



G A B A R I T O

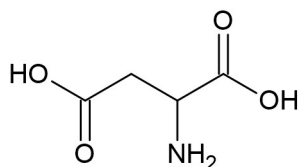
PARTE I – QUESTÕES DE MULTIPLA ESCOLHA

Questão	Alternativa
1	c
2	a
3	b
4	anulada
5	b
6	a
7	d
8	e
9	d
10	c
11	b
12	d
13	e
14	e
15	c

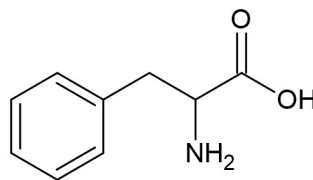


PARTE II – QUESTÕES ANALÍTICO-EXPOSITIVAS

Questão 16. Edulcorantes são aditivos alimentares que conferem sabor doce aos alimentos. O aspartame é um adoçante artificial, um dipeptídeo constituído por Asp-Phe (estrutura dos aminoácidos representada a seguir), no qual o grupo carboxílico terminal (da Phe) foi modificado pela adição de um grupo metil.



Ácido aspártico - Asp

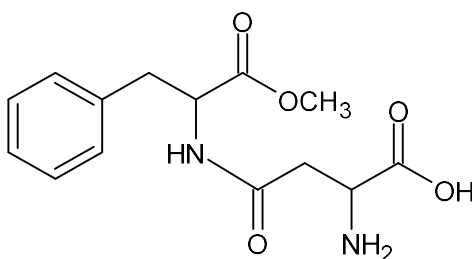


Fenilalanina - Phe

a) Desenhe a estrutura do aspartame.

Resposta:

Estrutura do aspartame a seguir é:



b) Quais são as funções orgânicas presentes na estrutura do aspartame?

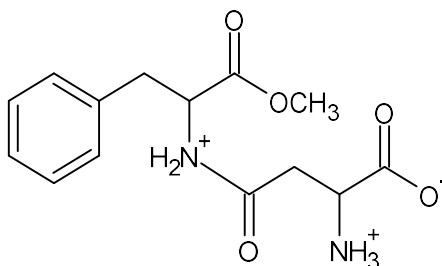
Resposta:

Os grupos funcionais presentes na estrutura do aspartame são: ácido carboxílico; amina, amida e éster.

c) O aminoácido Asp tem pK_a igual a 1,94 (a-carboxila), 9,75 (a-amino) e 3,78 (cadeia lateral); Phe tem pK_a igual a 2,2 (a-carboxila) e 9,3 (a-amino). Desenhe a estrutura do aspartame em pH = 7.

Resposta:

Estrutura do aspartame em pH igual a 7 a seguir. O grupo NH da amida não precisa estar protonado, necessariamente.



d) Explique por que o aspartame é pouco estável em meio fortemente ácido (pH < 3).

Resposta:

Em pH muito baixo, a hidrólise do aspartame é rápida e altamente favorecida. Isso ocorre porque o meio ácido protona as carbonilas das ligações amida e éster, tornando-as muito mais suscetíveis ao ataque nucleofílico da água.

e) No metabolismo do aspartame, formam-se os aminoácidos Asp e Phe, além de metanol. Qual dos dois aminoácidos é mais solúvel em água? Justifique sua resposta.

Resposta:

O ácido aspártico é o aminoácido mais solúvel em água. Isso ocorre porque ele pode estabelecer um maior número de ligações de hidrogênio com as moléculas de água, aumentando sua solubilidade nesse solvente.



Questão 17. A escolha de substâncias para aplicações industriais depende diretamente de suas propriedades físicas e químicas. Substâncias orgânicas com massas molares semelhantes podem apresentar comportamentos muito diferentes quanto à solubilidade, volatilidade, acidez e temperatura de ebulição. Essas diferenças decorrem principalmente dos grupos funcionais presentes e das interações intermoleculares estabelecidas entre as moléculas. O estudo das relações entre a estrutura molecular e as propriedades macroscópicas é essencial para áreas como a indústria química, a farmacêutica e a de materiais. Compreender essas correlações permite prever o comportamento de substâncias em processos de separação, síntese e formulação de produtos.

