Energia Livre

Antonio C. Roque

5910179 – Biofísica I

FFCLRP – USP

Entalpia e Energia Livre

- Em situações práticas, tem-se mostrado útil o uso de outras variáveis para caracterizar o estado de um sistema além da energia e da entropia.
- As mais usadas são:
  - Entalpia: $H = E + pV$;
  - Energia livre de Helmholtz: $F = E - TS$;
  - Energia livre de Gibbs: $G = H - TS = E + pV - TS$.

Utilidade da Energia Livre (1)

- Até agora, vimos que o estado de equilíbrio de um sistema pode estar associado a:
  - **Mínimo** de energia potencial (quando se considera apenas a configuração de equilíbrio mecânico sem levar em conta a temperatura); e
  - **Máximo** de entropia (quando se considera o equilíbrio térmico e químico).
- No caso geral, o estado de equilíbrio de um sistema é uma espécie de **balanço** entre a tendência estritamente mecânica de **minimizar** a energia e a tendência estatística de **maximizar** o número de microestados possíveis (maximizar a entropia).

Utilidade da Energia Livre (2)

- O conceito genérico de energia livre é:

  Energia livre = Energia – Temperatura × Entropia

- Portanto, a energia livre representa essa **competição** entre a minimização da energia e a maximização da entropia.
- O estado de **equilíbrio** de um sistema é aquele que, de todas as alternativa possíveis, apresenta a **menor energia livre** possível, isto é, o que **minimiza** a energia livre.

Da entropia para a energia livre (1)

- Para sistemas **isolados**, o estado de equilíbrio do sistema é aquele em que a entropia é máxima.
- Porém, na maior parte dos casos de interesse biológico o sistema **não** pode ser considerado como isolado.
- Os sistemas biológicos (por exemplo, uma macromolécula numa célula, uma célula num organismo ou um organismo no meio ambiente) estão em contato com um meio externo, com o qual podem trocar energia e matéria.

Da entropia para a energia livre (2)

- Podemos considerar um sistema como um **sistema** em contato com um **reservatório** com o qual o sistema pode trocar energia e tratar os dois, sistema + reservatório, como um sistema isolado (veja a próxima página).
- Neste caso, o sistema é chamado de sistema **fechado** e não isolado (porque ele pode trocar energia com o reservatório).
- Se o sistema também puder trocar **matéria** com o reservatório ele é chamado de **aberto**.

Da entropia para a energia livre (3)

