

GABARITO

Química Geral

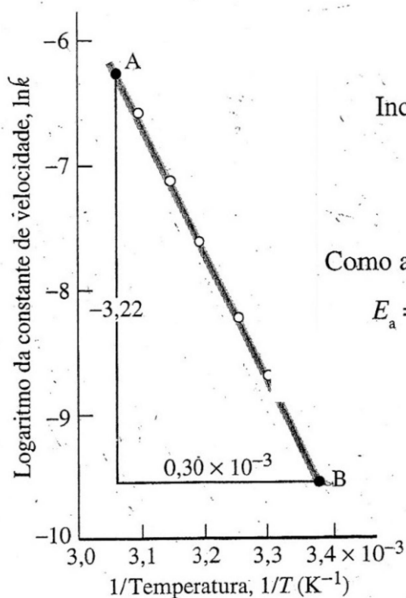
1-

ESTRATÉGIA As energias de ativação são determinadas colocando em gráfico $\ln k$ versus $1/T$, com T em kelvins, e medindo a inclinação da reta. Multiplique a inclinação por $-R$ para encontrar a energia de ativação. Use $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Um papel milimetrado ou um programa de ajuste de curvas são muito úteis para este tipo de cálculo, mas aqui fazemos isso à mão.

SOLUÇÃO A tabela que usamos para desenhar o gráfico é

Temperatura, °C	T, K	$1/T, \text{K}^{-1}$	$\ln k$
25	298	$3,35 \times 10^{-3}$	-9,34
30	303	$3,30 \times 10^{-3}$	-8,74
35	308	$3,25 \times 10^{-3}$	-8,18
40	313	$3,19 \times 10^{-3}$	-7,60
45	318	$3,14 \times 10^{-3}$	-7,07
50	323	$3,10 \times 10^{-3}$	-6,57

Os pontos estão colocados em gráfico na Figura 13.15. A inclinação pode ser calculada a partir de dois pontos, como os marcados A e B:



$$\begin{aligned} \text{Inclinação} &= \frac{(-9,60) - (-6,38)}{(3,39 \times 10^{-3}) - (3,07 \times 10^{-3})} \\ &= -\frac{3,22}{0,32 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}} = -1,01 \times 10^4 \text{ K} \end{aligned}$$

Como a inclinação é igual a $-E_a/R$, temos

$$E_a = -(8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (-1,01 \times 10^4 \text{ K}) = 84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

2) Quando a velocidade da reação $2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{NO}_2(g)$ foi estudada, descobriu-se que a velocidade de dobrava quando a concentração de O_2 dobrava, mas ela quadruplicava quando a concentração de NO dobrava. Qual dos seguintes mecanismos está de acordo com as observações? Explique seu raciocínio.

(a)

Etapa 1: $\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3$ e o inverso (rápidas, equilíbrio)

Etapa 2: $\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$ (lenta)

(b)

Etapa 1: $\text{NO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2$ (lenta)

Etapa 2: $\text{O}_2 + \text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ (rápida)

Etapa 3: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$ (rápida)

Resposta:

Lei de velocidade prevista pelo mecanismo (a):

A lei de velocidade pode ser escrita a partir da velocidade da etapa lenta:

$$v = k[\text{NO}][\text{NO}_3]$$

O intermediário NO_3 pode ter sua concentração escrita em termos do equilíbrio químico que envolve a primeira etapa

$$K = \frac{[\text{NO}_3]}{[\text{NO}][\text{O}_2]} \rightarrow [\text{NO}_3] = K[\text{NO}][\text{O}_2]$$

Desta forma, a lei de velocidade prevista é

$$v = kK[\text{NO}]^2[\text{O}_2] = k'[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

que está de acordo com a lei de velocidade observada.

Lei de velocidade prevista pelo mecanismo (b):

A lei de velocidade pode ser escrita a partir da velocidade da etapa lenta:

$$v = k[\text{NO}]^2$$

O mecanismo (b) não prevê uma lei de velocidade com as ordens de reação observadas.