Os compostos butano, butan-1-ol e ácido butanoico possuem massas molares semelhantes, mas apresentam propriedades bastante distintas. Considerando as informações apresentadas, responda aos itens seguintes.

a) Identifique a força intermolecular predominante em cada substância.

Resposta:

Butano - dipolo instantâneo – dipolo induzido;

Butan-1-ol - ligações de hidrogênio;

Ácido butanoico - ligações de hidrogênio.

b) Disponha essas substâncias em ordem crescente de temperatura de ebulição. Justifique a ordem disposta.

Resposta:

Butano ($-0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) < Butan-1-ol ($117,7\text{ }^{\circ}\text{C}$) < Ácido butanoico ($164\text{ }^{\circ}\text{C}$)

O butano possui a menor TE devido às forças intermoleculares mais fracas do tipo dipolo instantâneo-dipolo induzido. O butan-1-ol apresenta a formação de ligações de hidrogênio, que são mais intensas. E o ácido butanoico tem TE ainda mais elevada em função das ligações de hidrogênio mais fortes devido à formação de dímeros pelo grupo carboxila.

c) Compare a solubilidade no solvente água, em temperatura ambiente, do butan-1-ol e do ácido butanoico e justifique.

Resposta:

O ácido butanoico é mais solúvel em água do que o butan-1-ol. Embora ambas as moléculas possuam a mesma cadeia carbônica de quatro carbonos (que é hidrofóbica), a diferença de solubilidade está na intensidade e na quantidade das interações que elas fazem com a água.

Além disso, em água ocorre ionização parcial:



A formação do íon butanoato aumenta significativamente a solubilidade.

d) Indique qual das três substâncias apresenta maior acidez e justifique.

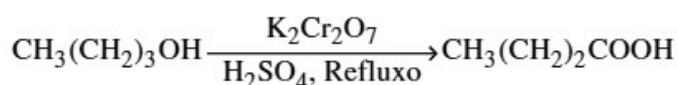
Resposta:

O ácido butanoico apresenta a maior acidez entre os três compostos, superando o butan-1-ol e o butano. Ácido butanoico possui um grupo carboxila e sua base conjugada (íon butirato) é estabilizada por ressonância, o que facilita a liberação do íon H^+ .

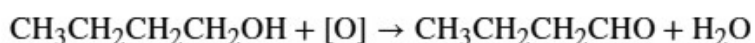
e) Escreva a equação química que representa a reação de conversão de butan-1-ol em ácido butanoico, descrevendo todas as etapas envolvidas e informando as condições necessárias de temperatura, pH e catalisador.

Resposta:

A conversão completa ocorre via oxidação energética com reagentes específicos.

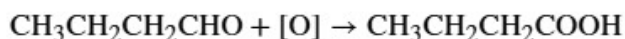


A reação ocorre em duas etapas consecutivas de oxidação: Formação do Aldeído (Butanal): O álcool primário perde dois átomos de hidrogênio.





Formação do Ácido Carboxílico (Ácido Butanoico): O butanal intermediário é rapidamente oxidado pela inserção de um átomo de oxigênio.



Questão 18. A vida na Terra é possível graças à energia emitida pelo Sol. Essa energia é produzida em seu núcleo por meio da fusão nuclear, processo no qual núcleos de hidrogênio se unem para formar hélio, liberando uma enorme quantidade de energia.

O núcleo do Sol é constituído por aproximadamente 36% de hidrogênio (^1H) e 64% de hélio (^4He) em massa. Devido às elevadas temperaturas e pressões existentes nessa região, os átomos encontram-se completamente ionizados, isto é, todos os elétrons foram removidos. Esse estado da matéria é denominado plasma e é formado por prótons, núcleos de hélio e elétrons livres.

Considere que, no núcleo do Sol, a densidade é igual a 158 g cm^{-3} e a pressão é igual a $2,5 \times 10^{11} \text{ atm}$.

a) Calcule o número total de quantidade de substância de partículas (prótons, núcleos de hélio e elétrons), presentes em 1 cm^3 do núcleo do Sol.

