

# Primeira prova de Biofísica - 2/06

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. A seguinte expressão descreve a diferencial da entropia de um gás ideal com temperatura e o volume variando reversivelmente:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{C_V}{T}dT + \frac{nR}{V}dV,$$

onde  $C_V$ ,  $n$  e  $R$  são constantes.

- (a) SEM USAR o critério de Euler, diga se a diferencial  $dS$  deve ser exata ou inexata e justifique.
  - (b) Usando o critério de Euler confirme a sua resposta do item anterior.
  - (c) Multiplicando a expressão dada pela temperatura absoluta e usando novamente o critério de Euler verifique se a diferencial do calor reversível  $dQ_{rev}$  é, nesse caso particular, exata ou inexata.
  - (d) Considerando a energia como função da temperatura e do volume,  $E = E(T, V)$ , mostre que para um gás ideal a sua diferencial total é simplesmente  $dE = C_V dT$ , onde  $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$  é a capacidade térmica a volume constante. Combinando este resultado com a primeira lei da termodinâmica ( $dE = dQ + dW$ ) e a definição de entropia ( $dS = dQ_{rev}/T$ , ou  $dQ_{rev} = TdS$ ), deduza a expressão dada acima para a diferencial da entropia.
  - (e) Integrando a diferencial da entropia dada acima,  $dS$ , encontre uma expressão para a variação de entropia,  $\Delta S$ , em um processo no qual um gás ideal varia de volume e temperatura *reversivelmente*. Como a expressão obtida teria que ser alterada no caso de um processo *irreversível*? Por que?
2. Considere um sistema formado por uma amostra de 1 mol de oxigênio a 300 K a 1 atm de pressão e uma amostra de 1 mol de nitrogênio a 400 K e 1 atm de pressão em contato térmico. Os dois gases se comportam como gases ideais diatômicos ( $PV = nRT$ ,  $E = \frac{5}{2}nRT$ ,  $C_V = \frac{5}{2}nR$ ). Neste item use a constante dos gases como  $R = 0.082 \text{ atm l} / \text{mol K}$  e não esqueça de colocar as unidades nas respostas.
- (a) Mostre que se as duas amostras mudarem de volume e temperatura a pressão constante então a razão entre os volumes final e inicial de cada amostra deve ser a mesma que entre as suas temperaturas final e inicial, i.e. para cada amostra temos que  $V_2/V_1 = T_2/T_1$ .
  - (b) Considerando o item anterior e a questão 1 (item e), calcule a variação de entropia durante o qual as duas amostras mudam de temperatura e volume, SEM SE MISTURAR, até o sistema se equilibrar na temperatura final de 350 K e 1 atm de pressão.
  - (c) Considerando a expressão para a variação de entropia resultante da mistura de gases ideais a temperatura e pressão constantes,  $\Delta S_{mix} = -nR \sum_i X_i \ln X_i$ , onde  $n$  é o número total de moles de gás na mistura e  $X_i$  é a fração molar de cada gás, calcule a variação de entropia no processo no qual as duas amostras previamente equilibradas a 350 K e 1 atm de pressão se misturam a temperatura e pressão constantes.
  - (d) Qual a variação de entropia para o processo no qual 1 mol de oxigênio a 300 K e 1 mol de nitrogênio a 400 K, ambos a 1 atm de pressão, se misturam e se equilibram termicamente a pressão constante até atingirem a temperatura final de 350 K?

- (e) Qual a variação de entropia para o processo descrito no item anterior no caso em que os dois gases sejam o mesmo, como oxigênio e oxigênio?

3. Considerando a equação para a variação de energia livre de Gibbs para uma reação química,

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[P]}{[R]},$$

onde [P] e [R] representam de maneira abreviada o produto matemático das concentrações de produtos e reagentes da reação, respectivamente:

- (a) Notando que no equilíbrio  $\Delta G = 0$ , mostre que  $\Delta G^0 = -RT \ln K_{\text{eq}}$ , onde  $K_{\text{eq}} = [P]_{\text{eq}}/[R]_{\text{eq}}$  é a constante de equilíbrio, ou seja, a razão entre as concentrações de produtos e reagentes *no equilíbrio*.
- (b) Sabendo que  $K_{\text{eq}}$  para reação de conversão de dihidroxiacetona-fosfato (DAP) para gliceraldeído-3-fosfato (G3P) a 298 K e 1 atm de pressão é 0.0475, calcule o  $\Delta G^0$  para esta reação a 298 K e 1 atm de pressão.
- (c) Sabendo que no ambiente celular as concentrações de G3P e DAP são  $3 \times 10^{-6}$  M e  $2 \times 10^{-4}$  M, respectivamente, calcule o  $\Delta G$  da reação no ambiente celular assumindo que a temperatura seja 298 K e a pressão 1 atm.
- (d) A reação é espontânea nas condições padrão? Por que? A reação é espontânea para as concentrações de produtos e reagentes normalmente encontradas no ambiente celular? Por que?
- (e) Qual a relação entre  $\Delta G^0$  e a velocidade da reação nas condições padrão? Qual o efeito da triose fosfato isomerase, enzima catalizadora da reação reação acima, sobre  $\Delta G^0$ ?
4. A variação da energia livre de Gibbs para o processo de desenovelamento proteico,  $\Delta_N^D G(T, P) = G_D(T, P) - G_N(T, P)$ , varia com a temperatura e a pressão nas quais se realiza o processo de acordo com a seguinte expressão:

$$d(\Delta_N^D G) = \Delta_N^D V dP - \Delta_N^D S dT,$$

onde  $N$  e  $D$  representam os estados nativo e desenovelado, respectivamente.

- (a) Qual deve ser o sinal de  $\Delta_N^D G$  em uma temperatura e pressão nas quais a proteína se encontra predominantemente enovelada no equilíbrio ?
- (b) Que quantidade se obtém da inclinação do  $\Delta_N^D G$  em função da temperatura a pressão constante? Por que?
- (c) Considerando o item anterior e assumindo como um fato empírico que proteínas se desenovelam tanto em altas como em baixas temperaturas (desenovelamento a quente e a frio), diga qual o sinal da variação de entropia,  $\Delta_N^D S$  para o desenovelamento a quente e a frio.
- (d) Explique porque o sinal do  $\Delta_N^D S$  para o desenovelamento a frio não é o que se espera intuitivamente para um processo de desorganização da estrutura nativa e como esse aparente paradoxo pode ser compreendido.
- (e) Sabendo que proteínas também se desenovelam a alta pressão, qual deve ser o sinal da variação de volume para o processo de desenovelamento,  $\Delta_N^D V$  ?