Portanto, somente o mecanismo (a) está de acordo com as observações experimentais.

Questão QG-3. Calcule o pH e a porcentagem de desprotonação das moléculas de CH_3COOH em uma solução 0,080 mol/litro de ácido acético em água, sabendo que o K_a do ácido acético é $1,8 \times 10^{-5}$.

Resposta:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

	Espécies		
	CH_3COOH	H_3O^+	CH_3CO_2^-
<i>Etapa 1</i> Concentração inicial	0,080	0	0
<i>Etapa 2</i> Mudança de concentração	-x	+x	+x
<i>Etapa 3</i> Concentração de equilíbrio	0,080 - x	x	x

Etapa 4 Substitua as concentrações de equilíbrio em K_a .

$$K_a = 1,8 \times 10^{-5} = \frac{x \times x}{0,080 - x}$$

Suponha que $x \ll 0,080$.

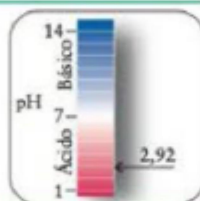
$$1,8 \times 10^{-5} \approx \frac{x^2}{0,080}$$

Resolva para x (que deve ser positivo).

$$x \approx \sqrt{0,080 \times (1,8 \times 10^{-5})} = 1,2 \times 10^{-3}$$

De $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$ e $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$;

$$\begin{aligned} \text{pH} &\approx -\log(1,2 \times 10^{-3}) \\ &= 2,92 \end{aligned}$$



Da porcentagem de desprotonação = $([\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HA}]_{\text{total}}) \times 100\%$
com $[\text{HA}]_{\text{total}} = 0,080$,

$$\begin{aligned} \text{Porcentagem de desprotonação} &= \frac{1,2 \times 10^{-3}}{0,080} \times 100\% \\ &= 1,5\% \end{aligned}$$



04 – (a) Quando comparamos dois átomos iguais* ligados, a maior ordem de ligação estará relacionada a um comprimento de ligação menor e maior energia de ligação. Uma vez que ordem de ligação e energia de ligação estão diretamente relacionadas, ao passo que ordem de ligação e comprimento de ligação estão inversamente relacionadas.

(*) Quando comparamos átomos diferentes participando da ligação, as relações não são tão simples.

(b) Be_2 tem ordem de ligação igual a zero e não é energeticamente favorável de ser isolado de átomos de Be, então não deve existir.

Be_2^+ tem ordem de ligação igual a 0,5, assim a energia é pouco menor que o observado para átomos de Be isolados. Então, este composto poderá ser isolado em condições experimentais especiais, mas deve ser pouco estável.

$\text{Be}_2, 4 e^-$



$$\text{BO} = 1/2(2-2) = 0$$

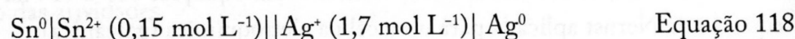
$\text{Be}_2^+, 3 e^-$



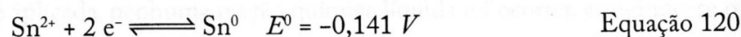
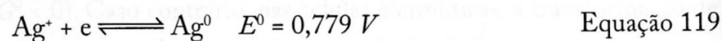
$$\text{BO} = 1/2(2-1) = 0.5$$

Química Analítica

Calcule o potencial da célula, E_{cel} , e a constante de equilíbrio, K_{eq} , para a seguinte célula galvânica,

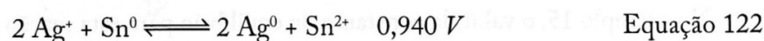
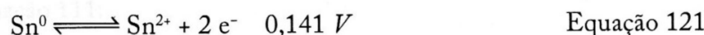
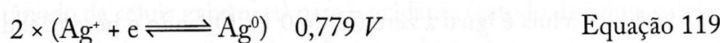


sabendo-se que:



Como a reação do estanho possui um potencial-padrão de eletrodo negativo, este eletrodo será o ânodo, ou seja, o Sn^0 irá se oxidar formando o Sn^{2+} , perdendo 2 elétrons. Ademais, como é mostrado na equação 118, o eletrodo $\text{Sn}^0 | \text{Sn}^{2+}$ está posicionado do lado esquerdo da pilha galvânica, corroborando esta informação/conclusão.