Resposta:

Cálculo das quantidades de mols por volume:

$$d = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V}$$
$$\frac{n}{V} = \frac{d}{M}$$

Prótons (tem 36%, logo a contribuição relativa é 0,36), então:

$$\left(\frac{n}{V}\right)_p = \frac{158 \text{ g cm}^{-3}}{1 \text{ g mol}^{-1}} \times 0,36 = 57 \text{ mol cm}^{-3}$$

Núcleo de hélio (64%, corresponde a 0,46):

$$\left(\frac{n}{V}\right)_{\text{He}} = \frac{158 \text{ g cm}^{-3}}{4 \text{ g mol}^{-1}} \times 0,64 = 25 \text{ mol cm}^{-3}$$

Elétrons:

$$\left(\frac{n}{V}\right)_e = \left(\frac{n}{V}\right)_p + 2\left(\frac{n}{V}\right)_{\text{He}} = (57 + 2 \times 25) \text{ mol cm}^{-3} = 107 \text{ mol cm}^{-3}$$

Número total de mols por volume:

$$\left(\frac{n}{V}\right)_e + \left(\frac{n}{V}\right)_p + \left(\frac{n}{V}\right)_{\text{He}} = (57 + 25 + 107) \text{ mol cm}^{-3} = 189 \text{ mol cm}^{-3}$$

b) Calcule a porcentagem do volume efetivamente ocupado pelas partículas nas seguintes situações:

- hidrogênio gasoso (H_2), a 300 K e 1 atm;
- hidrogênio líquido, cuja densidade é $0,09 \text{ g cm}^{-3}$.

c) Considere que:

- o volume de uma molécula de hidrogênio (H_2) é igual ao dobro do volume de um átomo de hidrogênio;
- o átomo de hidrogênio pode ser considerado uma esfera de raio igual ao raio de Bohr, $r_B = 0,53 \times 10^{-8} \text{ cm}$.

Compare os valores obtidos para os dois estados físicos.

Resposta (itens “b” e “c” unificados):

Porcentagem do volume efetivamente ocupado:

Volume de uma molécula de hidrogênio (H_2):

$$V(\text{H}_2) = 2V = 2 \times \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$V(\text{H}_2) = 2 \times \frac{4}{3} \times 3,1416 \times \pi (0,53 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 \approx 1,2 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

- H_2 gasoso (300 K e 1 atm):



$$pV = nRT$$
$$\frac{V}{n} = \frac{RT}{p} = \frac{(0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(300 \text{ K})}{1 \text{ atm}} \approx 24,6 \text{ L mol}^{-1}$$
$$\frac{V}{n} = \frac{RT}{p} = \frac{(0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(300 \text{ K})}{1 \text{ atm}} \approx 24,6 \text{ L mol}^{-1}$$
$$\frac{V}{N} = 24,6 \text{ L mol}^{-1} \times \frac{1 \text{ mol}}{6,0 \times 10^{23} \text{ molécula}} \approx 4,1 \times 10^{-23} \text{ L molécula}^{-1}$$
$$V(\text{H}_2, g) = 4,1 \times 10^{-23} \text{ L molécula}^{-1} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} = 4,1 \times 10^{-20} \text{ cm}^3$$

Fazendo a razão entre os dois volumes calculados, tem-se que:

$$\frac{1,2 \times 10^{-24} \text{ cm}^3}{4,1 \times 10^{-20} \text{ cm}^3} = 2,93 \times 10^{-5} \text{ ou } 0,00293 \%$$

○ H₂ líquido

$$d = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V}$$
$$\frac{V}{n} = \frac{M}{d} = \frac{2 \text{ g mol}^{-1}}{0,09 \text{ g cm}^{-3}} \approx 22,22 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$
$$\frac{V}{N} = 22,22 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \times \frac{1 \text{ mol}}{6,0 \times 10^{23} \text{ molécula}} = 3,7 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1}$$
$$V(\text{H}_2, l) = 3,7 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

Fazendo a razão entre os dois volumes calculados, tem-se que:

$$\frac{1,2 \times 10^{-24} \text{ cm}^3}{3,7 \times 10^{-23} \text{ cm}^3} = 3,24 \times 10^{-2} \text{ ou } 3,24 \%$$

- d) Sabendo que no núcleo do Sol os átomos encontram-se completamente ionizados, formando um plasma constituído por prótons, núcleos de hélio e elétrons livres, calcule a porcentagem do volume ocupado por essas partículas em 1 cm³ de plasma. (plasma solar: desprezar o volume dos elétrons)

Resposta:

