

# Prova de Biofísica (Termodinâmica) - 2/07

Prof. Antônio Francisco Pereira de Araújo

cada questão vale 2,5 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 a 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. Uma amostra contendo 1 mol de um gás ideal monoatômico ( $PV = nRT$ ,  $E = \frac{3}{2}nRT$ ) está inicialmente em equilíbrio a 1 atm de pressão e 300 K. Uma pressão externa constante de 5 atm é aplicada repentinamente, comprimindo o gás para um estado final de equilíbrio onde a pressão é 5 atm e a temperatura 400 K. Em relação a este processo:
- (a) É um processo reversível, irreversível, ou não há informação suficiente para se determinar sua reversibilidade ou irreversibilidade? Por que?
  - (b) Calcule a variação de volume  $\Delta V$  e de energia  $\Delta E$ .
  - (c) Calcule o trabalho realizado sobre o sistema  $W$  e o calor absorvido  $Q$ .
  - (d) Considerando o item (e) da questão anterior, calcule a variação de entropia  $\Delta S$ .
  - (e) Calcule a variação de entalpia  $\Delta H = \Delta(E + PV)$ .

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:

- 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*.
  - 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.
  - 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.
  - 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?
  - 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. Considerando que a diferencial total,  $dg$ , de uma função de duas variáveis,  $g(x, y)$ , é dada por

$$dg = (\partial g / \partial x)_y dx + (\partial g / \partial y)_x dy,$$

onde as derivadas parciais representam as “inclinações” da superfície nas direções correspondentes, e que 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 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, responda:

- Qual deve ser o sinal de  $\Delta_N^D G$  em uma temperatura e pressão nas quais a proteína tende a se enovelar espontaneamente?
- Que quantidade se obtém da inclinação do  $\Delta_N^D G$  em função da temperatura a pressão constante? Por que?
- 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.
- 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.
- Sabendo que proteínas também se desenovelam a alta pressão, qual deve ser o sinal da variação de volume para o processo de desenovelamento,  $\Delta_N^D V$  ?