

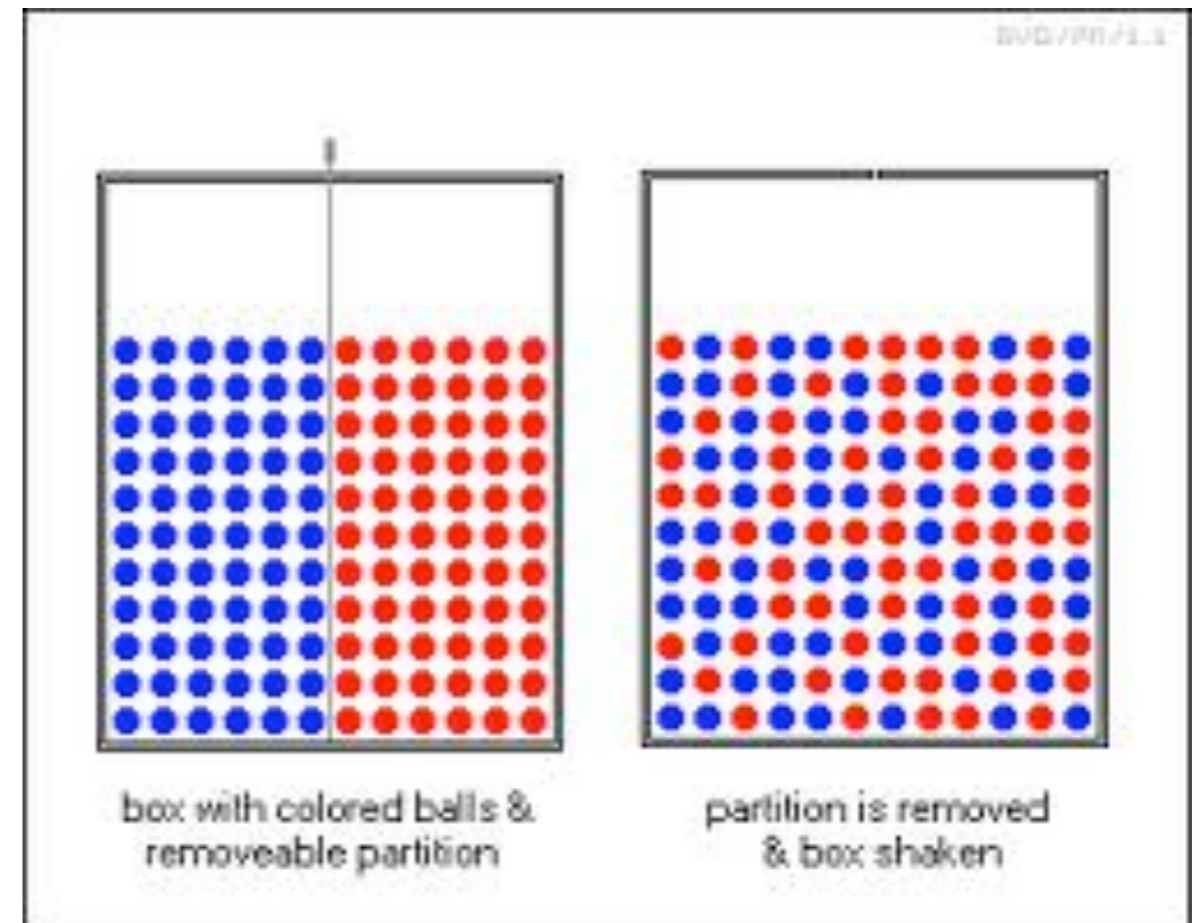
Física do Corpo Humano (4300325)