Porcentagem do volume ocupada por essas partículas em 1 cm³ de plasma

$$V_{\text{plasma}} = V_{TP} + V_{THe}$$

○ Volume total de prótons:

$$V_P = \frac{4}{3}\pi r_p^3 = \frac{4}{3} \times 3,1416 \times [(1,4 \times 10^{-13} \text{ cm}) \times 1^{1/3}]^3 = 1,15 \times 10^{-38} \text{ cm}^3$$

Do item a) são 57 mol de prótons, logo:

$$N_p = (57 \text{ mol}) \times (6,0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 34,2 \times 10^{24} \text{ prótons}$$

$$V_{TP} = N_p V_P = (34,2 \times 10^{24}) \times (1,15 \times 10^{-38} \text{ cm}^3) = 3,93 \times 10^{-13} \text{ cm}^3$$

○ Volume total de núcleos de He:

$$V_P = \frac{4}{3}\pi r_p^3 = \frac{4}{3} \times 3,1416 \times [(1,4 \times 10^{-13} \text{ cm}) \times 4^{1/3}]^3 = 4,6 \times 10^{-38} \text{ cm}^3$$

Do item a) são 27 mol de núcleos de He, logo:

$$N_p = (25 \text{ mol}) \times (6,0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 15,0 \times 10^{24} \text{ prótons}$$

$$V_{TP} = N_p V_P = (15,0 \times 10^{24}) \times (4,6 \times 10^{-38} \text{ cm}^3) = 6,9 \times 10^{-13} \text{ cm}^3$$

○ Volume do plasma, fica:

$$V_{\text{plasma}} = 3,93 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 + 6,90 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 = 10,83 \times 10^{-13} \text{ cm}^3$$

Fazendo a razão entre os volumes, tem-se que:

$$\frac{10,83 \times 10^{-13} \text{ cm}^3}{1 \text{ cm}^3} = 1,083 \times 10^{-12} \text{ ou } 1,083 \times 10^{-10} \%$$



- e) Considere que o raio de um núcleo atômico é dado por $r = (1,4 \times 10^{-13} \text{ cm})A^{1/3}$, em que A representa o número de massa do núcleo. Utilizando a Lei dos Gases Ideais, $PV = nRT$, estime a temperatura do núcleo do Sol e compare o valor encontrado com a temperatura necessária para que ocorra a fusão nuclear do hidrogênio em hélio, $1,5 \times 10^7 \text{ K}$. Comente o resultado obtido.

Resposta:

Temperatura necessária para a fusão núcleo do Sol: $1,5 \times 10^7 \text{ K}$

Do item a), temos o total de 189 mols de partículas por cm^3 e da equação dos gases ideais a temperatura, fica:

$$pV = nRT$$
$$T = \frac{pV}{nR} = \frac{(2,5 \times 10^{11} \text{ atm})(1 \times 10^{-3} \text{ L})}{(189 \text{ mol})(0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1})} = 1,6 \times 10^7 \text{ K}$$

Temperatura estimada: $1,6 \times 10^7 \text{ K}$

Os valores são muito próximos, indicando que, mesmo sendo uma aproximação, a Lei dos Gases Ideais fornece uma estimativa coerente para a temperatura no núcleo do Sol. A pequena diferença decorre do fato de que o plasma solar não se comporta exatamente como um gás ideal devido às condições extremas de pressão e densidade.

Questão 19. Suponha que uma cidade costeira pretenda investir recursos públicos em apenas um dos seguintes projetos:

Projeto I: Instalação de painéis fotovoltaicos.

Projeto II: Dessalinização de água do mar por osmose reversa.

Projeto III: Planta industrial para produção de biocombustíveis de segunda geração a partir de resíduos lignocelulósicos.

A Tabela 1 apresenta dados de estudos técnicos preliminares, que forneceram os seguintes indicadores médios.