Inicialmente, devemos calcular o valor de $E_{cel}^0 = \Delta E_{cel}^0$ como segue:



Calculando-se o valor de Q para a reação global, tem-se:

$$Q = \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} \quad \text{ou} \quad Q = \frac{(0,15)}{(1,7)^2} = 0,0519 \quad \text{Equação 123}$$

Substituindo-se o valor de Q na equação

$$E_{cel} = 0,94 - \frac{0,0592}{2} \log 0,0519 = 0,98 \text{ V} \quad \text{Equação 124}$$

No equilíbrio, $E_{cel} = 0$ e $Q = K_{eq}$. Substituindo-se estes valores na equação 124, tem-se:

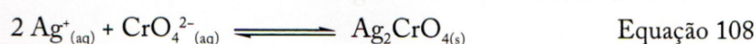
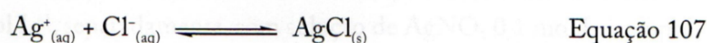
$$0 = 0,94 - \frac{0,0592}{2} \log K_{eq} \quad \text{Equação 125}$$

ou

$$K_{eq} = 10^{\frac{2 \times 0,94}{0,0592}} = 5,71 \times 10^{31} \quad \text{Equação 126}$$

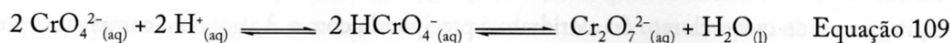
7.1 MÉTODO DE MOHR

No método de Mohr, uma solução da amostra contendo íons Cl^- é titulada com solução de nitrato de prata (AgNO_3) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (concentração mais comum empregada) na presença de algumas gotas da solução do indicador cromato de potássio (K_2CrO_4) $0,005 \text{ mol L}^{-1}$, de cor amarela. À medida que se adiciona nitrato de prata na solução, o cloreto de prata vai precipitando, como mostrado na equação 107. O ponto final da titulação é identificado por uma mudança de coloração da solução, resultado da reação entre os íons cromato com os íons prata (equação 108), formando um precipitado de cromato de prata (Ag_2CrO_4) de cor vermelho-alaranjada cuja solubilidade é ligeiramente maior que a do AgCl . A solubilidade do AgCl é igual a $1,34 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e a do Ag_2CrO_4 é igual a $6,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

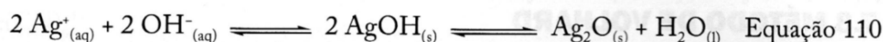


Existem algumas condições experimentais a serem consideradas no método de Mohr, a saber: o pH da solução e a concentração do indicador. A titulação deve ser conduzida em meio neutro ou levemente básico, em pH entre 7,0 e 9,5. Em soluções ácidas, o cromato reage com os íons hidrogênio

formando o hidrogenocromato, (HCrO_4^-) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) (equação 109), ocasionando a diminuição da concentração do CrO_4^{2-} e, conseqüentemente, o indicador deixa de funcionar ou há um erro considerável na determinação do ponto final da titulação (volume de equivalência):



