

INSTITUTO SUPERIOR DE AGRONOMIA

BIOQUÍMICA E METABOLISMO

Conceitos Fundamentais e Problemas sobre Bioenergética

Ricardo Boavida Ferreira

INTRODUÇÃO

Numa célula viva, os processos de síntese (ou anabólicos) e os processos de degradação (ou catabólicos) ocorrem simultaneamente, de tal modo que parte da energia libertada durante a degradação de alguns compostos pode ser utilizada em trabalho celular, designadamente na síntese de outros constituintes celulares. Para uma melhor compreensão das trocas de energia que ocorrem na célula torna-se necessário o estudo de alguns tópicos fundamentais de termodinâmica.

O CONCEITO DE ENERGIA LIVRE (G)

Numa reacção química do tipo $A \rightleftharpoons B$ não é possível medir experimentalmente o conteúdo de energia livre de A ou de B. Pode, sim, determinar-se a variação de energia livre de Gibbs (ΔG), definida como a quantidade máxima de energia tornada disponível quando A é convertido em B. Por outras palavras, a variação de energia livre em qualquer ponto de uma reacção química é a diferença entre a energia livre dos produtos da reacção e a dos reagentes. O valor da variação de energia livre reflecte a magnitude da força motriz da reacção em direcção ao ponto de equilíbrio. Se o conteúdo em energia livre do produto da reacção B (G_B) for menor que o do reagente A (G_A), então o sistema (meio de reacção) perde energia e $\Delta G = G_B - G_A < 0$, i.e., ΔG será negativo – a reacção processar-se-á com um decréscimo de energia livre. A reacção inversa (i.e., a conversão de B em A) envolverá um ganho de energia livre por parte do sistema (meio de reacção) e, consequentemente, terá um valor de ΔG positivo ($\Delta G = G_A - G_B > 0$).

As reacções que ocorrem espontaneamente processam-se com um decréscimo de energia livre ($\Delta G < 0$). Por outro lado, se ΔG de uma reacção for positivo, a reacção só poderá ocorrer se for fornecida energia ao sistema. As reacções que ocorrem com $\Delta G < 0$ são denominadas exergónicas, ao passo que as que ocorrem com $\Delta G > 0$ são denominadas por endergónicas. Uma variação de energia livre igual a zero ($\Delta G = 0$) indica que a reacção química está na posição de equilíbrio. A Fig. 1 ilustra graficamente a variação de energia livre que ocorre numa reacção do tipo $A \rightleftharpoons B$.

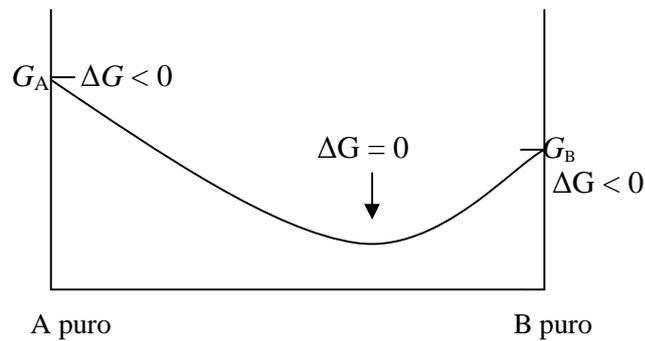
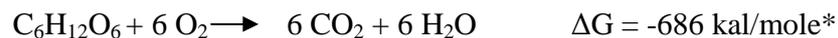


Fig. 1 – Variação da energia livre numa reacção do tipo $A \leftrightarrow B$. No equilíbrio, o valor de G é mínimo, e $\Delta G = 0$.

O facto de uma reacção ser espontânea (i.e., de se processar com $\Delta G < 0$) nada nos diz sobre a taxa a que ocorre. Muitas reacções espontâneas processam-se a taxas imperceptíveis. A glucose, por exemplo, pode ser oxidada pelo O_2 a CO_2 e H_2O de acordo com a reacção:



O valor de ΔG para esta reacção é um valor muito negativo (-686 kcal/mole de glucose). No entanto, a oxidação da glucose tanto pode ocorrer em poucos segundos (num calorímetro, na presença de um catalisador), como durar alguns minutos ou horas

* A caloria foi a unidade de energia do sistema CGS utilizada entre 1880 e 1950, representando a quantidade de energia necessária para elevar de $1^\circ C$ a temperatura de 1 g de água. Como a quantidade de energia representada pela caloria varia com a temperatura da água, esta unidade foi substituída pelo Joule em 1950, como a unidade principal de energia do sistema métrico. Assim, uma caloria média (0-100 $^\circ C$) equivale a 4,1897 J. Apesar disto, a caloria é ainda hoje muito utilizada nos textos de bioquímica, nos quais se costuma adoptar um valor de $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$.