Tabela 1: Indicadores médios obtidos a partir de estudos preliminares

Indicador	Projeto I (Fotovoltaico)	Projeto II (Dessalinização)	Projeto III (Biocombustíveis)
Pegada de carbono operacional	45 g CO ₂ -eq kW h ⁻¹	1,80 kg CO ₂ -eq m ⁻³ de água produzida	22 g CO ₂ -eq MJ ⁻¹ de combustível
Consumo energético específico	---	4,5 kWh m ⁻³ de água dessalinizada	0,35 MJ consumidos por MJ produzido
Custo operacional unitário	R\$ 0,18 kW h ⁻¹ gerado	R\$ 5,40 m ⁻³ de água produzida	R\$ 3,20 L ⁻¹ de combustível
Vida útil média	25 anos	20 anos	18 anos
Geração anual de resíduos sólidos	1,5 kg MW h ⁻¹	12 kg MW h ⁻¹	28 kg MW h ⁻¹

Como consultor(a) científico(a) da prefeitura, responda corretamente às seguintes questões.

- a) Identifique os principais benefícios ambientais de cada projeto.

Respostas esperadas: Como a questão é discursiva, recomenda-se aceitar respostas equivalentes desde que cientificamente corretas e bem fundamentadas.

Principais benefícios ambientais de cada tecnologia

Projeto I – Painéis fotovoltaicos

- Geração de energia renovável sem combustão.
- Baixa emissão operacional de gases de efeito estufa.
- Redução da dependência de combustíveis fósseis.
- Baixa geração de resíduos durante a operação.

Projeto II – Dessalinização por osmose reversa

- Aumento da disponibilidade de água potável em regiões costeiras.



- Redução da pressão sobre mananciais continentais e aquíferos.
- Contribuição para a segurança hídrica da população.

Projeto III – Biocombustíveis de segunda geração

- Aproveitamento de resíduos lignocelulósicos (palha, bagaço, resíduos agrícolas).
- Redução da disposição inadequada de resíduos orgânicos.
- Substituição parcial de combustíveis fósseis por combustível renovável.
- Potencial redução das emissões líquidas de CO₂ no ciclo de vida.

b) Compare, quantitativamente e com contextualização, os três projetos com base nos dados apresentados.

Resposta:

O candidato deve interpretar corretamente os indicadores da tabela e comparar os projetos de forma crítica.

Análise esperada

1. Menor pegada de carbono operacional:

Projeto III (22 g CO₂-eq MJ⁻¹) apresenta a menor intensidade de carbono entre os valores fornecidos, seguido do Projeto I (45 g CO₂-eq kWh⁻¹). O Projeto II apresenta a maior emissão operacional por unidade produzida (1,80 kg CO₂-eq m⁻³).

2. Menor custo operacional unitário:

Projeto I: R\$ 0,18 kWh⁻¹, sendo o menor custo operacional entre as alternativas energéticas apresentadas.

3. Maior vida útil média:

Projeto I: 25 anos, superior aos Projetos II (20 anos) e III (18 anos).

4. Menor geração anual de resíduos sólidos:

Projeto I: 1,5 kg MW h⁻¹, significativamente inferior aos Projetos II e III.

5. Consumo energético específico:

Projeto II consome 4,5 kWh para produzir 1 m³ de água dessalinizada, indicando elevado gasto energético.

Projeto III consome 0,35 MJ para cada 1 MJ de combustível produzido, o que indica retorno energético positivo (Retorno Energético do Investimento - EROI > 1).

c) Indique e discuta as limitações químicas, energéticas e econômicas de cada projeto.

Resposta:

Projeto I – Fotovoltaico

- Necessidade de sistemas de armazenamento ou integração à rede elétrica.
- Intermitência da geração solar (dependência da radiação incidente).
- Uso de materiais semicondutores e metais cuja extração pode gerar impactos ambientais.

Projeto II – Dessalinização

- Formação de salmoura concentrada, que exige descarte adequado.
- Elevado consumo de energia elétrica.
- Custos operacionais elevados associados à pressão osmótica e manutenção de membranas.

Projeto III – Biocombustíveis de segunda geração

- Necessidade de pré-tratamentos químicos ou enzimáticos.
 - Processamento químico complexo da biomassa lignocelulósica.
 - Custos tecnológicos ainda elevados em comparação com combustíveis fósseis em alguns cenários.
- Logística de coleta e transporte da biomassa pode aumentar custos e emissões indiretas.

d) Analise os possíveis impactos indiretos de cada projeto associados a: 1 - emissões de carbono ou ao uso de recursos naturais; 2 - geração de resíduos; e 3 - efeitos sobre os ecossistemas.