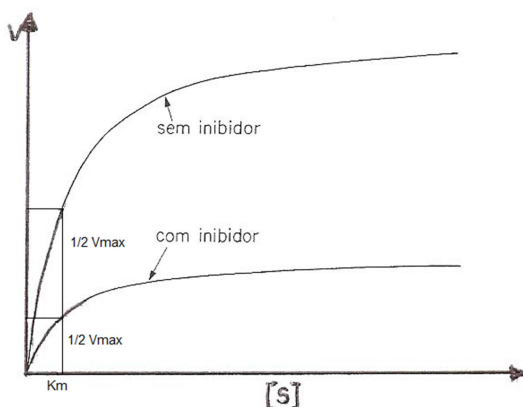
Por outro lado, em um pH superior a 9,5 ocorrerá a precipitação do hidróxido de prata ($K_s = 2,3 \times 10^{-8}$), que posteriormente se decompõe em Ag_2O e água (equação 110):



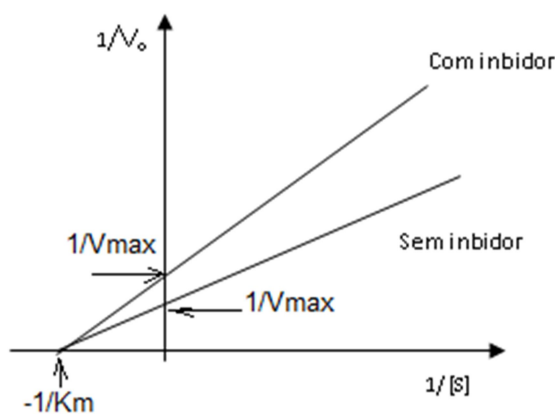
No que diz respeito à concentração do indicador, recomenda-se empregar uma solução de K_2CrO_4 de menor concentração que a concentração de Cl^- na amostra, uma vez que, em elevada concentração, a solução apresenta uma cor vermelha intensa, tornando difícil observar o início da precipitação do cromato de prata. Quando o pH da amostra está acima de 9,5, adiciona-se solução de ácido acético; abaixo de pH 7, o pH da amostra é ajustado com solução de hidrogenocarbonato de sódio.

Bioquímica

7- No gráfico pode-se notar que houve uma diminuição na velocidade máxima da reação enzimática e que não houve uma alteração na constante de Michaelis-Menten (K_m) na presença de inibidor. No gráfico, essa resposta pode ser indicada pela diminuição da atividade máxima da enzima nas concentrações de saturação de S. Outra indicação é a projeção no eixo x ($[S]$) da metade da velocidade máxima do eixo y (v), que no eixo x é a constante de Michaelis-Menten (K_m). Esse tipo de comportamento experimental é de uma inibição não competitiva, em que a ligação do inibidor não afeta a ligação do S, ou seja, o inibidor não compete pelo substrato pelo sítio ativo, e, ainda esse inibidor pode ligar-se tanto em E como no complexo ES.



- a) Faça a representação gráfica do duplo recíproco que confirme sua resposta, mostrando, nesse gráfico, a constante que indica afinidade pelo substrato e a velocidade máxima.



8- A mioglobina apresenta estrutura terciária. O esqueleto da molécula de mioglobina é composto por oito segmentos relativamente retilíneos em α -hélice, cada um deles interrompido por uma curvatura. O trecho mais longo em α -hélice tem 23 resíduos de aminoácidos e o mais curto apenas 7, todos eles são orientados à direita. Mais de 70% dos aminoácidos na molécula de mioglobina estão nessas regiões em α -hélice. A maioria dos grupos R hidrofóbicos estão escondidos da água e encontram-se no interior da molécula de mioglobina. Os grupos R polares estão na superfície desta molécula. No interior da molécula só tem espaço para apenas quatro moléculas de água. O grupo heme plano repousa em uma fenda, ou bolsa, existente na molécula da mioglobina. O átomo de ferro no centro do grupo heme tem duas posições de ligação perpendiculares ao plano heme.