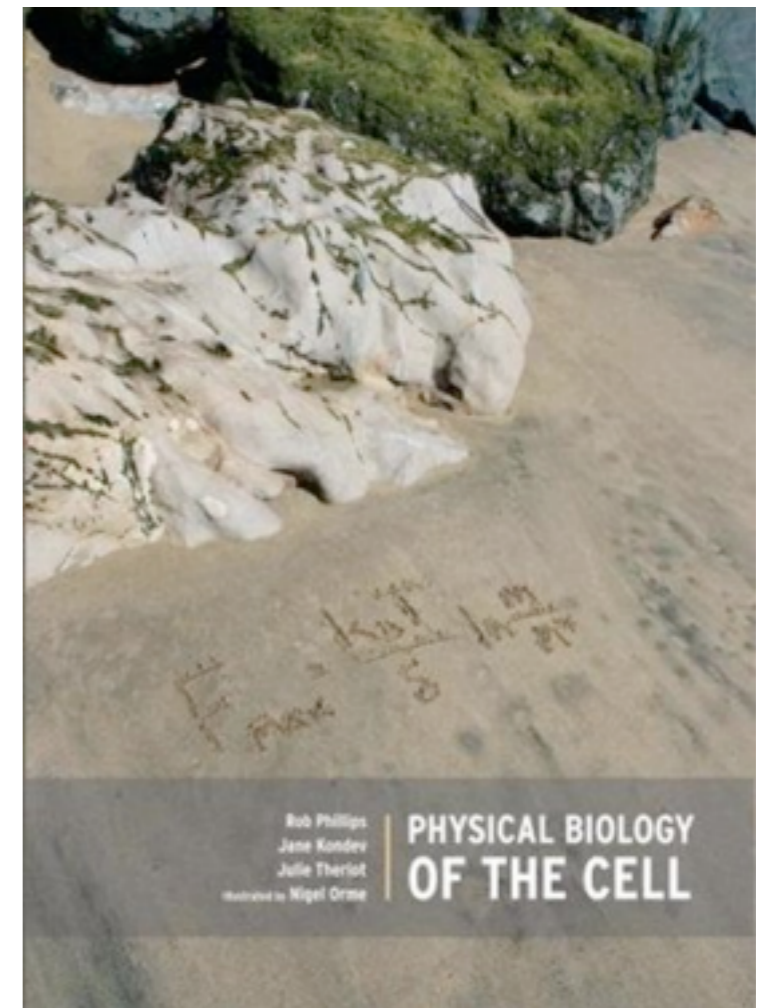
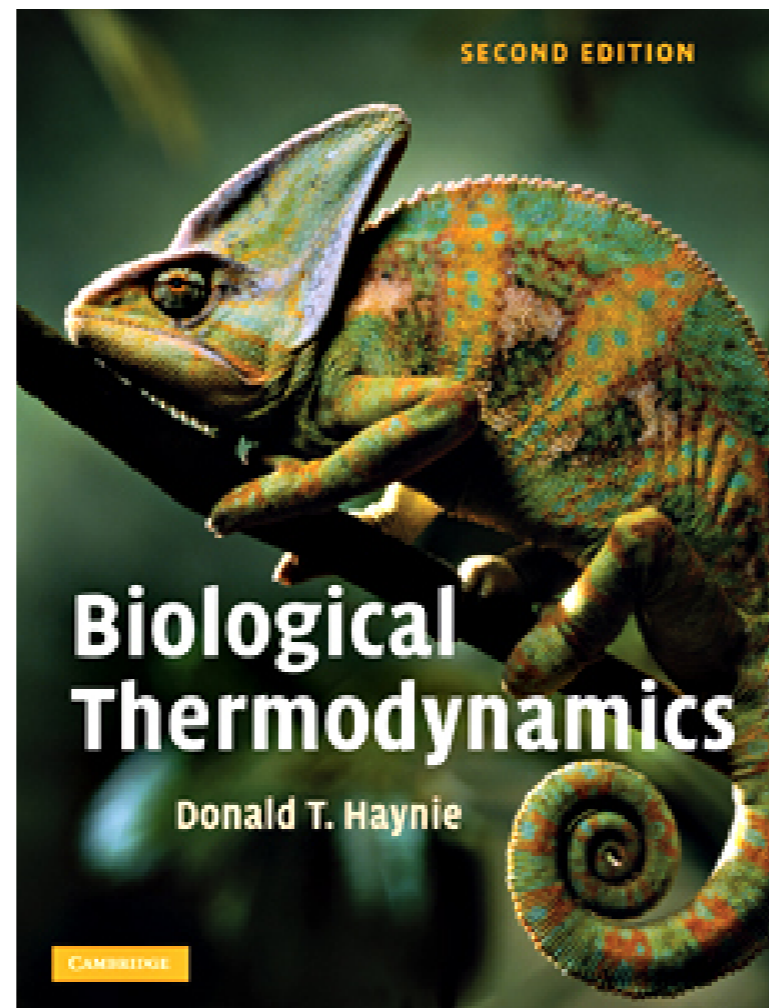
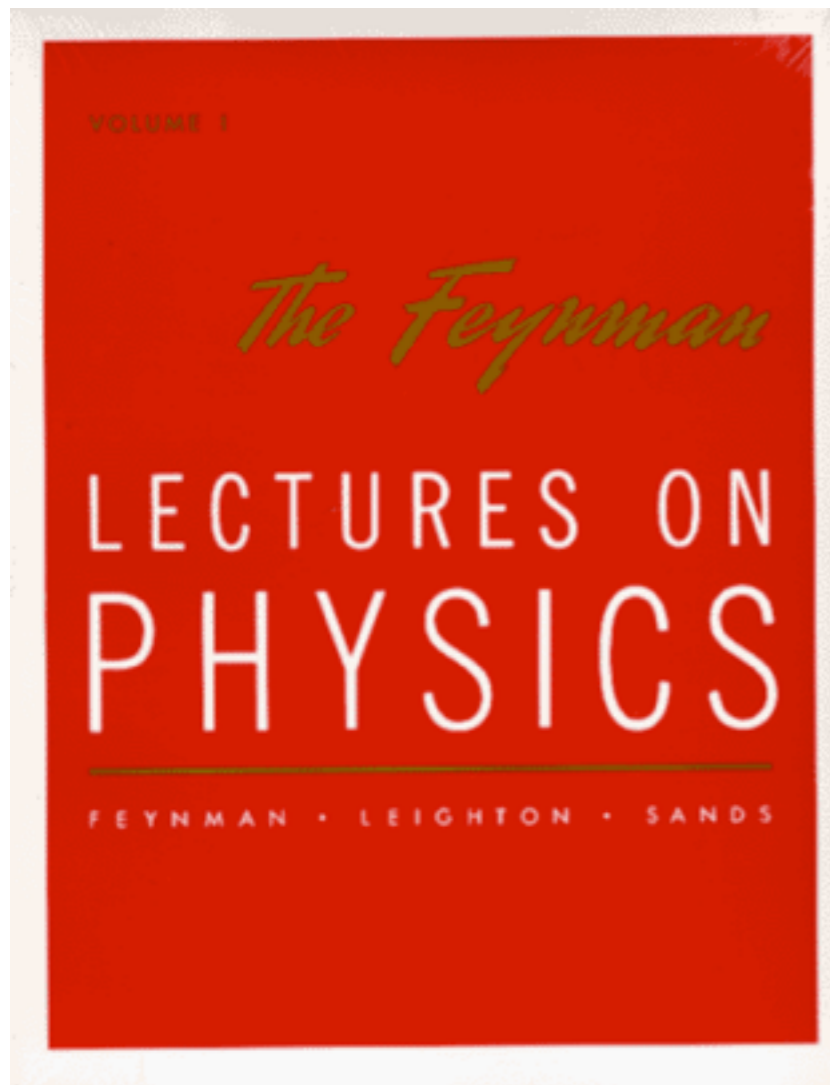
Prof. Adriano Mesquita Alencar
Dep. Física Geral
Instituto de Física da USP

B04

Entropia
Aula 8



Princípios Físicos Aplicados à Fisiologia (PGF5306-1)



Proteína no Equilíbrio

Encontrar o mínimo implica buscar:

$$\frac{\partial F}{\partial u_i} = 0 \quad (i = 1, 2, 3, \dots, N)$$

JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS

VOLUME 116, NUMBER 19

15 MAY 2002

**Foldability and the funnel of HP-36 protein sequence:
Use of hydrophathy scale in protein folding**

Goundla Srinivas and Biman Bagchi^{a)}
Solid State and Structural Chemistry Unit, Indian Institute of Science, Bangalore 560 012, India