Resposta:

Projeto I – Fotovoltaico

- Impactos indiretos associados à mineração de silício, prata e outros metais.
- Necessidade futura de reciclagem de módulos fotovoltaicos ao final da vida útil.
- Baixo impacto ambiental/operacional contínuo após a instalação.



Projeto II – Dessalinização

- Possível aumento indireto das emissões de CO₂ se a eletricidade utilizada vier de fontes fósseis.
- Descarte de salmoura pode alterar a salinidade e afetar ecossistemas marinhos locais.
- Consumo energético elevado implica maior demanda por infraestrutura elétrica.

Projeto III – Biocombustíveis

- Uso intensivo de água em algumas rotas de processamento.
- Geração de resíduos sólidos e efluentes do processamento industrial.
- Possíveis emissões associadas ao transporte da biomassa.

- e) Considerando exclusivamente os dados fornecidos e os princípios da Química Verde, indique qual projeto deveria receber prioridade de investimento e justifique sua decisão de forma quantitativa e qualitativa.

Resposta:

Trata-se de uma questão aberta. A banca deve aceitar diferentes conclusões, desde que sustentadas por argumentos quantitativos e qualitativos coerentes.

Sugestão de resposta mais provável: priorização do Projeto I (Fotovoltaico)

O candidato pode concluir que o Projeto I deve receber prioridade porque:

- apresenta baixo custo operacional (R\$ 0,18 kW h⁻¹); possui longa vida útil (25 anos); gera pouquíssimos resíduos sólidos (1,5 kg MW h⁻¹); tem baixa pegada de carbono operacional (45 g CO₂-eq kW h⁻¹); contribui diretamente para a transição energética e redução das emissões de gases de efeito estufa.

Justificativa esperada:

- Embora o Projeto III apresente menor intensidade de carbono por unidade energética produzida, o Projeto I combina menor custo, maior durabilidade e menor geração de resíduos, oferecendo melhor equilíbrio entre desempenho ambiental, econômico e operacional para investimento público de longo prazo.

Respostas alternativas aceitáveis

A banca também pode aceitar:

- Projeto II, se o candidato justificar que a prioridade da cidade é a segurança hídrica em cenário de escassez de água, demonstrando compreensão de sustentabilidade social e ambiental integrada.
- Projeto III, se o candidato argumentar com base na valorização de resíduos, economia circular e menor pegada de carbono do combustível produzido.

Critério essencial: a conclusão deve ser coerente com os dados da tabela e sustentada por argumentos químicos, energéticos e ambientais consistentes.

Os valores foram escolhidos para evitar uma resposta trivial:

- O projeto fotovoltaico apresenta a menor pegada de carbono e a menor geração de resíduos.
- A dessalinização resolve um problema social importante (escassez hídrica), mas possui elevado consumo energético.
- Os biocombustíveis apresentam pegada de carbono relativamente baixa, porém maior geração de resíduos e menor vida útil da instalação.

Dessa forma, penso que não há uma resposta absolutamente óbvia. Um candidato muito forte poderá defender qualquer um dos três projetos, desde que apresente uma análise quantitativa consistente.

Questão 20. Diversas reações metabólicas envolvem transferência de elétrons entre moléculas. Como o pH dos fluidos biológicos é aproximadamente igual a 7, utiliza-se o potencial biológico padrão, representado por E^* , em vez do potencial padrão E^0 , definido para soluções nas quais a concentração de íons H⁺ é igual a 1,0 mol L⁻¹ (pH = 0). A relação entre o potencial padrão e o potencial biológico padrão pode ser obtida pela equação de Nernst, dada por

$$E = E^0 - \frac{0,05916}{n} \log Q,$$

em que E é o potencial do eletrodo (V); E^0 é o potencial padrão do eletrodo (V); n é o número de elétrons transferidos; Q é o quociente da reação.