(tal como acontece nas células, em reacções catalisadas por enzimas). Contudo, a glucose pode ser mantida em contacto com o oxigénio do ar (dentro de um frasco numa prateleira) durante anos sem sofrer oxidação apreciável.

Uma das limitações da termodinâmica é nada nos dizer sobre a taxa a que a transformação se processa. O desenrolar de qualquer processo físico ou químico e a sua velocidade são determinadas pela relação que existe entre a acção de dois factores: a “força motriz” do processo e a resistência interna do sistema ao desenrolar do processo (ou a oposição de factores externos). No exemplo acima apresentado, a força motriz será a grandeza da variação de energia livre e a resistência interna será a energia de activação. Em muitos casos, a adição de um catalisador consegue vencer tal resistência, mas isto só acontece se a variação de energia livre for favorável à ocorrência do processo ($\Delta G < 0$). Se $\Delta G > 0$ nenhum catalisador pode fazer com que o processo ocorra espontaneamente.

Dois parâmetros termodinâmicos contribuem para o valor de ΔG (a entalpia H e a entropia S):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

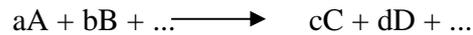
Em que ΔH é a variação de entalpia, i.e., a variação do conteúdo calórico que ocorre durante a reacção. Exprime-se, por isso, em unidades de energia. Uma reacção que ocorre com libertação de calor ($\Delta H < 0$) diz-se exotérmica, ao passo que uma reacção que ocorre com absorção de calor do meio ($\Delta H > 0$) se designa endotérmica. T é a temperatura absoluta (K) a que a reacção se processa. ΔS é a variação de entropia, um termo que exprime o grau de desorganização do sistema. Expressa-se em unidades de energia/K.

À semelhança do que foi referido para a energia livre, pode falar-se em variação de entalpia (ΔH) e em variação de entropia (ΔS), embora seja muito difícil determinar os valores absolutos de H e de S dos compostos químicos.

A equação (1) aplica-se apenas a sistemas mantidos a pressão e temperaturas constantes, condições que prevalecem nos sistemas biológicos.

BREVE REVISÃO SOBRE CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

As reacções químicas são frequentemente representadas por uma equação química estequiometricamente correcta:



em que (A, B, ...) são os reagentes, (C, D, ...) os produtos da reacção e (a, b, ...) e (c, d, ...) são os coeficientes necessários para o acerto estequiométrico da equação.

Em qualquer ponto da reacção é possível definir o quociente da reacção Q, uma relação simples entre as concentrações actuais dos reagentes e produtos da reacção:

$$Q = \frac{[C]^c \text{ actual} \cdot [D]^d \text{ actual} \cdot \dots}{[A]^a \text{ actual} \cdot [B]^b \text{ actual} \cdot \dots}$$

Quando a reacção se encontra no ponto de equilíbrio ($\Delta G = 0$), a composição da mistura de equilíbrio é dada pela constante de equilíbrio K_{eq} , a qual não é mais do que um valor especial de Q:

$$K_{eq} = \frac{[C]^c_{eq} \cdot [D]^d_{eq} \cdot \dots}{[A]^a_{eq} \cdot [B]^b_{eq} \cdot \dots}$$

É importante notar que para qualquer reacção a uma dada temperatura há apenas um único valor de K_{eq} , mas uma infinidade de valores de Q.