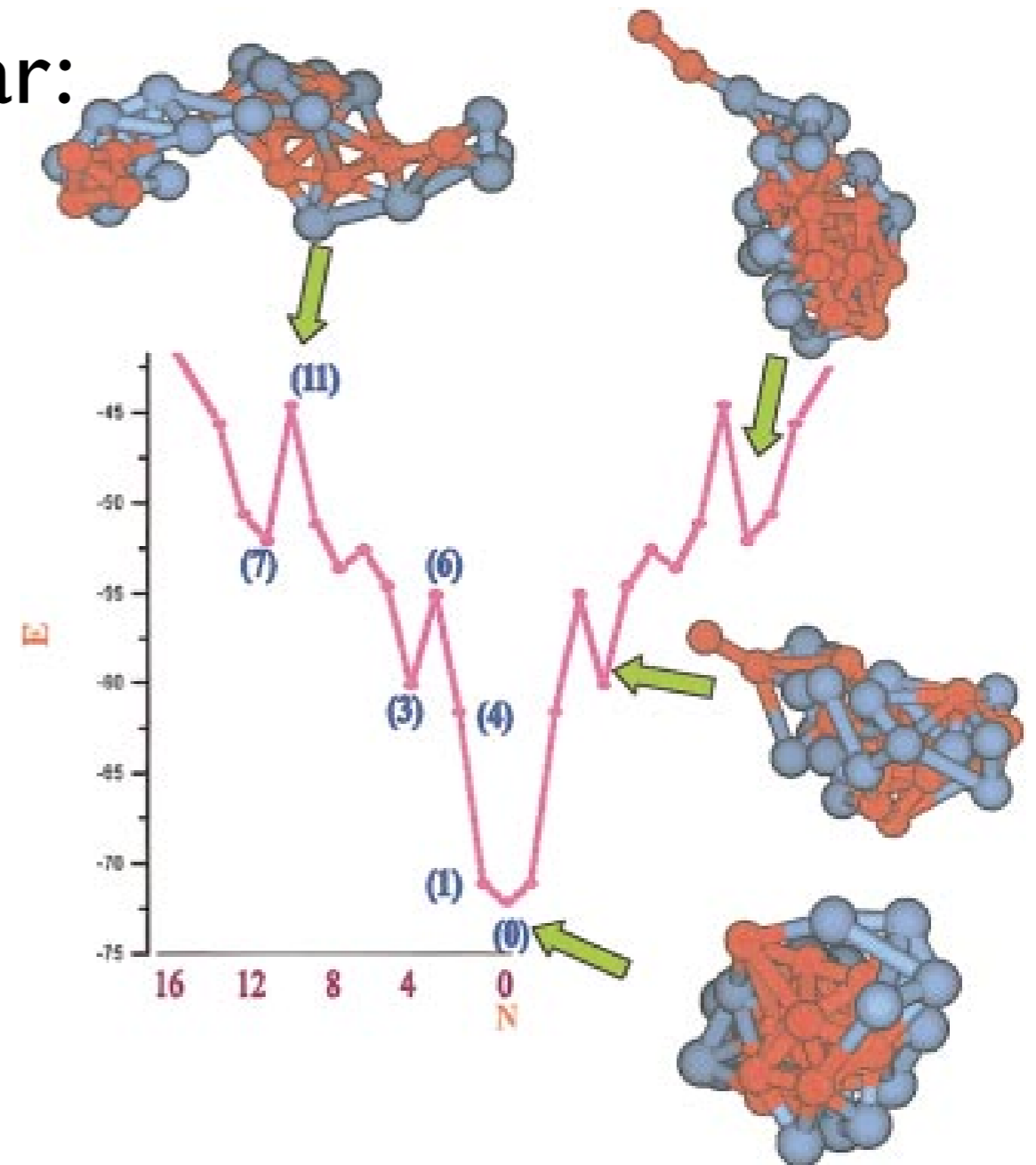
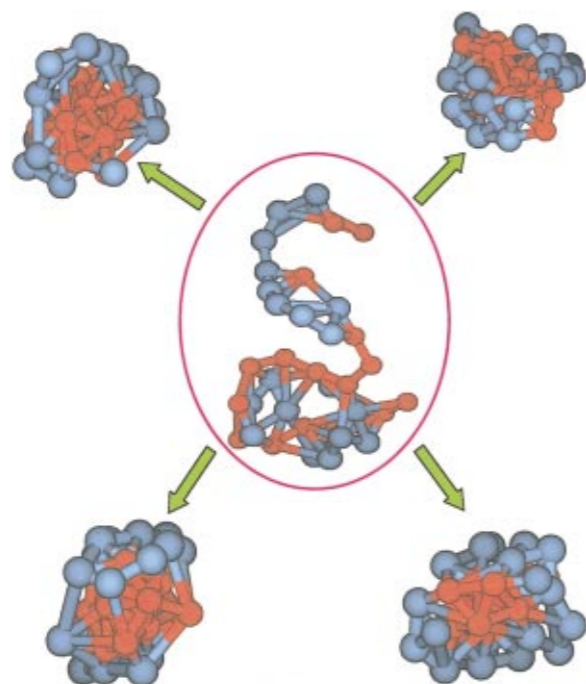
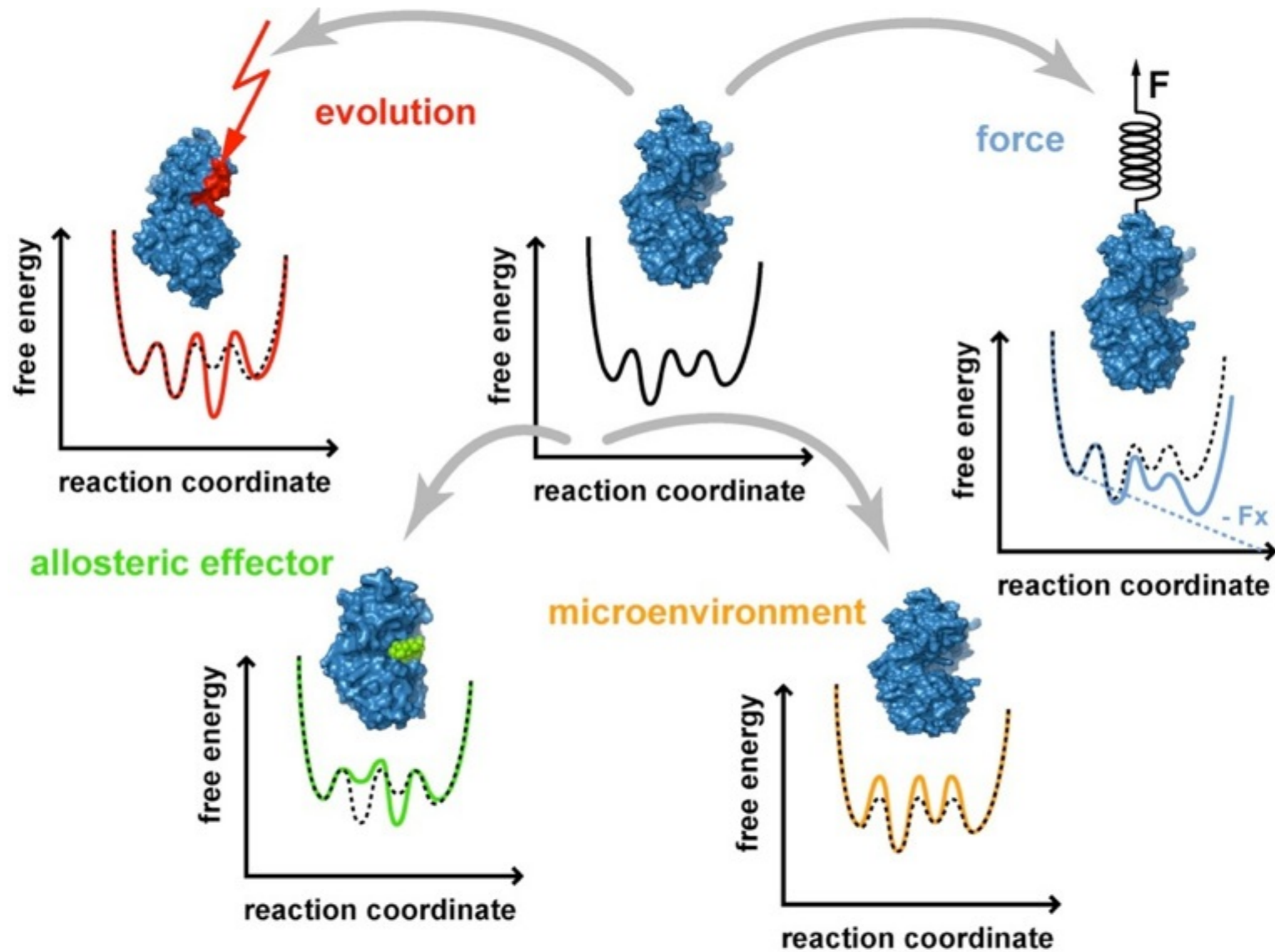


FIG. 5. (Color) Energy landscape (the funnel) for the model HP-36 protein obtained from BD simulations is shown. The distance from the native state Q in terms of topological contacts is indicated for different energy states. Configurations corresponding to various energy states (given in parentheses) (unfolded, transition, and native state) are also shown. The X axis denotes the number of configurations at energy E .

