

Exercícios Equilíbrio Químico

1. (4.14) A energia de Gibbs padrão para a hidrólise do ATP a ADP é de -31 kJ mol^{-1} . Qual é a energia de Gibbs para a reação anterior a 37°C no qual as concentrações de ATP, ADP e Pi são todas iguais a:

- a. 1 mmol dm^{-3}
b. $1 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$

Aphorismo linear da família

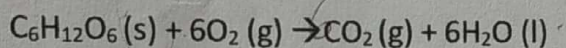
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

2. (4.15) A distribuição de íons de sódio através de uma membrana é de 10 mmol dm^{-3} dentro da célula e 140 mmol dm^{-3} fora da célula. No equilíbrio as concentrações dentro e fora são iguais. Qual é a energia livre de Gibbs através da membrana a 37°C .

$$\mu_i = \mu_j + RT \ln a_j$$

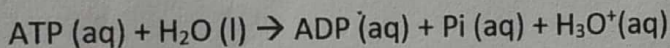
3. (4.21) A oxidação da glucose ocorre de acordo com a seguinte expressão:

$$\Delta G = \mu_{\text{Na}^+(\text{ext})} - \mu_{\text{Na}^+(\text{int})}$$



Sendo o $\Delta_c H^\circ (298\text{K}) = -2808 \text{ kJ mol}^{-1}$ e o $\Delta_c S^\circ (298\text{K}) = 259 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Por outro lado, sabe-se que a 38 moléculas de ATP são obtidas por molécula de glucose através dos processos de oxidação biológicos de acordo com a seguinte reação.



A energia de Gibbs para a reação anterior é de -31 kJ mol^{-1} à temperatura corporal (310K)

Determine a eficiência energética da oxidação da glucose em condições biológicas, isto é, a 310K

4. As condições que se seguem dizem respeito ao problema anterior e estão próximas do das condições que ocorre no interior das células.

$$P_{\text{CO}_2} = 53 \text{ mbar}; P_{\text{O}_2} = 132 \text{ mbar}; \text{glucose} = 0,056 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{ATP}] = [\text{ADP}] = [\text{Pi}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = 7,4$$

$$T = 310\text{K}$$

Assumindo que as atividades podem ser substituídas pelos valores numéricos das concentrações molares. Calcular a eficiência da respiração aeróbia em condições fisiológicas.

ATP

1) $\Delta \times 10^{-3} = [ATP] - [\Delta \text{ATP}] = [Pi]$

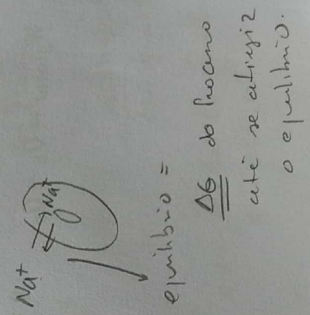
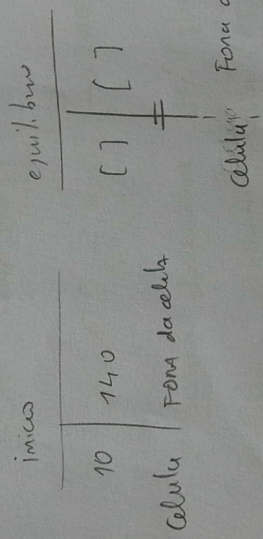
$$\frac{[ADP][Pi]}{[ATP]}$$

$$\Delta G = \Delta_r G^0 + RT \ln q$$

a) $\Delta G = -31 \times 10^3 + 8,314 \times 310 \times \ln \left(\frac{1 \times 10^{-3} \cdot 1 \times 10^{-3}}{1 \times 10^{-3}} \right) = -4,9 \times 10^4 \text{ J/mol}$

b) $\Delta G = -31 \times 10^3 + 8,314 \times 310 \times \ln \left(\frac{1 \times 10^{-6} \cdot 1 \times 10^{-6}}{1 \times 10^{-3}} \right) = -6,7 \times 10^4 \text{ J/mol}$