DETERMINAÇÃO DE ΔG

Para uma reacção do tipo $A \rightleftharpoons B$, é possível obter a seguinte equação:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{[B]}{[A]} \quad (2)$$

em que

ΔG° é a variação de energia livre padrão;

R é a constante universal dos gases ($1,987 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ou $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$);

T é a temperatura absoluta (K) a que se processa a reacção;

[A] e [B] são as concentrações do reagente A e do produto B, em moles por litro

Em rigor, [A] e [B] deviam ser substituídos pelas actividades de A e B, a_A e a_B , respectivamente. Esta correcção não é normalmente feita, já que os coeficientes de actividade não são em geral conhecidos para os compostos existentes nas células, e por as reacções celulares ocorrerem em meio aquoso diluído.

A equação (2) mostra claramente que, em qualquer ponto de uma reacção, o valor de ΔG é função das concentrações dos reagentes e produtos da reacção nesse ponto, dependendo também do valor de ΔG° (que é, porém, constante para uma dada reacção química).

A variação de energia livre de padrão de uma reacção (ΔG°) pode ser definida como a variação de energia livre que ocorre em condições standardizadas, arbitrariamente definidas, e que são:

$$T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C} = 298 \text{ K};$$

$$P = 1 \text{ atmosfera};$$

[A] = [B] = 1 M, isto é, as concentrações dos reagentes e dos produtos (ou, mais rigorosamente, as suas actividades) são unitárias.

Por exemplo, para o caso duma reacção do tipo $A+B \rightleftharpoons C+D$, ΔG° será a quantidade de energia livre libertada ou consumida por mole, quando A e B são convertidos em C e D, em condições tais que as concentrações de A, B, C e D permanecem constantes e iguais a 1 mol.l^{-1} (estado estacionário), à temperatura de 298 K e à pressão de 1 atmosfera. Nestas condições, em que $[A] = [B] = [C] = [D] = 1 \text{ M}$, vem

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln 1$$

i.e., $\Delta G = \Delta G^{\circ}$.

Se um ião hidrogénio for produzido ou utilizado na reacção, a sua concentração padrão será 1 M, ou pH 0. Por isso, uma outra condição de referência utilizada em bioquímica na definição da variação de energia livre padrão é a de pH 7,0, uma vez que as reacções celulares não se processam a pH 0, mas sim próximo da neutralidade. Então, ΔG° deverá ser corrigido para a diferença de pH, sendo ΔG° a um valor de pH diferente de zero designado por $\Delta G^{\circ'}$. Se não houver formação ou utilização de protões na reacção, $\Delta G^{\circ'}$ será independente do pH e $\Delta G^{\circ'} = \Delta G^{\circ}$.

Num sistema aquoso diluído, sempre que a água é um reagente ou um produto, a sua concentração ou actividade termodinâmica é arbitrariamente estabelecida em 1,0, embora a concentração molar da água em sistemas aquosos diluídos seja aproximadamente 55,5 M; contudo, a fracção molar da água em sistemas aquosos diluídos é muito próxima de 1.

A tabela 1 dá os valores de $\Delta G^{\circ'}$ da reacção de hidrólise de alguns metabolitos celulares importantes do ponto de vista energético.

A variação de energia livre de padrão ($\Delta G^{\circ'}$) é facilmente determinada para uma reacção química se esta for considerada no seu ponto de equilíbrio. No equilíbrio, não há transformação líquida de A em B e, por isso, $\Delta G = 0$. Do mesmo modo, a razão $[B] / [A]$ no equilíbrio é igual a K_{eq} . Substituindo na equação (2) vem

$$0 = \Delta G^{\circ'} + - RT \ln K_{eq}$$

$$\Delta G^{\circ'} = -RT \ln K_{eq} \quad (3)$$

Considerando $R = 1,987 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\ln x = 2,303 \log_{10} x$, e uma temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (298 K), a equação (3) pode escrever-se numa forma simplificada:

$$\Delta G^{0'} = -1363 \log_{10} K_{eq}$$

Tabela 1 – Variação da energia livre padrão da reacção de hidrólise de alguns metabolitos importantes

	$\Delta G^{0'}$ at pH 7,0 (cal/mole)
Fosfoenolpiruvato	-14.800
AMP cíclico	-12.000
1,3-Difosfoglicerato	-11.800
Fosfocreatina	-10.300
Acetilfosfato	-10.100
S-Adenosilmetionina	-10.000
Pirofosfato	-8.000
Acetil-CoA	-7.500
ATP a ADP e Pi	-7.300
ATP a AMP e pirofosfato	-8.600
ADP	-6.500
UDP-glucose a UDP e glucose	-8.000
Glucose-1-fosfato	-5.000
Frutose-6-fosfato	-3.800
Glucose-6-fosfato	-3.300
Glicerol-3-fosfato	-2.200