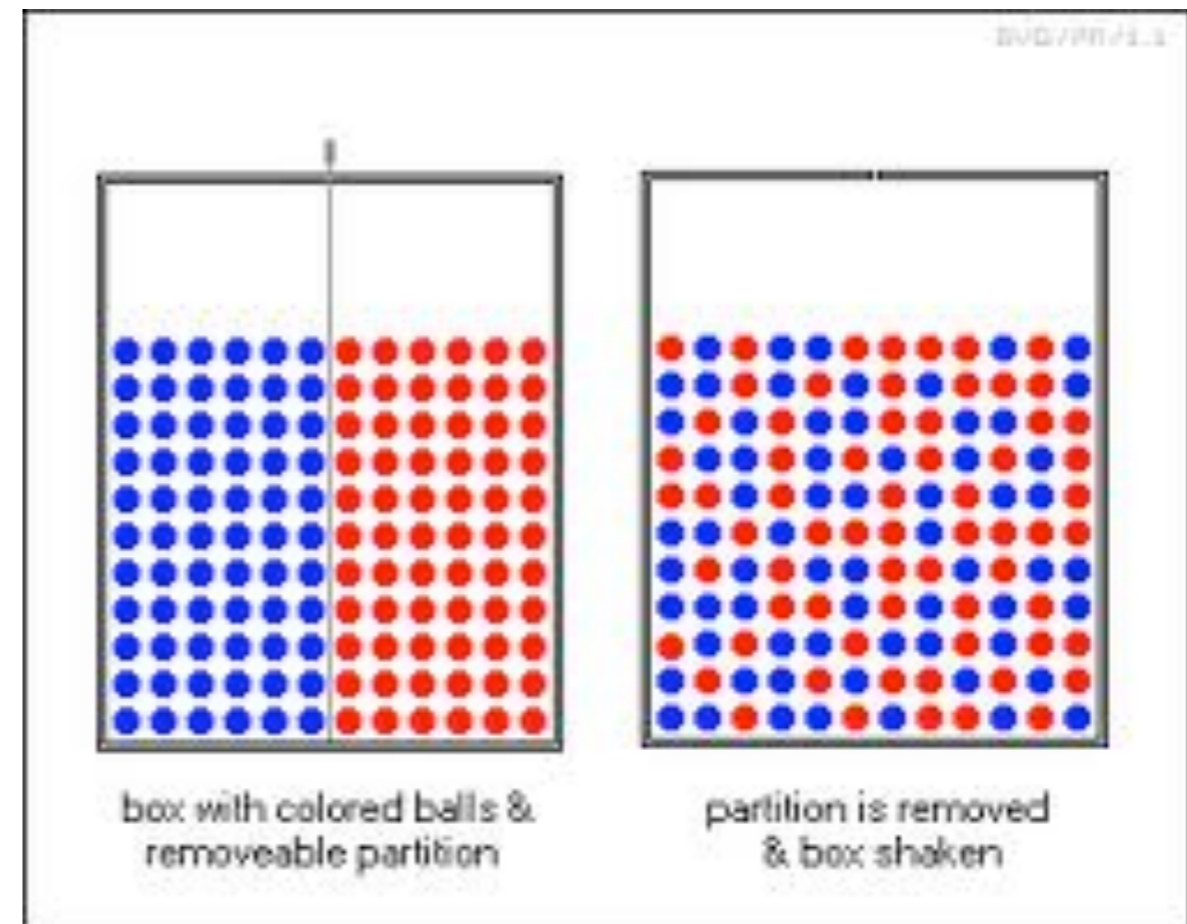
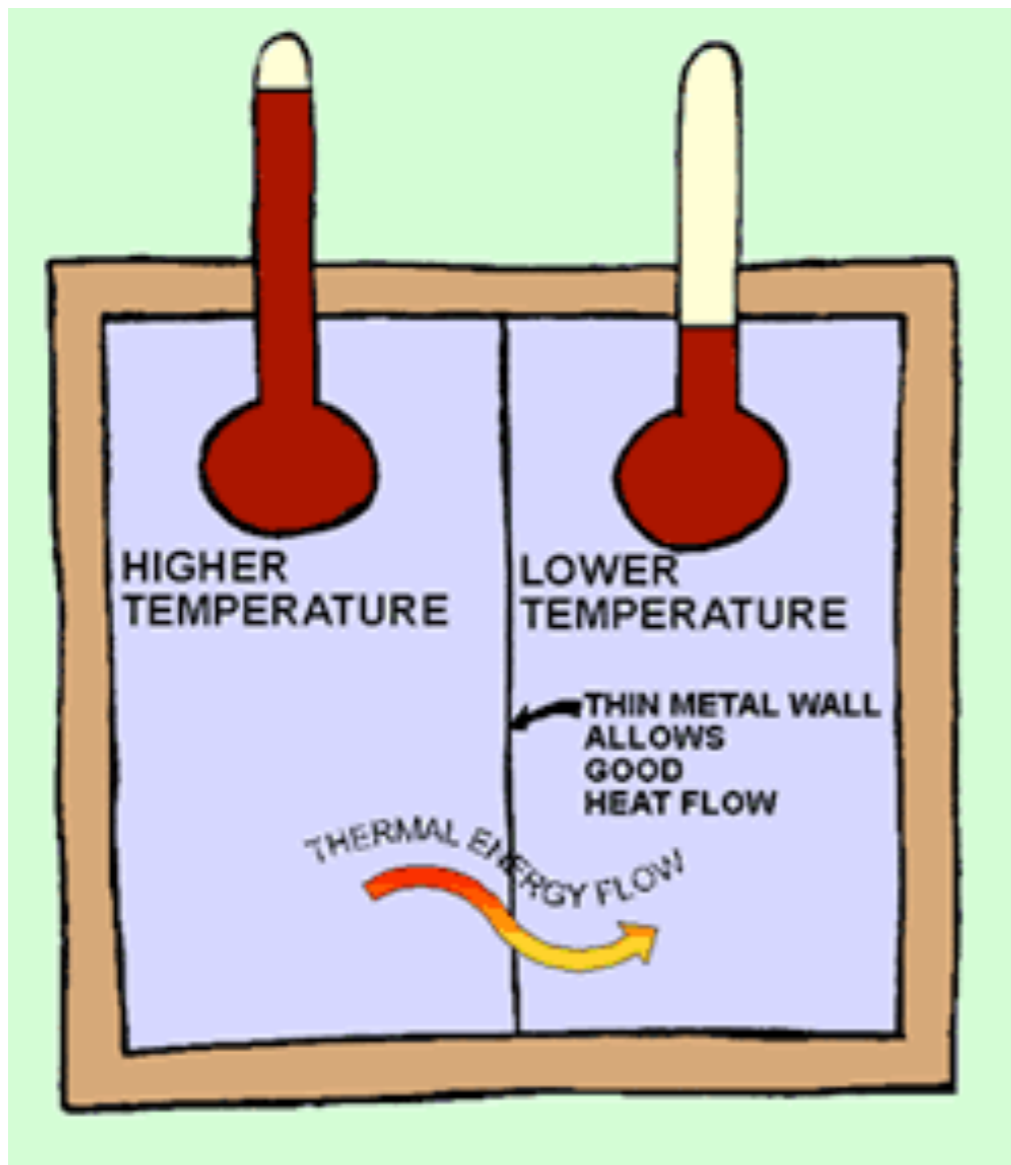
Proteína no Equilíbrio



Primeira Lei

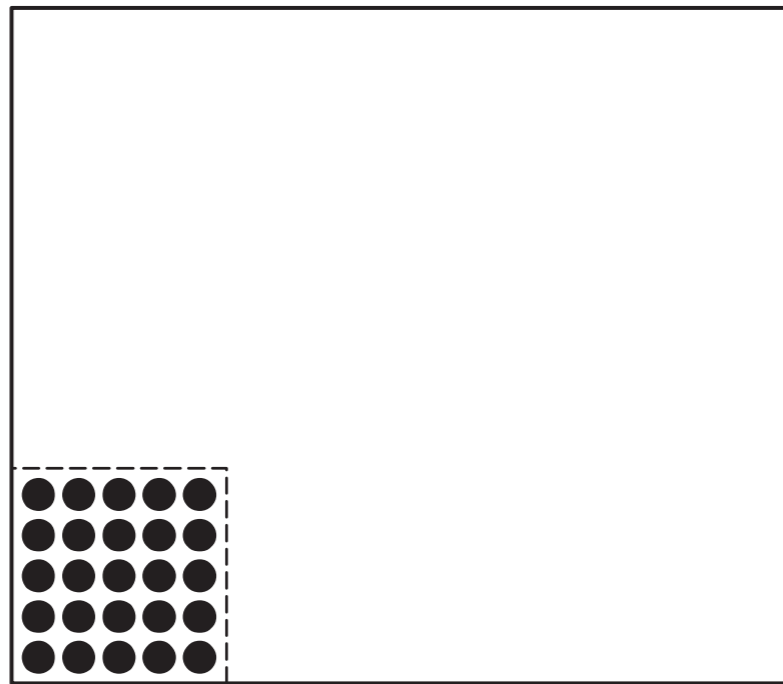
- Uma quantidade de energia pode ser distribuído de várias formas.
- A primeira lei da termodinâmica relaciona calor, trabalho e energia interna.
- Vimos que uma quantidade de energia pode ser transportada.
- Energia não pode ser criada ou destruída, só muda de forma.