Físico-Química

$$\begin{aligned}
 \mathbf{9- (a)} \quad \Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{SiH}_3\text{OH}, g) - \Delta_f H^\circ(\text{SiH}_4, g) - \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ(\text{O}_2, g) \\
 &= (-282 - (+34,3)) \text{ kJ mol}^{-1} \\
 \Delta_r H^\circ &= -316,3 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{(b)} \quad \Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{SiH}_2\text{O}, g) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) - \Delta_f H^\circ(\text{SiH}_4, g) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_2, g) \\
 &= (-285,83 - 98,3 - 34,3) \text{ kJ mol}^{-1} \\
 \Delta_r H^\circ &= -418,43 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{(c)} \quad \Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{SiH}_2\text{O}, g) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2, g) - \Delta_f H^\circ(\text{SiH}_3\text{OH}, g) \\
 &= (-98,3 - (-282)) \text{ kJ mol}^{-1} \\
 \Delta_r H^\circ &= 183,7 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \mathbf{10- 10- (a)} \quad \Delta_r G^\circ &= -\Delta_f G^\circ = -(\Delta_f H^\circ - T\Delta_f S^\circ) \\
 &= -\{-74,85 \text{ kJ mol}^{-1} - (298 \text{ K}) \times (-80,67 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})\} \\
 &= +50,81 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 K &= e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} \\
 &= \exp[-(50,81 \text{ kJ mol}^{-1}) / (8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K})] \\
 &= 1,24 \times 10^{-9}
 \end{aligned}$$

(b)

	CH ₄ (g)	H ₂ (g)
Quantidade	$(1 - \alpha)n$	$2\alpha n$
Fração molar	$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$	$\frac{2\alpha}{1 + \alpha}$
Pressão parcial	$\left(\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}\right)p$	$\left(\frac{2\alpha}{1 + \alpha}\right)p$

$$K = \prod_j a_j^{v_j} = \frac{\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ}\right)^2}{\frac{p_{\text{CH}_4}}{p^\circ}} = \frac{\left(\frac{\left(\frac{2\alpha}{1 + \alpha}\right)p}{p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}\right)p/p^\circ} = \frac{4\alpha^2 p}{p^\circ} \approx 4\alpha^2 p/p^\circ$$

Isto porque $K \ll 1$.

$$\alpha = \left(\frac{K}{4p/p^\circ} \right)^{\frac{1}{2}}$$

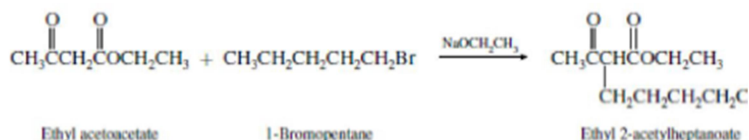
$$= \left(\frac{1,24 \times 10^{-9}}{4 \times (0,010)} \right)^{\frac{1}{2}} = 1,8 \times 10^{-4}$$

(c) O princípio de Le Chatelier provê as duas respostas. Com o aumento da pressão, α diminui, já que um estado com menor quantidade de gases é mais favorecido em pressões maiores. Com o aumento da temperatura, o equilíbrio no sentido endotérmico é favorecido, portanto α aumenta. A dependência com a temperatura também pode ser racionalizada em termos dos valores de variação de entalpia e entropia de reação e nas implicações resultantes para o valor da constante de equilíbrio.

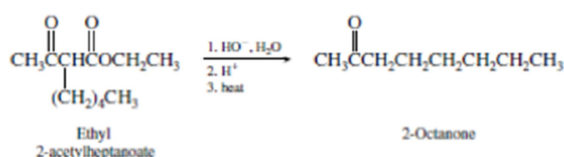
Química Orgânica

11

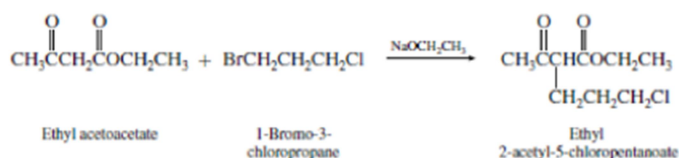
(a) 1-Bromopentano e etóxido de sódio:



