

# Primeira prova de Biofísica - 2/13 (turma A)

Prof. Antônio Francisco Pereira de Araújo

cada questão vale 2 pontos

1. Considere o processo no qual um gás é inicialmente comprimido adiabaticamente por um pistão sobre o qual atua uma força de 2 N pela distância de 2 m. Em seguida o gás se expande contra uma força de 1 N pela distância de 1 m. Sabendo que a variação TOTAL de energia do gás, desde antes da compressão até depois da expansão, foi  $\Delta E = -1J$ , calcule :
  - (a) a variação de energia durante a etapa de compressão.
  - (b) a variação de energia durante a etapa de expansão.
  - (c) o calor absorvido (ou liberado) durante a etapa de expansão.
  - (d) o trabalho total envolvido.
2. Considere três processos através dos quais um sistema arbitrário, determinado no equilíbrio pelo volume e temperatura absoluta, passa de um estado inicial  $(V_1, T_1)$  para um estado final  $(V_2, T_2)$ : (A) inicialmente a temperatura é aumentada *reversivelmente* de  $T_1$  a  $T_2$  e depois o volume é aumentado também *reversivelmente* de  $V_1$  a  $V_2$ ; (B) temperatura e volume são aumentados concomitantemente, e *reversivelmente*, de seus valores iniciais até seus valores finais; e (C) temperatura e volume são aumentados concomitantemente, mas *irreversivelmente*, de seus valores iniciais até seus valores finais. Diga quais das seguintes quantidades devem ser, ou não, necessariamente iguais entre si e justifique:
  - (a) O calor absorvido em (A),  $Q_A$ , e o calor absorvido em (B),  $Q_B$ .
  - (b) A variação de energia,  $\Delta E$ , para o processo (B) e para o processo (C).
  - (c)  $\int dQ_A/T$  e  $\int dQ_C/T$  para os processos (A) e (C), respectivamente.
  - (d)  $\int dQ_B/T$ , para o processo (B), e a variação de entropia,  $\Delta S$ , para o processo (C).
3. (a) 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

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

- (b) Usando a equação dos gases ideais ( $PV = nRT$ ), mostre que para processo de expansão de um gás ideal com a pressão constante, a razão entre o volume final e o inicial é igual à razão entre a temperatura final e a temperatura inicial, ou seja,  $\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}$ .
- (c) Usando os dois itens anteriores, calcule a variação de entropia para o processo no qual 1 mol de gás ideal monoatômico ( $C_V = (3/2)nR$ ) inicialmente a 300 K se expande *reversivelmente* a pressão constante, absorvendo calor, até atingir a temperatura final de 400 K. Use  $R = 0.082$  (atm l)/(mol K) e SEJA CONSISTENTE COM AS UNIDADES.

- (d) A variação de entropia para o processo no qual 1 mol de gás ideal monoatômico inicialmente a 300 K e 1 atm se expande *irreversivelmente* a pressão constante até atingir a temperatura de 400 K deve ser maior menor ou igual à resposta do item anterior. Por que?
4. Em uma solução de D-glucose em água no equilíbrio, a 298 K e 1atm de pressão, aproximadamente um terço das moléculas de glucose está na forma  $\alpha$ -D-glucopiranosose enquanto aproximadamente dois terços estão na forma  $\beta$ -D-glucopiranosose. Estas são duas formas cíclicas que diferem na configuração absoluta do carbono anomérico. Considerando a equação para a variação de energia livre,  $\Delta G$ , para uma reação de interconversão do tipo

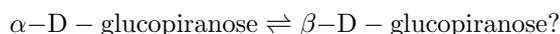


é dada por

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

onde  $\Delta G^\circ$  é a variação de energia livre nas condições padrão (1 atm, 298 K,  $[A]=[B]=1M$ ),  $T$  é a temperatura absoluta,  $R = 1,98 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  é a constante dos gases e  $[X]$  significa concentração molar de  $X$ , responda:

- (a) Lembrando que no equilíbrio temos  $\Delta G = 0$ , deduza uma expressão que relacione  $\Delta G^\circ$  e a constante de equilíbrio  $K_{eq} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}$ .
- (b) Qual o valor da constante de equilíbrio,  $K_{eq}$ , e da variação de energia livre padrão,  $\Delta G^\circ$ , para a reação de interconversão



- (c) Calcule o valor de  $\Delta G$ , nas mesmas condições de temperatura e pressão, para uma situação inicial em que a concentração da forma  $\alpha$  seja duas vezes maior que a forma  $\beta$  e na situação em que a forma  $\alpha$  seja dez vezes menor que a forma  $\beta$ . Indique o sentido da reação nesses dois casos.
- (d) Essa reação de interconversão ocorre rapidamente sem a presença de catalizadores enquanto muitas reações bioquímicas com  $\Delta G^\circ$  semelhantes necessitam de enzimas para ocorrerem perceptivelmente. Explique a causa dessa diferença, propondo uma outra forma de D-glucose cuja concentração no equilíbrio pôde ser desprezada no cálculo acima mas que deve ser importante para se entender a velocidade da reação.
5. Explique em termos das contribuição entálpica ( $\Delta H$ ) e entrópica ( $\Delta S$ ) para a variação da energia livre de Gibbs  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , as seguintes observações experimentais:
- (a) o congelamento da água a uma temperatura suficientemente baixa.
- (b) a baixa solubilidade de moléculas apolares em água
- (c) o resfriamento que acompanha dissolução espontânea de uréia em água
- (d) a desnaturação a frio de proteínas globulares.