2) distribuição de ions através da membrana e de 10 mol/dm^3



$$\Delta G = \mu_{Na^+}(\text{Fora}) - \mu_{Na^+}(\text{dentro})$$

$$\rightarrow \mu_{Na^+}(\text{Fora}) = \mu_{Na^+}^0 + RT \ln [Na^+]_{\text{Fora}}$$

$$\rightarrow \mu_{Na^+}(\text{dentro}) = \mu_{Na^+}^0 + RT \ln [Na^+]_{\text{dentro}}$$

$$\Delta G = \mu_{Na^+}^0 + RT \ln [Na^+]_{\text{Fora}} - \mu_{Na^+}^0 - RT \ln [Na^+]_{\text{dentro}}$$

$$\Delta G = RT \ln [Na^+]_{\text{Fora}} - RT \ln [Na^+]_{\text{dentro}}$$

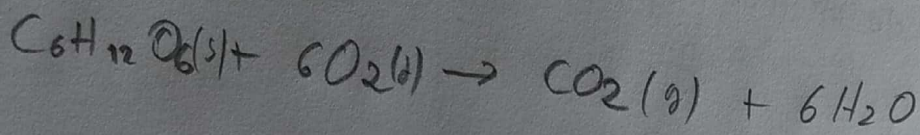
$$RT \ln \frac{[Na]_{\text{fora}}}{[Na]_{\text{dein}}}$$

(2)

$$\Delta G = 310 \times 8,314 \times \ln \frac{140}{40}$$

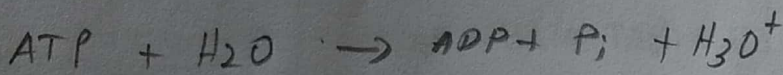
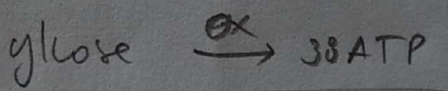
$$\Delta G = 6,8 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

(3) eficiência energética da glicose.



$$\Delta_r H^\circ (298K) = -2808 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r S^\circ (298K) = 259 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



Tudo a 310K

$$\text{eficiência} = \frac{\text{Energia liberada na hidrólise de ATP}}{\text{energia contida em glicose}}$$

$$\frac{\Delta_r G(ATP)(310K)}{\Delta_r G(glicose)(310K)}$$

1º Passo determinar $\Delta_r G^\circ (glicose)(298K) =$

2º Passo determinar $\Delta_r G^\circ (ATP)(310K) \rightarrow$ com dados do problema = -31 kJ mol^{-1}

3º Passo determinar $\Delta_r G^\circ (glicose)(310K)$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -2808 \times 10^3 - 298 \times 259 \text{ (J)} \quad \Delta_r G^\circ (298) = -2835 \text{ kJ/mol}$$

Passo 2º

temperatura classe 2

Padrão

(B)

$$\ln K_2 = \ln K_1 + \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

O que temos? o não temos:

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ (\text{fluor}) (298\text{K}) = -2808 \text{ KJ/mol} \quad (\text{DADO DO PROBLEMA})$$

Padrão

$$T_1 \rightarrow 298 \text{ K}$$

$$T_2 \rightarrow 310 \text{ K}$$

$\ln K_1$ e $K_2 = ?$

↓
quilimo

A 298K

↓
equilibrio

A 310K

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r G^\circ + RT \ln K$$

no equilibrio $\Delta_r G^\circ = 0$

entao

$$\ln K = - \frac{\Delta_r G^\circ}{RT}$$

$$\ln K_1 = - \frac{\Delta_r G_1^\circ}{RT_1}$$

↗ 298K

↓
já temos!
-2885 kJ/mol

$$\ln K_2 = - \frac{\Delta_r G_2^\circ}{RT_2}$$

↗ 310K

↓
é o que
queremos
calcular.