A equação (3), que relaciona $\Delta G^{0'}$ e K_{eq} , constitui um processo útil de determinação do valor de $\Delta G^{0'}$ para uma dada reacção (outro processo apresentado adiante é o que relaciona $\Delta G^{0'}$ com a diferença de potencial de oxidação-redução $\Delta E'_{o}$) – bastará, para tal, medir as concentrações dos reagentes e produtos de reacção no ponto de equilíbrio. Basicamente, $\Delta G^{0'}$ de uma reacção não é mais do que um modo matematicamente diferente de exprimir a sua K_{eq} . A tabela 2 indica os valores de $\Delta G^{0'}$ correspondentes a uma série de valores de K_{eq} .

Tabela 2 – Relação entre K_{eq} e $\Delta G^{0'}$

K_{eq}	$\log_{10} K_{eq}$	$\Delta G^{0'} = -1363 \log_{10} K_{eq}$ (cal)
0,001	-3	4089
0,01	-2	2726
0,1	-1	1363
1,0	0	0
10	1	-1363
100	2	-2726
1000	3	-4089

É relativamente frequente a ocorrência de uma certa confusão entre os termos ΔG e $\Delta G^{0'}$. Dada a grande importância da sua compreensão para o estudo das relações energéticas do metabolismo celular valerá a pena referir, uma vez mais, o significado de cada um. $\Delta G^{0'}$ é uma constante para cada reacção química, ao passo que ΔG varia com as concentrações dos reagentes e produtos da reacção. ΔG determina, a partir das concentrações dos reagentes e dos produtos presentes num dado momento, o sentido em que a reacção se desenvolverá espontaneamente. $\Delta G^{0'}$ indica o sentido em que a reacção se desenvolverá espontaneamente (será aquele em que $\Delta G^{0'} < 0$), mas apenas nas condições padrão. Assim, uma reacção com valor de $\Delta G^{0'}$ positivo num dado sentido poderá desenrolar-se espontaneamente na célula (ou num tubo de ensaio) nesse sentido (i.e., com $\Delta G^{0'} > 0$), desde que as concentrações dos reagentes e produtos da reacção sejam tais que $\Delta G < 0$.

Numa célula, a energia libertada por uma reacção exergónica é frequentemente utilizada em reacções endergónicas. Tal é conseguido através do acoplamento de reacções que possuem intermediários comuns. Como as energias livres são aditivas, para uma sequência de reacções químicas (tal como acontece numa via metabólica), a variação de energia livre da reacção global será a soma dos valores de ΔG das reacções individuais que constituem essa sequência.

ΔG^0 , E REACÇÕES REDOX

Um agente redutor pode definir-se como uma substância que tende a fornecer um ou mais electrões, ficando oxidado. Do mesmo modo, um agente oxidante é uma substância que pode aceitar electrões, sendo reduzido durante o processo. As reacções em que se indica o número de electrões incorporado num dado substrato (que fica reduzido) ou libertado (caso em que o substrato é oxidado), mas em que os respectivos agentes dadores ou aceptadores de electrões são omitidos, designam-se por semi-reacções redox (tabela 3).

Tabela 3 – Potenciais de redução padrão de algumas semi-reacções de redução de importância biológica

