

Primeira prova de Biofísica - 2/05

Prof. Antônio Francisco Pereira de Araújo

cada questão vale 2 pontos

$R = 0.082(\text{atml})/(\text{molK}) = 1.98(\text{cal})/(\text{molK})$
SEJA SEMPRE CONSISTENTE COM AS UNIDADES

1. Uma das equações termodinâmicas mais aplicadas a sistemas de interesse biológico é a que relaciona a variação de energia livre de um processo, ΔG , com as correspondentes variações de entalpia, ΔH , e entropia, ΔS :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

onde T é a temperatura absoluta.

- (a) Baseando-se na segunda lei da termodinâmica, discuta em que situação esta expressão pode ser usada para se determinar a espontaneidade ou não de um processo.
- (b) explique sucintamente, em termos desta equação, o congelamento espontâneo da água a uma temperatura suficientemente baixa e a baixa solubilidade de moléculas apolares em água na temperatura ambiente.
2. Considere a equação dos gases ideais $PV = nRT$, ou $V = \frac{nRT}{P}$, onde P é a pressão, V o volume e T a temperatura absoluta. R é a constante dos gases e n o número de moles, que também pode ser considerado constante.
- (a) Considerando o volume como função da temperatura e da pressão ($V = V(T, P)$), calcule a sua diferencial total, dV .
- (b) SEM USAR o critério de Euler, diga se a diferencial dV deve ser exata ou inexata e justifique.
- (c) Usando o critério de Euler confirme a sua resposta do item anterior.
- (d) Usando o critério de Euler verifique se a diferencial $\frac{dV}{T}$ é exata ou inexata.
3. 1 mol de gás ideal monoatômico (ou seja, $PV = nRT$ e $E = \frac{3}{2}nRT$) está inicialmente a 1atm de pressão e 300K. Uma *pressão constante* de 5atm é aplicada repentinamente, comprimindo o gás *irreversivelmente* para um estado final de 5atm de pressão e 400K de temperatura. Calcule:
- (a) ΔV , ΔE e ΔH ($H \equiv E + PV$)
- (b) W e Q
- (c) Combinando a primeira lei da termodinâmica ($dE = dQ + dW$) com a definição de entropia ($dS = dQ_{rev}/T$, ou $dQ_{rev} = TdS$) e considerando que para um gás ideal $dE = C_V dT$, mostre que a variação de entropia para uma expansão *reversível* de um gás ideal ($dW = -PdV = -\frac{nRT}{V}dV$) onde a temperatura pode variar é dada por

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

- (d) Calcule o ΔS para a compressão irreversível descrita acima, usando a expressão deduzida no item (c) para um processo reversível, e comente o possível erro decorrente de se usar uma expressão obtida para um processo reversível no caso de um processo irreversível.

4. Considere a seguinte tabela de calores e energias livres de formação nas condições padrão de 1 atm e 298 K .

composto	ΔH_f^0 kJ/mol	ΔG_f^0 (kJ/mol)
CO ₂ (g)	-393.5	-394.4
H ₂ O(g)	-241.8	-228.6
glicose (s)	-1273.2	-910

- (a) Calcule a entalpia, ΔH^0 , e a energia livre, ΔG^0 , da reação de oxidação da glicose nas condições padrão:
- $$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 6\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$$
- (b) Calcule a entropia da reação, ΔS^0 , e explique se o sinal do valor encontrado é o que se espera intuitivamente.
- (c) A reação é espontânea nas condições padrão? Por que?
- (d) Em muitos sistemas biológicos a reação de oxidação de uma molécula de glicose é acoplada à síntese de 36 moléculas de ATP. É portanto razoável imaginar que a síntese de uma molécula de glicose partindo-se de gás carbônico e água poderia ser obtida pelo acoplamento à quebra de 36 moléculas de ATP ? Justifique.
5. É conhecido experimentalmente que o desenovelamento de proteínas a uma temperatura suficientemente alta é acompanhado de um aumento de capacidade calorífica, isto é, $\Delta_N^D C_P = C_P^D - C_P^N > 0$, onde D e N representam os estados desenovelado e nativo, respectivamente.
- (a) Como é possível inferir a partir desse aumento de capacidade calorífica que as proteínas também devem se desenovelar em uma temperatura suficientemente fria.
- (b) Qual mecanismo microscópico deve ser responsável por este aumento de capacidade calorífica?
- (c) Como este mesmo mecanismo pode explicar o fato aparentemente paradoxal de que a variação de entropia entre o estado nativo e o desenovelado, $\Delta_N^D S$, seja próximo de zero na temperatura ambiente?
- (d) Qual deve ser o sinal da variação de entalpia entre o estado nativo e o desenovelado, $\Delta_N^D H$, na temperatura ambiente, onde o estado nativo é mais estável? Por que?