

Primeira prova de Biofísica - 2/17

Prof. Antônio Francisco Pereira de Araújo

cada questão vale 2,5 pontos

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

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

onde C_V , n e R são constantes.

- SEM USAR o critério de Euler, diga se a diferencial dS deve ser exata ou inexata e justifique.
 - Usando o critério de Euler confirme a sua resposta do item anterior.
 - Multiplicando a expressão dada pela temperatura absoluta e usando novamente o critério de Euler verifique se a diferencial TdS é exata ou inexata.
 - Considerando sua resposta para o item anterior diga se a integral $\int TdS$ corresponde ou não à variação de alguma propriedade. Qual quantidade física é obtida desta integral?
 - Integrando dS , encontre uma expressão para a variação de entropia, ΔS , em um processo no qual um gás ideal varia de volume e temperatura *reversivelmente*. A expressão obtida teria que ser alterada no caso de um processo *irreversível*? Por que?
2. 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 *adiabaticamente* (i.e., sem troca de calor), comprimindo o gás *irreversivelmente* até que o volume diminua em 2 litros ($\Delta V = -2$ l). O gás então se equilibra neste novo volume ainda sem troca de calor com o meio. Usando $R = 0.082$ (atm l)/(mol K), calcule:
- o trabalho realizado sobre o gás, W .
 - a variação de energia, ΔE .
 - a variação de temperatura, ΔT .
 - o volume inicial V_1 e a pressão final P_2 , após o equilíbrio no novo volume.
 - Sem fazer qualquer cálculo, diga e justifique se a variação de temperatura seria maior, menor ou igual ao valor encontrado no item (c) caso a compressão adiabática para o mesmo volume final tivesse sido realizada *reversivelmente*.
3. A síntese de glutamina a partir de glutamato e amônia é uma reação *endergônica* nas condições padrão:



- Apesar de não ocorrer perceptivelmente na ausência de catalizadores, a reação acima é eficientemente catalizada pela enzima E1. Qual seria o sentido da reação acima (síntese de glutamina ou quebra de glutamina) na presença de E1 quando as concentrações de glutamato, glutamina e amônia fossem todas 1M (ou seja, condição padrão)?
- Lembrando que $\Delta G'^{\circ} = -RT \ln K'_{eq}$, onde a constante de equilíbrio é $K'_{eq} = \frac{[\text{glutamina}]_{eq}}{[\text{glutamato}]_{eq}[\text{NH}_3]_{eq}}$ é a razão entre as concentrações de produtos e reagentes no equilíbrio, e considerando a temperatura absoluta $T \approx 300\text{K}$, a constante dos gases $R \approx 2\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, e assumindo que as concentrações de amônia e glutamato sejam mantidas em 1M, diga qual seria a maior concentração de glutamina, C_{max} , para a qual a reação fosse *exergônica* e diga qual seria o sentido da reação na presença de E1 para concentrações de glutamina menores que C_{max} .

- (c) Uma segunda enzima, E2, cataliza duas reações sucessivamente: a fosforilação do glutamato a partir de ATP



e a interconversão entre glutamatoP e glutamina consumindo amônia e liberando fosfato inorgânico



Lembrando que a hidrólise de ATP ($\text{ATP} \rightleftharpoons \text{ADP} + \text{Pi}$) é exergônica nas condições padrão, com $\Delta G^{\circ'} = -7300$ cal/mol, calcule o $\Delta G^{\circ'}$ da combinação das duas reações ((2) e (3)) catalizadas pela enzima E_2 .

- (d) Assumindo uma solução contendo ATP, ADP, Pi, NH_3 , glutamina e glutamato, todos na mesma concentração de 1 M, diga e justifique se devemos ter síntese ou quebra de glutamina na presença de E2 (sem E1) e na presença de E1(sem E2).
- (e) Foi enfatizado em sala que o sentido de uma reação depende de sua termodinâmica enquanto as enzimas, como qualquer catalizador, afetam apenas a sua cinética. Discuta, então, como poderia ser possível que o sentido de síntese ou quebra de glutamina, nas mesmas concentrações de produtos e reagentes, fosse afetado pela enzima que estivesse presente, E1 ou E2.
4. A termodinâmica do processo de desenovelamento proteico é descrita pela sua variação de energia livre, $\Delta G_{des} = \Delta H_{des} - T\Delta S_{des}$.
- (a) Lembrando que proteínas se desenovelam tanto a frio quanto a quente, esboce o gráfico de ΔG_{des} em função da temperatura absoluta, T , indicando as temperaturas de desenovelamento a frio (T_1), desenovelamento a quente (T_2), e a temperatura na qual o estado nativo tem maior estabilidade (T_{max}).
- (b) Explique como se pode inferir do gráfico a variação de entropia de desenovelamento, ΔS_{des} , e diga qual o sinal dessa variação nas três temperaturas do item anterior (T_1 , T_2 e T_{max}).
- (c) Explique como se pode inferir o sinal da variação de entalpia e diga se o processo de desenovelamento é endotérmico ou exotérmico em cada uma dessas três temperaturas.
- (d) Considerando que durante o desenovelamento a proteína passa do estado nativo, dominado por apenas uma conformação, para o estado desenovelado, com muitas conformações, explique porque a variação de entropia na temperatura de estabilidade máxima não é o que se espera intuitivamente e como tal “paradoxo” pode ser explicado em termos microscópicos.
- (e) Discuta a relação entre a forma não linear da curva $\Delta G_{des}(T)$ e a observação experimental de um aumento de capacidade térmica que acompanha o desenovelamento proteico, $\Delta C_p > 0$.