Semi-reacção (escrita como redução)	E° a pH 7,0 (V)
$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2 e^- \longrightarrow H_2O$	0,82
$Fe^{3+} + 1 e^- \longrightarrow Fe^{2+}$	0,77
Citocromo <i>a</i> - $Fe^{3+} + 1 e^- \longrightarrow$ Citocromo <i>a</i> - Fe^{2+}	0,29
Citocromo <i>c</i> - $Fe^{3+} + 1 e^- \longrightarrow$ Citocromo <i>c</i> - Fe^{2+}	0,25
Ubiquinona + $2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow$ Ubi-hidroquinona	0,10
Ácido desidroascórbico + $2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow$ Ácido ascórbico	0,06
Glutaciona oxidada + $2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow$ 2 Glutaciona reduzida	0,04
Fumarato + $2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow$ Succinato	0,03
Citocromo <i>b</i> - $Fe^{3+} + 1 e^- \longrightarrow$ Citocromo <i>b</i> - Fe^{2+}	-0,04
Oxalocetato + $2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow$ Malato	-0,10
Enzima amarela + $2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow$ Enzima amarela reduzida	-0,12
Acetaldeído + $2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow$ Etanol	-0,16
Piruvato + $2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow$ Lactato	-0,19
Riboflavina + $2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow$ Riboflavina- H_2	-0,20
Ácido 1,3-difosfoglicérico + $2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow$ Gliceraldeído-3-fosfato + Pi	-0,29
$NAD^+ + 2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow$ NADH + H^+	-0,32
Acetil-CoA + $2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow$ Acetaldeído + CoA-SH	-0,41
$H^+ + 1 e^- \longrightarrow \frac{1}{2} H_2$	-0,42
Ferredoxina- $Fe^{3+} + 1 e^- \longrightarrow$ Ferredoxina- Fe^{2+}	-0,43
Acetato + $2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow$ Acetaldeído + H_2O	-0,47

Por convenção, a tendência ou capacidade para cada agente aceitar ou libertar electrões é determinada por comparação com o padrão H_2 . Assim, foi arbitrariamente atribuído um potencial padrão de oxidação-redução (E_0) de 0,000 V a pH 0 para a semi-reacção.



Uma vez que há consumo de um protão, o potencial desta semi-reacção varia com o pH, de tal modo que a pH 7,0 o potencial padrão de oxidação-redução (E'_{O}) desta semi-reacção é -0,420 V. Tomando como referência o hidrogénio, é possível determinar o potencial padrão de oxidação-redução de qualquer outro composto capaz de oxidação-redução. A tabela 3 lista o valor de E'_{O} de uma série de compostos importantes do metabolismo celular.

É importante notar que os potenciais indicados na tabela 3 se referem a reacções escritas no sentido da redução. Quando qualquer par de semi-reacções das indicadas na tabela 3 são acopladas, a que tem um potencial padrão de redução mais positivo funcionará no sentido da redução, obrigando a semi-reacção com o potencial padrão de redução menos positivo a funcionar no sentido contrário, i.e., no sentido da oxidação.

Qualitativamente, observa-se que os compostos com potenciais padrão de redução mais positivos (ex: O_2 ou Fe^{3+}) são bons agentes oxidantes, ao passo que aqueles com potenciais padrão de redução mais negativos são bons agentes redutores (ex: H_2 ou NADH).

A variação de energia livre padrão de uma reacção que envolve uma transferência de electrões (i.e., uma reacção de oxidação-redução) está relacionada com os potenciais padrão de oxidação-redução dos reagentes:

$$\Delta G^{\text{O}'} = -nF \Delta E'_{\text{O}}$$

em que

n é o número de electrões transferidos na reacção;

F é a constante de Faraday ($23063 \text{ cal.V}^{-1}.\text{equiv}^{-1}$)

$\Delta E'_{\text{O}}$ é a diferença de potencial de redução entre os agentes oxidante e redutor em condições padrão, i.e.,

$\Delta E'_{\text{O}}$ = (E'_{O} da semi-reacção que contém o agente oxidante) – (E'_{O} da semi-reacção que contém o agente redutor)

Por analogia com a variação de energia livre padrão (ΔG°), o potencial padrão de redução (E'_{\circ}) especifica que a razão [agente oxidante] / [agente redutor] numa reacção de oxidação-redução seja unitária, a temperatura de 25 °C e pH 7,0. Assim, o potencial de oxidação-redução (E) de uma reacção em que os agentes oxidante e redutor não estão presentes na proporção 1:1 estará relacionado com E'_{\circ} pela equação de Nernst:

$$E = E'_{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{agente oxidante}]}{[\text{agente redutor}]}$$