O que falta na primeira lei

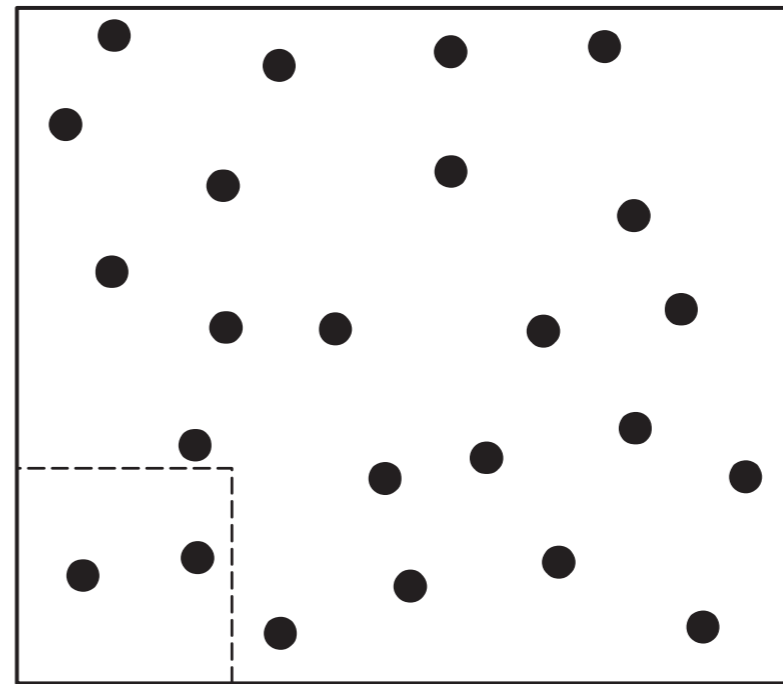


$$\Delta U = 0$$

O que falta na primeira lei



(A)



(B)

$$\Delta U = 0$$

O que falta na primeira lei

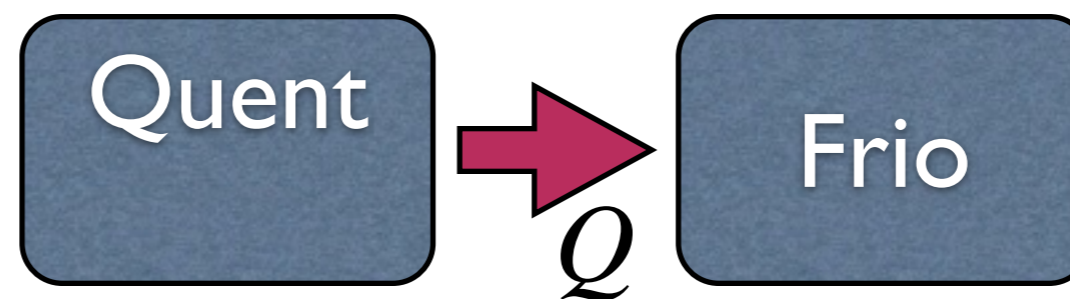
- Se fazemos atrito em uma superfície, convertemos trabalho em calor a uma dada temperatura.
- Esse processo é reversível?
- É possível re-converter esse calor em trabalho nessa mesma temperatura?
- A segunda lei da termodinâmica afirma que não! ... seria ótimo se fosse possível.
- Se aplicássemos apenas a conservação de energia, seria sim.

O que falta na primeira lei

- Carnot assumiu que é impossível extrair energia do calor de uma única temperatura.
- Calor não pode ser retirado a uma dada temperatura e convertido em trabalho sem haver nenhuma outra mudança nas vizinhanças.

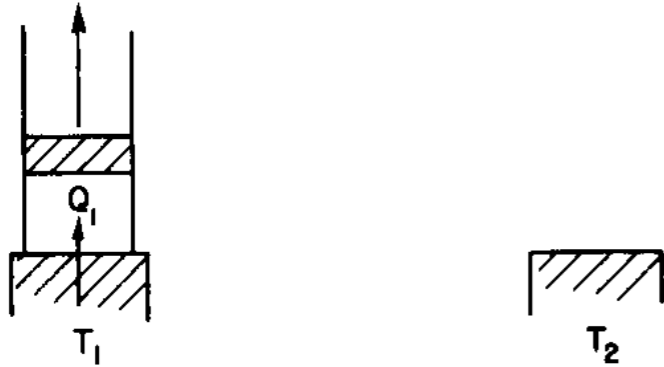
Segunda Lei

- (Forma 1) Não existe um equipamento em que o único resultado é a conversão de calor em trabalho em a uma única temperatura.
- (Forma 2) Calor não pode naturalmente fluir de um ambiente frio para um ambiente quente.

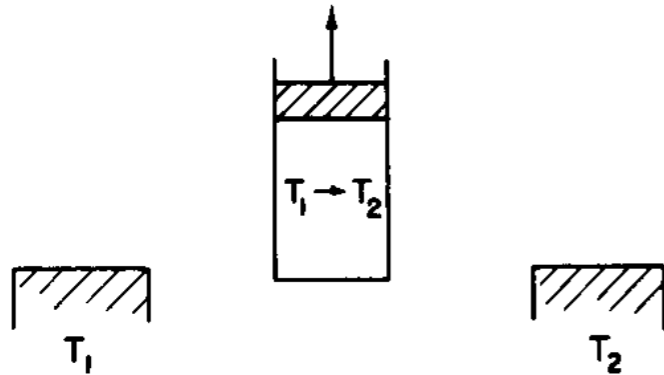


Processo Irreversível

Ciclo de Carnot



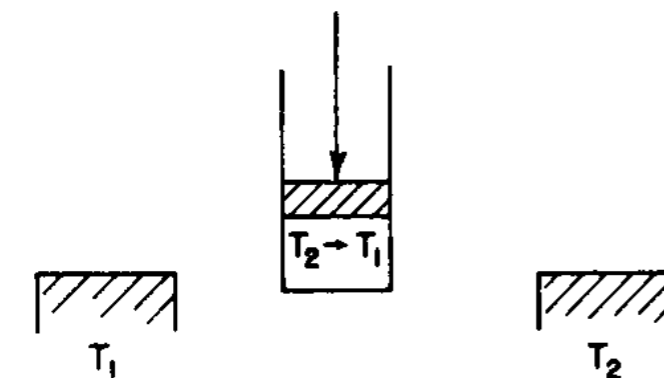
Step (1) Isothermal expansion at T_1 , absorb heat Q_1