Substituindo

$$- \frac{\Delta_r G_2^\circ}{RT_2} = - \frac{\Delta_r G_1^\circ}{RT_1} - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Delta_r G_2^\circ = T_2 \left[\frac{\Delta_r G_1^\circ}{T_1} + T_2 \Delta_r H^\circ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$$

115

$$\Delta_r G_2^0 = 310 \left[\frac{(-2985 \times 10^3)}{298} + (-2808 \times 10^3) \left(\frac{1}{310} - \frac{1}{298} \right) \right]$$
$$= -2888, \text{ kJ/mol}$$

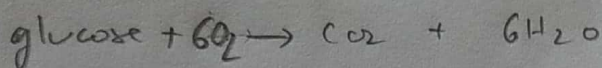
Para calcular a eficiência temos que:

1mol glicose \rightarrow 38 mols de ATP

$$\text{eficiência} = \frac{38 \times (-31 \text{ kJ/mol})}{2888 \text{ (kJ/mol)}} \times 100 = \underline{41\%}$$

$$\text{eficiência energética da oxidação da glicose em condições biológicas.} = \frac{n \Delta_r G (\text{ATP}) (310\text{k})}{n \Delta_r G (\text{glucose}) (310\text{k})}$$

O problema é o mesmo mas agora as constantes de equilíbrio serão diferentes pois as concentrações no equilíbrio são diferentes entre si para o caso da glicose.



$$P_{\text{O}_2} = 132 \text{ mbar}$$

$$P_{\text{CO}_2} = 53 \text{ mbar}$$

$$[\text{glucose}] = 0,056 \text{ mol/dm}^3$$

$$K = \frac{\left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_0}\right)^6}{\frac{[\text{glucose}]}{C^0} \times \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P_0}\right)^6}$$

$$K = \frac{(0,053)^6}{\frac{0,056}{1} \times \left(\frac{0,132}{1}\right)^6}$$

$$\Delta_r G (\text{glucose}) (310\text{K}) = \frac{\Delta_r G^0 (\text{glucose}) (310\text{K})}{1} + RT \ln(K)$$

este valor

é o valor determinado no problema anterior
-2888 KJ/mol

$$\Delta_r G (\text{glucose}) (310\text{K}) = -2888 \times 10^3 + 8,314 \times 310 \times \ln \frac{(0,053)^6}{0,056 \times (0,132)^6}$$

-6682,16

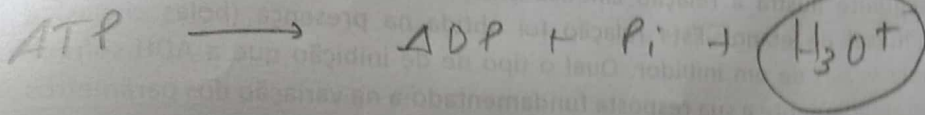
$$\Delta_r G (\text{glucose}) (310\text{K}) = -2895 \text{ KJ/mol}$$

atenção o valor de $\Delta_r G$ a 310K não é muito diferente do valor a 298K

do ATP.

Atenção !!

Condições Biológicas !!!



$$pH = 7,4 \implies 1 \times 10^{-7,4} = [H_3O^+] \text{ nas condições biológicas.}$$

$$K = \frac{[ADP][P_i][H_3O^+]}{[ATP]}$$

IMPORTANTE

em condições biológicas padrão

$$[H_3O^+] = 1 \times 10^{-7}$$

$$pH = 7$$

se não for condições biológicas

$$[H_3O^+] = 1$$

Cuidado com site detalhe na resolução de Problems.

$$K = \frac{1 \times 10^{-4} \times 1 \times 10^{-4}}{1 \times 10^{-4}} \cdot \frac{1 \times 10^{-7,4}}{1 \times 10^{-7}}$$

$$\Delta_n G(ATP)(310K) = \Delta_n G(ATP)(310^\circ K) + RT \ln K$$

é um dado do problema

$$= -31 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_n G(ATP)(310K) = -31 \times 10^3 + 8,314 \times 310 \ln \left(1 \times 10^{-4} \cdot \frac{1 \times 10^{-7,4}}{1 \times 10^{-7}} \right)$$
$$= -52 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{eficiência} = \frac{7^{28} \Delta_n G(ATP)(310K)}{m \Delta_n G(\text{glucose})(310K)} = \frac{38 \times (-52 \text{ kJ/mol})}{1 \times 2895 \text{ kJ/mol}}$$

$$= 75\%$$