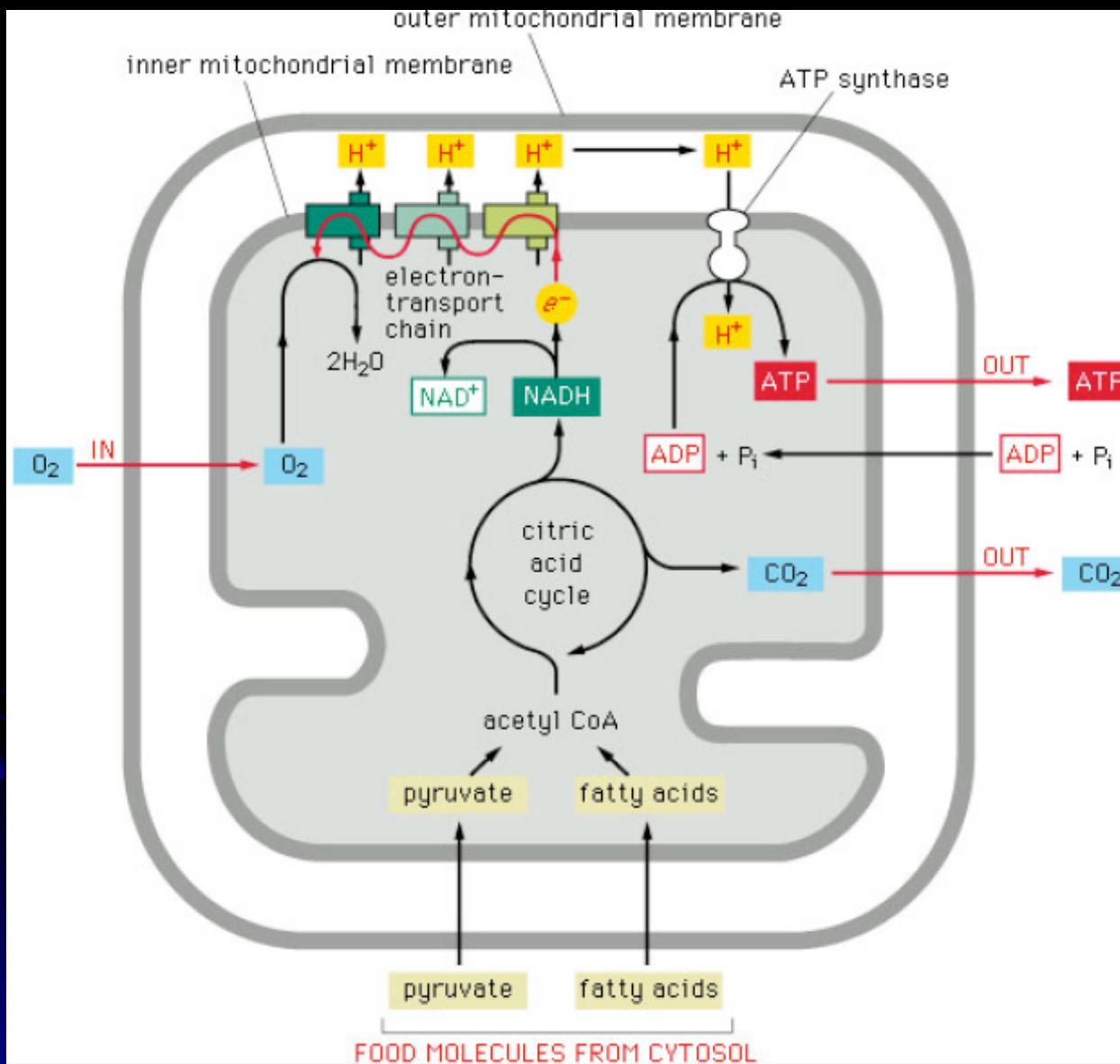
Krebs Cycle

4 CO₂
2 ATP
6 NADH
2 FADH₂

Electron Transport Chain: 10 NADH & 2 FADH₂ (**12 electrons**) are fed into the ETS to produce a total of 32 ATPs for each glucose molecule that enters the cell.

36 Total ATPs

ETS

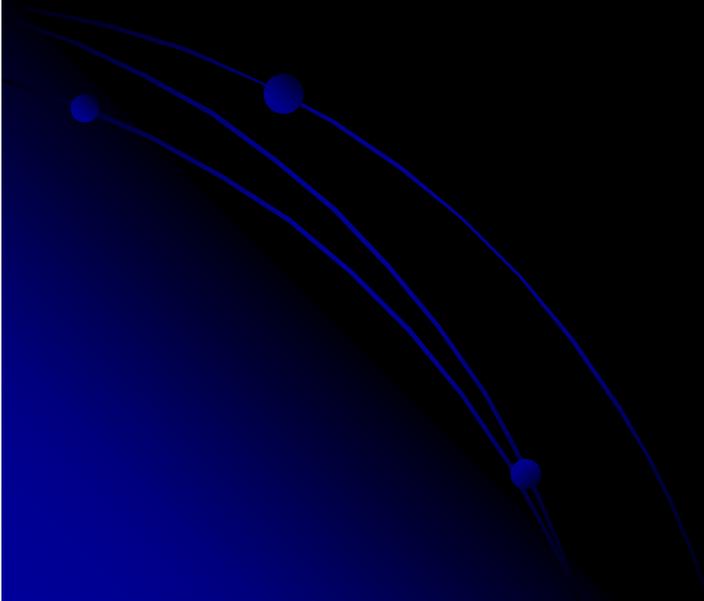


<http://www.science.smith.edu/departments/Biology/Bio231/etc.html>

Modelos Dinámicos vs. Modelos Estocásticos

BT31B

Ziomara P. Gerdtzen



-
- **Depende de la concentración de moléculas en el sistema**

- **Metabolismo vs. Señalización**

- **A bajas concentraciones se puede utilizar una distribución de probabilidad para el cambio de estado (Boltzmann)**