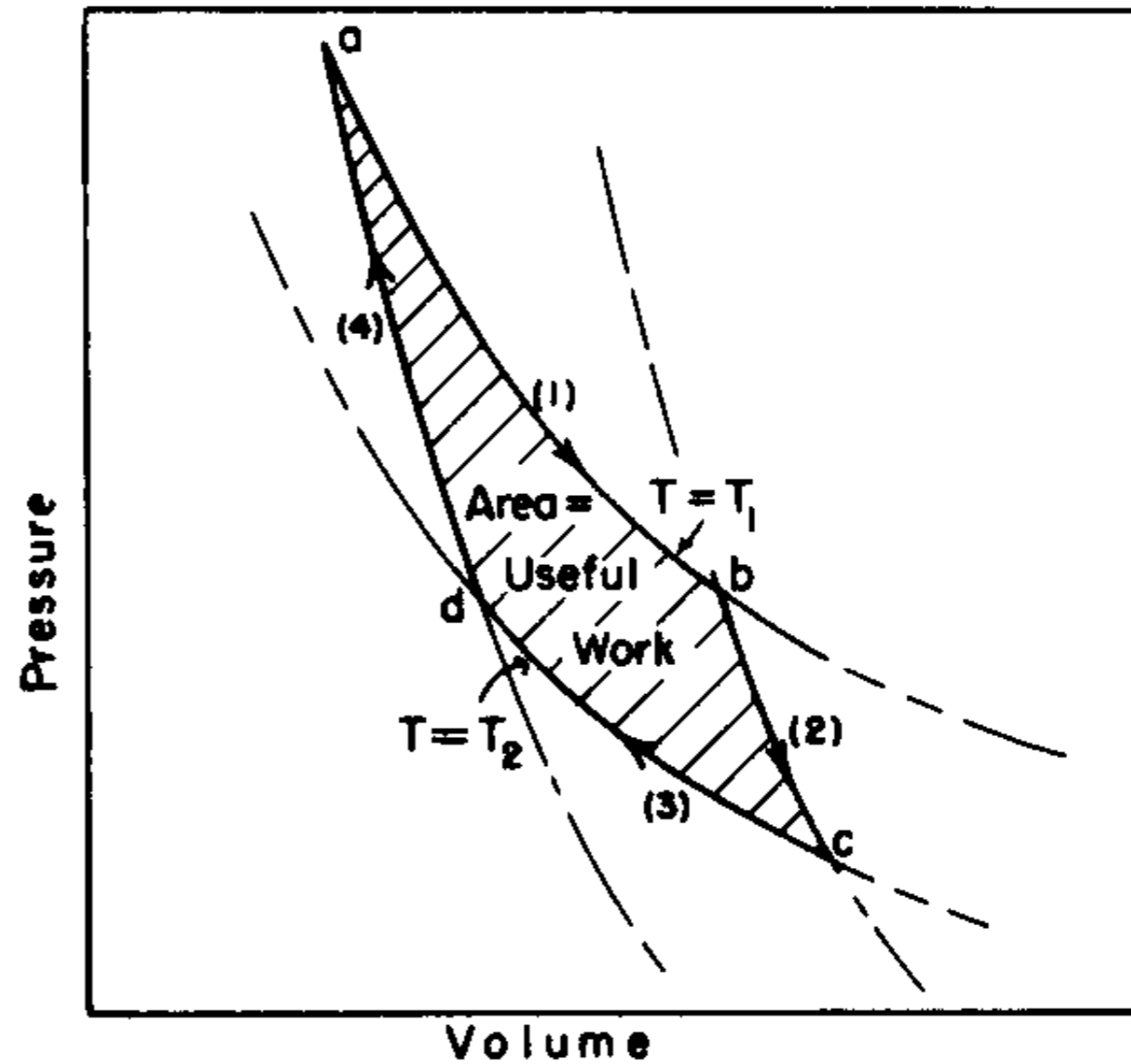
Step (2) Adiabatic expansion; temperature falls from T_1 to T_2



Step (3) Isothermal compression at T_2 , deliver heat Q_2

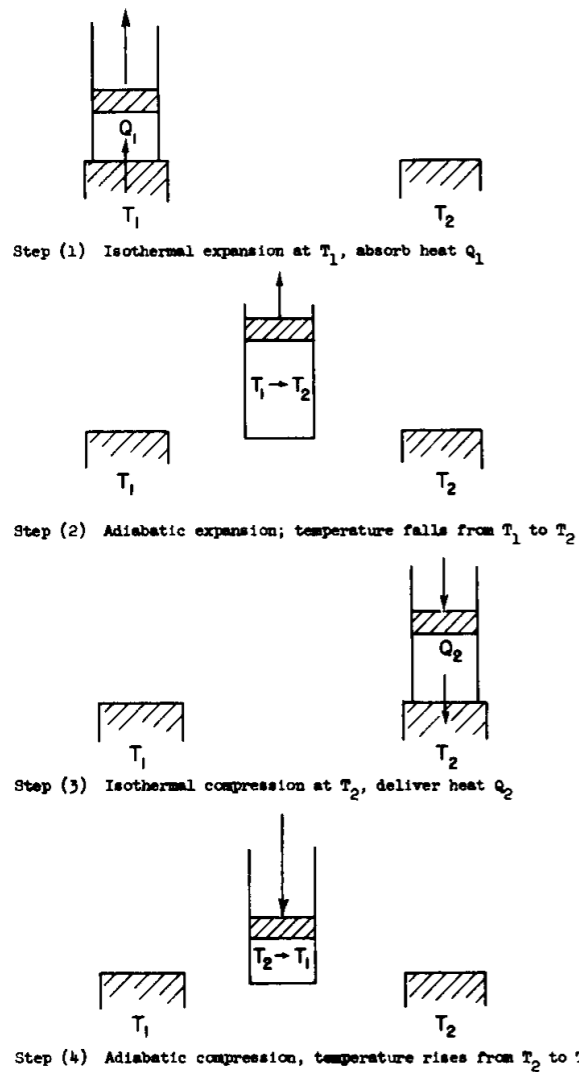


Step (4) Adiabatic compression, temperature rises from T_2 to T_1



$$Q_1 - Q_2 > 0$$

Ciclo de Carnot



$$Q_1 - Q_2 > 0$$

O trabalho máximo:

$$W = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) Q_1$$

O trabalho é:

$$W = Q_1 - Q_2$$

Igualando as duas

$$Q_1 - Q_2 = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) Q_1$$

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Ciclo de Carnot

Para uma máquina não ideal

$$Q_1 - Q_2 < \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) Q_1$$

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} < \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$-\frac{Q_2}{Q_1} < -\frac{T_2}{T_1}$$