Para soluções em $pH = 7$, considere $[H^+] = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

Quando necessário, utilize também as seguintes relações:

$$\Delta G^{\circ} = -nF\Delta E^{\circ}$$

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

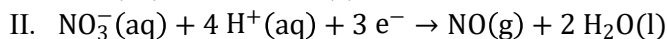
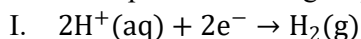
ou

$$\log K = \frac{n\Delta E^{\circ}}{0,05916}$$

Considere ainda:

- Temperatura: $T = 298 \text{ K}$
- Constante dos gases: $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
- Constante de Faraday: $F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$
- Potencial padrão da redução do hidrogênio: $2 \text{ H}^+(\text{aq}) + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) \quad E^{\circ} = 0,0 \text{ V}$
- Potencial padrão da redução do nitrato: $\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4 \text{ H}^+(\text{aq}) + 3 \text{ e}^- \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) \quad E^{\circ} = +0,957 \text{ V}$

a) Calcule o potencial biológico padrão (E^*) para as semirreações representadas a seguir.



Resposta:

Potencial biológico padrão (E^*) para as semirreações

A equação de Nernst permite corrigir o potencial padrão (E°) para uma concentração genérica de íons:

$$E = E^{\circ} - \frac{2,303RT}{nF} \log Q$$

Nas condições biológicas padrão (E^*), a temperatura é de 25°C (298 K), as pressões parciais dos gases e concentrações das demais espécies químicas são mantidas em 1 atm ou 1 mol L^{-1} , com exceção do $[H^+]$, que é fixado em $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ($pH = 7$).

O enunciado informa que: $\frac{2,303RT}{F} = 0,05916 \text{ V}$.



- Potencial Padrão (E°): Por definição, o eletrodo padrão de hidrogênio possui $E^{\circ} = 0,0 \text{ V}$.
- Número de elétrons, $n = 2$.
- Quociente de reação,

$$Q = \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} = \frac{1}{(1,0 \times 10^{-7})^2}$$

Aplicando na fórmula:

$$E^* = 0,000 - \frac{0,05916}{2} \times \log \left(\frac{1}{(1,0 \times 10^{-7})^2} \right) = -\frac{0,05916}{2} \times \log (10^{14}) = -\frac{0,05916}{2} \times 14$$
$$E^* = -\frac{0,05916}{2} \times 14 = -0,414 \text{ V}$$



- Potencial Padrão (E°): Para esta semirreação clássica de redução do nitrato, o valor tabelado de referência é $E^{\circ} = +0,960 \text{ V}$.
- Número de elétrons, $n = 3$.
- Quociente de reação,

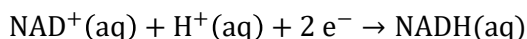
$$Q = \frac{P_{\text{NO}}}{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^4} = \frac{1}{1 \times (1,0 \times 10^{-7})^4}$$

Aplicando na fórmula:



$$E^* = +0,960 - \frac{0,05916}{3} \times \log \left(\frac{1}{(1,0 \times 10^{-7})^4} \right)$$
$$E^* = +0,960 - \frac{0,05916}{3} \times \log (10^{28}) = +0,960 - \frac{0,05916}{3} \times 28$$
$$E^* = +0,960 - 0,552 = +0,408 \text{ V}$$

b) A redução da biomolécula NAD^+ ocorre segundo a reação representada a seguir



Sabendo que $E^0 = -0,099 \text{ V}$, calcule o potencial biológico padrão (E^*) dessa semirreação.

Resposta:

Potencial biológico padrão (E^*) do NAD^+

A semirreação é dada por: $\text{NAD}^+(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NADH}(\text{aq})$, com $E^0 = -0,099 \text{ V}$.

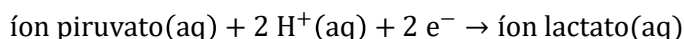
- Número de elétrons, $n = 2$.
- Quociente de reação,

$$Q = \frac{[\text{NADH}]}{[\text{NAD}^+][\text{H}^+]} = \frac{1}{1 \times (1,0 \times 10^{-7})}$$

Aplicando na Equação de Nernst:

$$E^* = -0,099 - \frac{0,05916}{2} \times \log \left(\frac{1}{1,0 \times 10^{-7}} \right)$$
$$E^* = -0,099 - \frac{0,05916}{2} \times \log (10^7) = -0,099 - \frac{0,05916}{2} \times 7$$
$$E^* = -0,099 - 0,207 = -0,306 \text{ V}$$

c) Durante o metabolismo celular, o íon piruvato é reduzido a íon lactato segundo a reação representada a seguir



cujo potencial biológico padrão é $E^* = -0,190 \text{ V}$. Com base nessas informações,

- I. escreva a reação global espontânea entre os pares biológicos NAD^+/NADH e íon piruvato/íon lactato;
- II. determine o potencial biológico padrão da reação global;
- III. determine o potencial padrão da reação global.