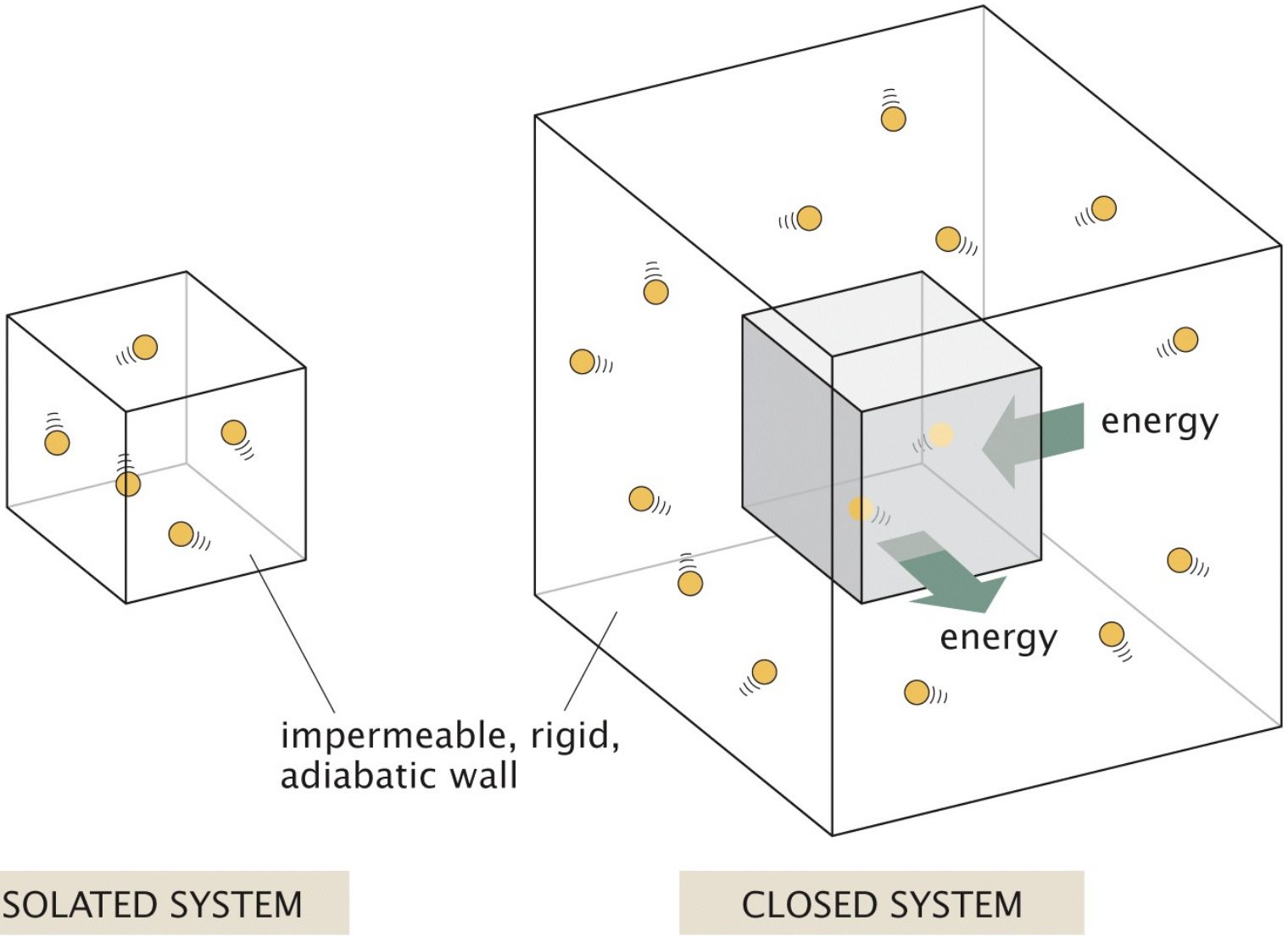

Figure 5.30 Physical Biology of the Cell, 2ed. (© Garland Science 2013)

Da entropia para a energia livre (4)

- Podemos considerar o conjunto composto (sistema + reservatório) como um sistema **isolado**.
- Exemplos:
  - Tubo de ensaio em um banho de água;
  - Sítio de ligação em uma molécula de DNA e proteínas ligantes dispersas pelo citoplasma.
- Como o conjunto composto (sistema + reservatório) é isolado, seu estado de equilíbrio é dado pela maximização da entropia.

Da entropia para a energia livre (5)

$$dS_{\text{tot}} = dS_{\text{res}} + dS_{\text{sis}} > 0$$

Vamos agora usar alguns resultados da termodinâmica (veja as 4 aulas em http://sisne.org/Disciplinas/Grad/BiofisicaBio/):

Primeira lei da termodinâmica (lei da conservação da energia) aplicada ao reservatório:

$$dE_{\text{res}} = q - w = TdS_{\text{res}} - pdV_{\text{res}}$$

Calor recebido pelo reservatório

Trabalho feito pelo reservatório

Temperatura do reservatório

Pressão no reservatório

Da entropia para a energia livre (6)

A expressão anterior nos dá:

$$dS_{\text{res}} = \frac{dE_{\text{res}}}{T} + \frac{pdV_{\text{res}}}{T}$$

Substituindo esta expressão na desigualdade para dS_{tot}:

$$\frac{dE_{\text{res}}}{T} + \frac{pdV_{\text{res}}}{T} + dS_{\text{sis}} > 0$$

A energia e o volume total do conjunto (sistema + reservatório) se conservam:

$E_{\text{tot}} = E_{\text{sis}} + E_{\text{res}} \rightarrow \quad dE_{\text{res}} = -dE_{\text{sis}}$ e $V_{\text{tot}} = V_{\text{sis}} + V_{\text{res}} \rightarrow \quad dV_{\text{res}} = -dV_{\text{sis}}$

Da entropia para a energia livre (7)

Substituindo as expressões para dE_{res} e dV_{res} na desigualdade:

$$-\frac{dE_{sis}}{T}-\frac{pdV_{sis}}{T}+dS_{sis}>0$$

Multiplicando todos os termos, dos dois lados da desigualdade, por $-T$ (note que isto inverte o sinal da desigualdade):

$$dE_{sis}+pdV_{sis}-TdS_{sis}<0\Rightarrow$$

$$\Rightarrow d\left(E_{sis}+pV_{sis}-TS_{sis}\right)<0\Rightarrow$$

$$\Rightarrow dG_{sis}<0$$

Da entropia para a energia livre (8)

- Portanto, num **processo espontâneo** a **energia livre de Gibbs** do sistema sempre **diminui** até que, no equilíbrio, ela atinge um mínimo.
- Note que como o sistema está em contato com o reservatório, a pressão e a temperatura do reservatório são as mesmas do sistema (vocês conseguem explicar porque?)
- É importante enfatizar que, como acabamos de demonstrar, a minimização da energia livre de Gibbs decorre do princípio mais geral de maximização da entropia do sistema isolado (sistema + reservatório).

Energia livre: interpretação física
(energia livre = energia – temperatura × entropia)

- Como dito antes, o equilíbrio visto do ponto de vista da energia livre reflete uma **competição** entre **redução da ene**rgia e **aumento da entropia**.
- Quando a temperatura vai para zero, o termo energético domina e a minimização da energia é o fator determinante para o equilíbrio.
- Quando a temperatura aumenta, o termo entrópico fica cada vez mais forte e, para temperaturas suficientemente altas, ele passa a dominar e a maximização da entropia é o fator determinante para o equilíbrio.

Exemplos

- Enovelamento de uma proteína:
  - Quando a proteína está enovelada, a formação de contatos do estado nativo entre aminoácidos resulta em uma diminuição da energia;
  - Quando a proteína não está enovelada, o número de conformações alternativas da cadeia de aminoácidos é maior do que quando ela está enovelada e a entropia aumenta;
  - Para temperaturas baixas, a proteína tende a se enovelar no seu estado nativo, mas para temperaturas altas ela tende a se desnaturar.

- Interação entre uma proteína e seus ligantes:
  - Quando os ligantes estão livres em solução (sem se ligar à proteína), a entropia aumenta;
  - Quando os ligantes se ligam aos sítios de ligação na proteína, a energia diminui;
  - A competição entre esses dois fatores a uma dada temperatura determina a interação proteína-ligante.