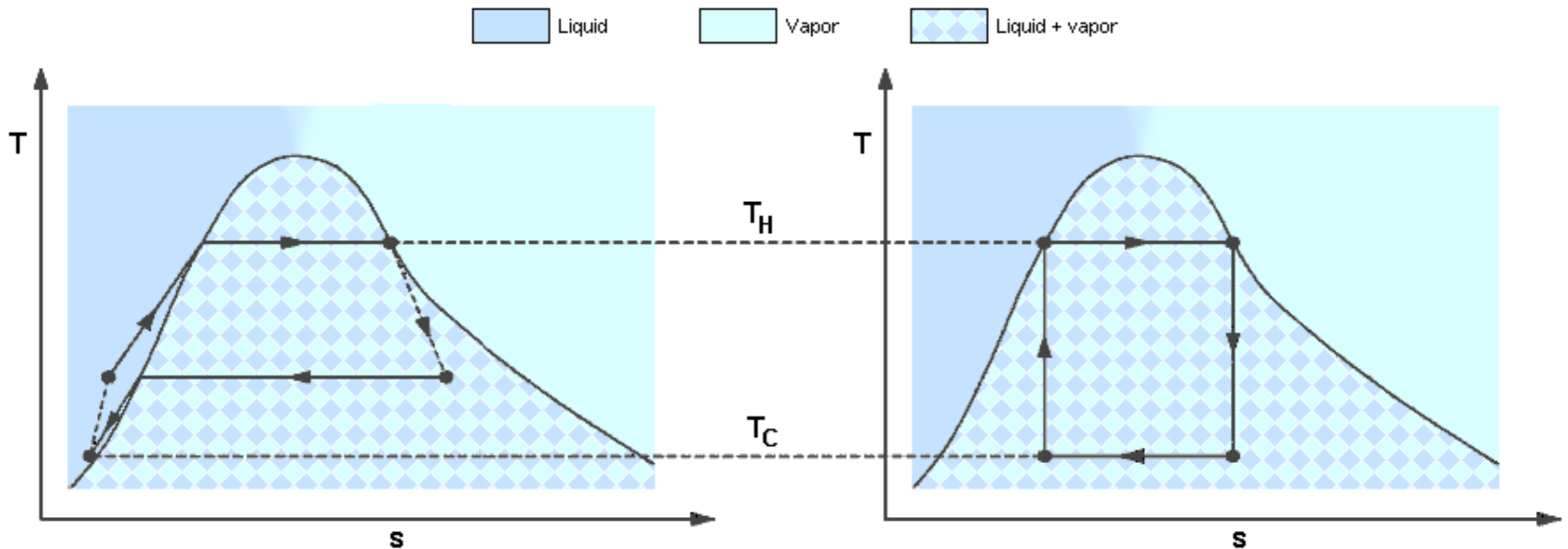
$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

$$S_i = \frac{Q_i}{T_i}$$

Ou seja

$$S_1 - S_2 < 0$$

Ciclo de Carnot



Um verdadeiro motor (à esquerda) em comparação com o ciclo de Carnot (direita). A entropia de um material verdadeiro muda significativamente com a temperatura. Esta variação é indicada pela curva num diagrama T-S. Para esta figura, a curva indica um equilíbrio líquido-vapor (Ver ciclo de Rankine). Sistemas irreversíveis e as perdas de calor (por exemplo, devido ao atrito) evitam que o sistema ideal ocorra a cada passo.

Ciclo de Carnot

Para um processo reversível

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Ou seja, a integral abaixo é independente de caminho

$$\int_L \frac{\delta Q}{T}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

S é uma função de estado chamado de **Entropia**

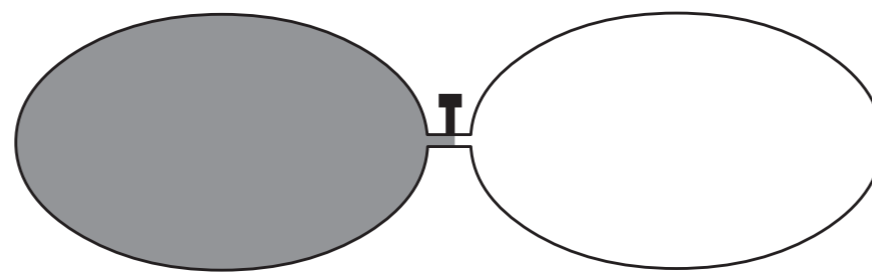
Entropia é um índice da tendência de um sistema fazer uma mudança espontânea

Entropia

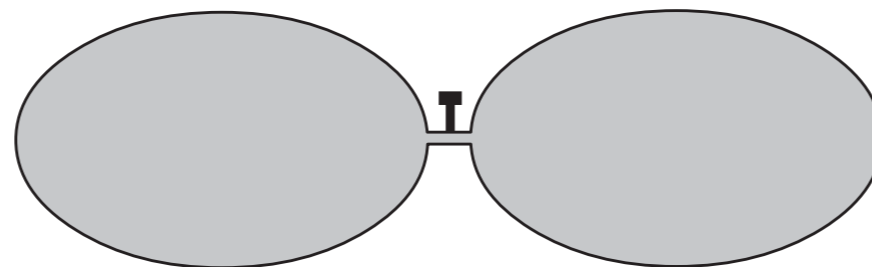
- É um estado termodinâmico
- É uma medida do estado de diferenciação, ou distribuição de energia de um sistema

Racionaliza, porque um soluto difunde de um meio mais concentrado para um menos concentrado

Porque o calor sempre flui do quente para o frio ...



(A)



(B)

Entropy

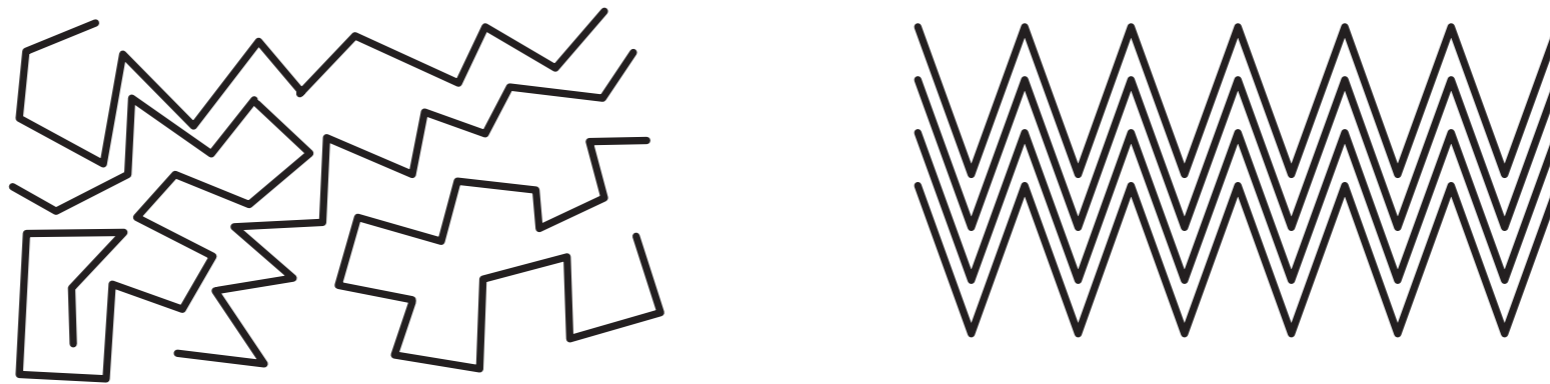


Fig. 3.3 Schematic diagram of a rubber band in the unstretched (equilibrium) state (left) and stretched state (right). In the unstretched state, the molecules are highly disordered. When the band is stretched, the molecules form a relatively orderly array. The entropy of the molecules is lower in the stretched state than in the unstretched state.

Entropy

$$\Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surroundings}} = \Delta S_{\text{universe}} > 0.$$

Table 3.1. | *Comparison of the “orderliness” of different types of energy*

Form of energy	Entropy per unit energy
Nuclear reactions	10^{-6}
Internal heat of stars	10^{-3}
Sunlight	1
Chemical reactions	1–10
Terrestrial waste heat	10–100

Note how the entropy of a given amount of energy increases as it is transformed from a nuclear reaction to the heat given off by biological organisms on the surface of Earth.