PROBLEMAS

1. A hidrólise da adenosina trifosfato (ATP), pela qual se liberta o grupo fosfato terminal, é uma reacção fornecedora de energia de grande importância bioquímica e muitas determinações têm sido realizadas no sentido de medir os valores de ΔH e de ΔG para as reacções em condições fisiológicas. Numa dessas determinações (a 36 °C e a pH 7,0) foi calculado que quando ΔH era igual a -4800 cal/mole, ΔG era de -7000 cal/mole. Calcule a variação de entropia que ocorre em tal reacção.
2. A glucose-6-fosfato foi hidrolisada enzimaticamente (a 25 °C e a pH 7,0) a glucose e a fosfato inorgânico. Se esta reacção for iniciada pela adição de enzima a uma solução 0,1 M de glucose-6-fosfato pode observar-se, por análise química do meio de reacção, que se estabelece o equilíbrio quando a concentração final da glucose-6-fosfato é $0,5 \times 10^{-4}$ M.

Calcule:

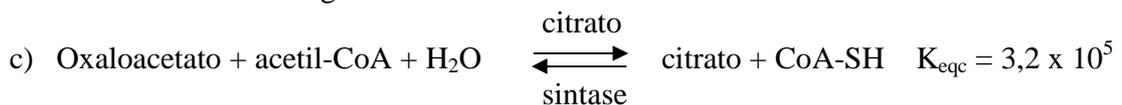
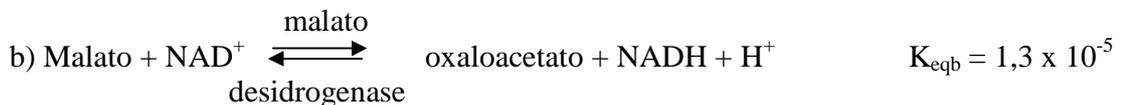
- a) variação de energia livre padrão a pH 7,0 ($\Delta G^{0'}$) para a reacção de hidrólise;
 - b) a constante de equilíbrio para a reacção de síntese da glucose-6-fosfato a partir da glucose e do fosfato inorgânico;
 - c) a variação de energia livre padrão a pH 7,0 ($\Delta G^{0'}$) para a reacção de síntese referida em b).
3. Em termodinâmica, quando o ião H^+ aparece como substrato ou como produto, a sua concentração padrão é tomada como sendo 1 M (i.e., pH 0). Contudo, as enzimas são desnaturadas a pH 0. Por isso, os bioquímicos adoptaram um estado padrão modificado, no qual todos os substratos e produtos excepto o H^+ se consideram em concentração 1 M.

Considera-se o valor fisiológico de 10^{-7} M para a concentração de H^+ .

- a) Calcule a relação entre ΔG^0 (pH 0) e $\Delta G^{0'}$ (pH 7,0) para uma reacção que produz um ião H^+ como produto.
- b) Calcule a relação entre ΔG^0 e $\Delta G^{0'}$ para uma reacção que envolve um ião H^+ como substrato.

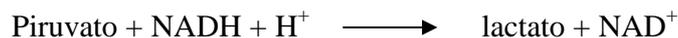
4. Considere 3 reacções acopladas numa sequência metabólica, com variações de energia livre padrão ΔG°_1 , ΔG°_2 , e ΔG°_3 , e com constantes de equilíbrio K_{eq1} , K_{eq2} e K_{eq3} . Sabendo que as variações de energia livre são aditivas e que, por isso, a variação de energia livre de padrão da reacção global (ΔG°_T) é igual à soma $\Delta G^{\circ}_1 + \Delta G^{\circ}_2 + \Delta G^{\circ}_3$, mostre que a constante de equilíbrio da reacção global é igual ao produto $K_{eq1} \times K_{eq2} \times K_{eq3}$.

5. A partir dos seguintes dados:



Calcule a constante de equilíbrio e a variação de energia livre padrão correspondente à conversão do ácido fumárico a ácido cítrico

6. Considere a seguinte reacção de oxidação-redução catalisada pela enzima lactato desidrogenase

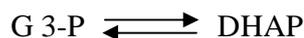


Os potenciais redox padrão das meias reacções envolvidas são:



Calcule a variação de energia livre padrão da reacção.