Resposta:

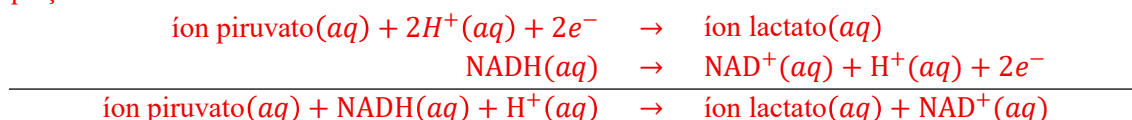
Sistema Biológico íon piruvato/íon lactato e NAD^+/NADH

Temos os potenciais biológicos padrões de redução (E^*):

1. íon piruvato + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow$ íon lactato $E^* = -0,190 \text{ V}$
2. $\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NADH}$ $E^* = -0,306 \text{ V}$ (calculado no item b)

I. Reação global espontânea

Em processos espontâneos, a espécie com o maior potencial de redução efetivamente sofre redução (íon piruvato), enquanto a espécie com o menor potencial é forçada a sofrer oxidação (NADH). Invertendo a equação do NAD^+ e somando:



II. Potencial biológico padrão (E^*) da reação global

A diferença de potencial biológico padrão (ΔE^*) é calculada subtraindo o menor do maior:

$$\Delta E^* = \Delta E^* (\text{redução}) - \Delta E^* (\text{oxidação})$$
$$\Delta E^* = -0,190 \text{ V} - (-0,306 \text{ V}) = -0,190 + 0,306 = +0,116 \text{ V}$$

III. Potencial padrão (E^0) da reação global

Os potenciais termodinâmicos padrão (E^0) originais de cada semirreação são:



- íon piruvato/ion lactato: como a semirreação possui 2H^+ , calculamos seu E° isoladamente a partir de seu $E^* = -0,190\text{ V}$:

$$E^* = E^\circ - \frac{0,05916}{2} \times \log\left(\frac{1}{[\text{H}^+]^2}\right)$$

$$-0,190\text{ V} = E^\circ - \frac{0,05916}{2} \times 14$$

$$E^\circ = -0,190\text{ V} + 0,414\text{ V} = +0,224\text{ V}$$

- NAD^+/NADH : O enunciado já informou que $E^\circ = -0,099\text{ V}$.

Calculando o ΔE° global da reação:

$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{redução}) - E^\circ(\text{oxidação})$$

$$\Delta E^\circ = +0,224\text{ V} - (-0,099\text{ V}) = 0,224 + 0,099 = +0,323\text{ V}$$

d) Utilizando os resultados obtidos no item (c), determine:

I. a variação da energia livre padrão de Gibbs (ΔG°);

II. a constante de equilíbrio (K) da reação global.

Interprete os resultados obtidos, indicando se a reação é espontânea e se os produtos ou os reagentes são favorecidos no equilíbrio químico.

Resposta:

Parâmetros Termodinâmicos da Reação Global (ΔG° e K)

I. Variação da energia livre padrão de Gibbs (ΔG°)

A relação padrão utiliza o número de elétrons envolvidos ($n = 2$), a constante de Faraday ($F = 96485\text{ C mol}^{-1}$) e o potencial padrão (ΔE°) obtido acima:

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -(2)(96485\text{ C mol}^{-1})(0,323\text{ V}) = -62329,26\text{ J mol}^{-1} \approx -62,33\text{ kJ mol}^{-1}$$

II. Constante de equilíbrio (K) a 25°C

A partir da equação global balanceada, relacionamos o potencial padrão com a constante de equilíbrio:

$$\Delta E^\circ = \frac{0,05916}{n} \log K$$

$$0,323 = \frac{0,05916}{2} \log K = 0,02958 \log K$$

$$\log K = \frac{0,323}{0,02958} \approx 10,9195$$

$$K = 10^{10,9195} \approx 8,31 \times 10^{10}$$

Um valor de $K \gg 1$ corrobora a forte espontaneidade e favorecimento termodinâmico da formação de lactato no sentido direto.