Sistemas Isotérmicos

Suponha que uma célula realize uma transformação reversível a pressão constante e libere um calor q para o ambiente em torno

$$\Delta S_{\text{vizinhanca}} = -\frac{Q}{T}$$

Como as temperaturas são praticamente as mesmas (célula e vizinhança)

$$\Delta T \approx 0$$

Variação da energia de Gibbs

O trabalho pV é praticamente desprezível e $Q = \Delta H$

$$\Delta S_{\text{system}} - \Delta H/T > 0,$$

Ou

$$\Delta H - T\Delta S_{\text{system}} < 0.$$

Estruturas Minimizadoras de Energia Livre

Energia Livre = Energia - Temperatura x Entropia

Onde Entropia é uma medição do número de formas distintas um sistema pode ser rearranjado

Entropia é uma medida da degenerescência microscópica de um estado macroscópico

$$S = k_B \ln W$$

$W \rightarrow$ Número de microestados compatíveis com um dado macroestado

Entropia

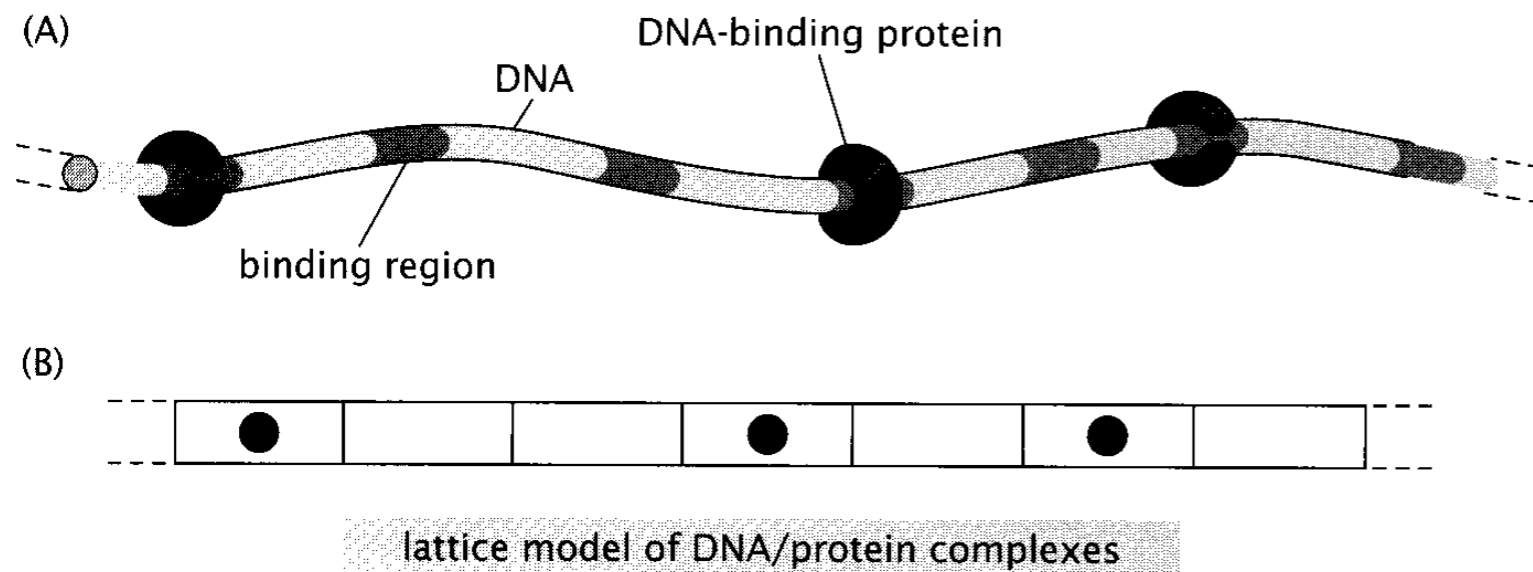


Figure 5.23 Possible arrangements of proteins on a DNA molecule. (A) The cartoon schematizes a DNA molecule on which there is a series of binding sites which are shaded dark gray. The DNA binding proteins can occupy any of these sites. (B) The lattice model represents a further idealization in which we imagine the DNA molecule as a series of boxes into which we can put the DNA-binding proteins.

$$S = k_B \ln W(N_p; N)$$

$N_p \rightarrow$ Número de proteínas de ligação

$N \rightarrow$ Número de sitios

Entropia

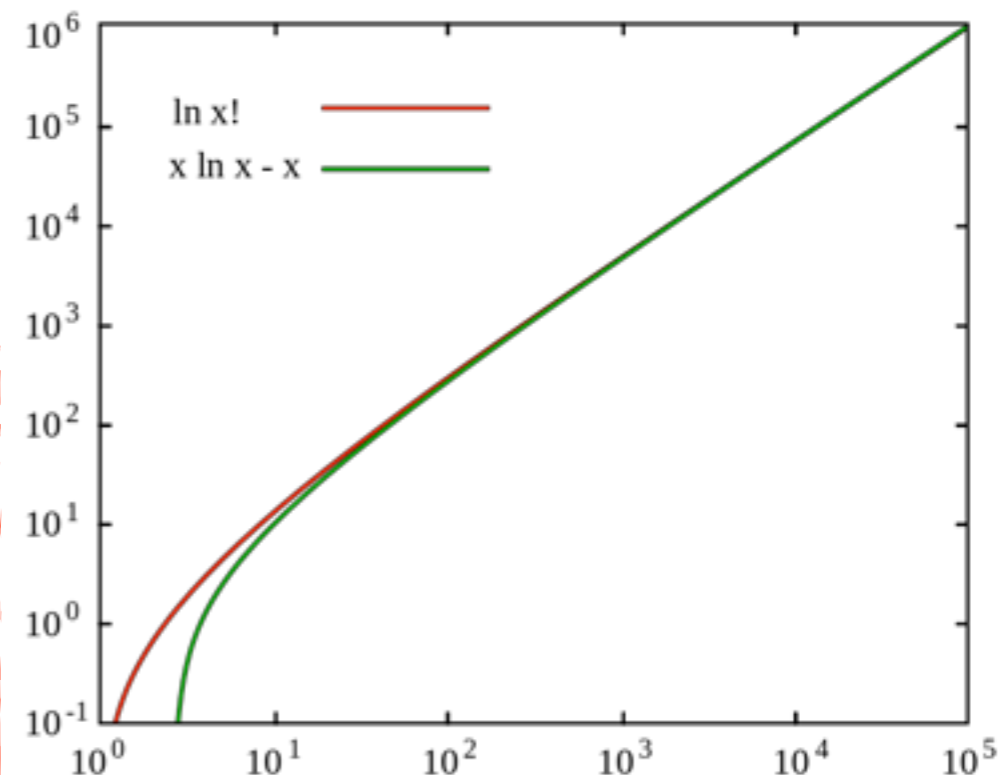
$$W(N_p; N) = \frac{N(N-1)(N-2)\dots(N-N_p+1)}{N_p(N_p-1)\dots 1}$$

$$W(N_p; N) = \frac{N!}{N_p!(N-N_p)!}$$

$$S = k_B \ln \frac{N!}{N_p!(N-N_p)!}$$

Aproximação de Stirling

$$\begin{aligned}\ln(n!) &= n \ln(n) - n + O(\ln(n)) \\ &\approx n \ln(n) - n \quad (\text{para } n \text{ grande})\end{aligned}$$



$$S = -k_B N [c \ln c + (1-c) \ln(1-c)], \quad \text{com } c = N_p/N$$