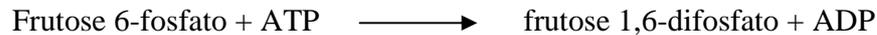
7. A enzima triose fosfato isomerase catalisa a interconversão de glideraldeído 3-fosfato (G 3-P) e di-hidroxiacetona fosfato (DHAP):



Qual é a variação total de energia livre desta interconversão se a reacção se iniciar com 0,001 M de G 3-P e 0,344 M de DHAP, sabendo que no equilíbrio o G 3-P tem uma concentração de 0,015 M e a DHAP de 0,330 M. Considere uma temperatura de 25 °C.

- a) Calcule a diferença de potencial de oxidorredução ($\Delta E'_{o}$) entre o par oxaloacetato/malato e o par $\text{NAD}^+ / (\text{NADH} + \text{H}^+)$ a pH 7,0 e a 25 °C;
- b) Calcule o valor de ΔG para a reacção a pH 7,0 e a 25 °C quando $[\text{malato}] = [\text{NAD}^+] = 0,01 \text{ M}$ e $[\text{Oxaloacetato}] = [\text{NADH}] = 0,02 \text{ M}$;
- c) Calcule a concentração de oxaloacetato igual à concentração de NADH presentes no equilíbrio, com $[\text{malato}] = [\text{NAD}^+] = 0,05 \text{ M}$ a pH 7,0 e a 25 °C

11. Qual o valor da constante de equilíbrio para a reacção da glicólise apresentada abaixo, sabendo que o seu valor de $\Delta G^{O'}$ é de $-3,4 \text{ kcal.mole}^{-1}$?



Considere a temperatura igual a 25 °C

12. A constante de equilíbrio da reacção glicolítica catalisada pela enzima aldolase a 25 °C e pH 7,0 (escrita na direcção da formação das trioses fosfato) é de 10^{-4} :



Calcule as concentrações de frutose 1,6-bisfosfato, de di-hidroxiacetona fosfato e de gliceraldeído 3-fosfato no equilíbrio, quando a concentração inicial de frutose 1,6-bisfosfato é de:

- a) $2 \times 10^{-4} \text{ M}$;
- b) 10^{-5} M .
13. Calcule o valor da variação de energia livre que tem lugar quando uma solução contendo 1 mole/l de hidrogeniões ($[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$) é diluída, a 37 °C, para $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ M}$.

RESULTADOS

1. $\Delta S = 7,12 \text{ cal.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
2. a) $\Delta G^{O'} = 3137 \text{ cal.mole}^{-1}$
b) $K_{\text{eq}} = 0,005$
c) $\Delta G^{O'} = +3137 \text{ cal.mole}^{-1}$
3. a) $\Delta G' = \Delta G^O - 1364 \text{ pH}$
b) $\Delta G' = \Delta G^O + 1364 \text{ pH}$
4. -----
5. $K_{\text{eq}} = 18,72$; $\Delta G^{O'} = -1735 \text{ cal.mole}^{-1}$
6. $\Delta G^{O'} = -5996 \text{ cal.mole}^{-1}$
7. $\Delta G = +1628 \text{ cal.mole}^{-1}$
8. $[\text{NAD}^+]/[\text{NADH}] > 125,94$
9. a) $\Delta G^{O'} = -699,65 \text{ cal.mole}^{-1}$
b) $\Delta S = -10,54 \text{ cal.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
c) $\Delta G = +653,77 \text{ cal.mole}^{-1}$
d) $[\text{Malato}]_{\text{eq}} = 760 \mu\text{M}$; $[\text{Fumarato}]_{\text{eq}} = 240 \mu\text{M}$
10. a) $\Delta E'_{\text{O}} = -0,1449 \text{ V}$
b) $\Delta G = 7503,46 \text{ cal.mole}^{-1}$
c) $[\text{Oxaloacetato}] = [\text{NADH}] = 177 \mu\text{M}$
11. $K_{\text{eq}} = 311,7$
12. a) $[\text{FBP}] = [\text{DHAP}] = [\text{G 3-P}] = 10^{-4} \text{ M}$
b) $[\text{FBP}] = 8,5 \times 10^{-7} \text{ M}$; $[\text{DHAP}] = [\text{G 3-P}] = 9,15 \times 10^{-6} \text{ M}$
13. $\Delta G = -9,87 \text{ kcal.mole}^{-1}$