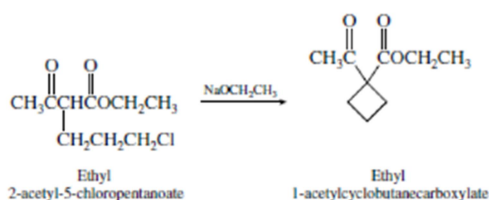
(b) Saponificação e descarboxilação do produto formado no item "a":



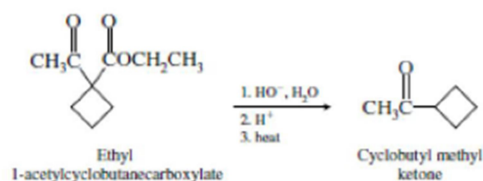
(c) 1-Bromo-3-cloropropano e um equivalente de etóxido de sódio:



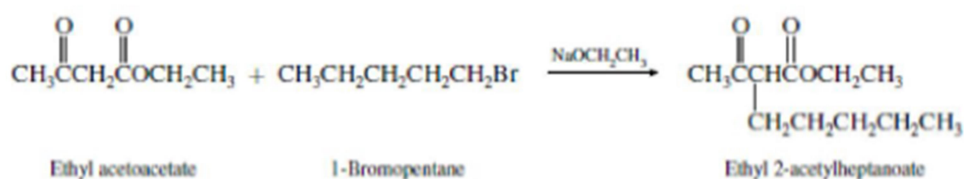
(d) Produto formado no item "c" tratado com um segundo equivalente de etóxido de sódio:



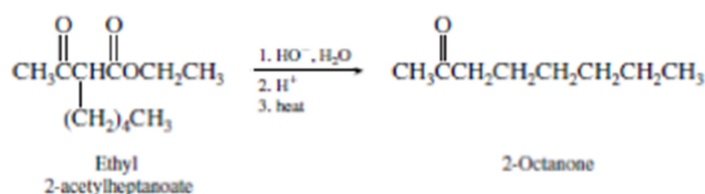
(e) Saponificação e descarboxilação do produto formado no item "d":



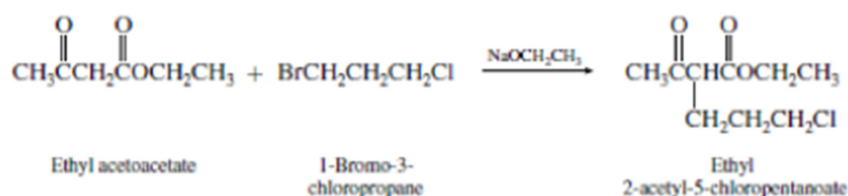
(a) 1-Bromopentano e etóxido de sódio:



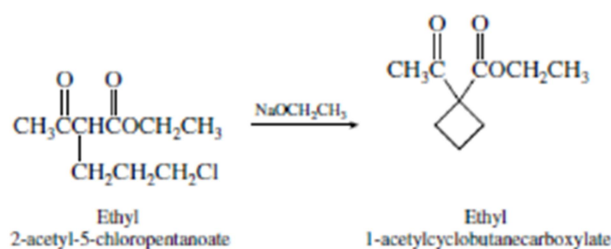
(b) Saponificação e descarboxilação do produto formado no item "a":



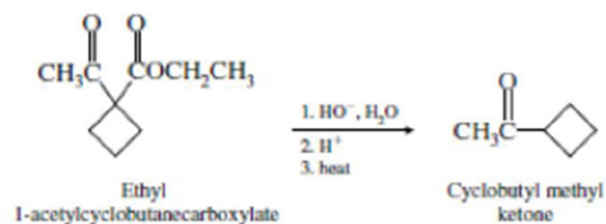
(c) 1-Bromo-3-cloropropano e um equivalente de etóxido de sódio:



(d) Produto formado no item "c" tratado com um segundo equivalente de etóxido de sódio:

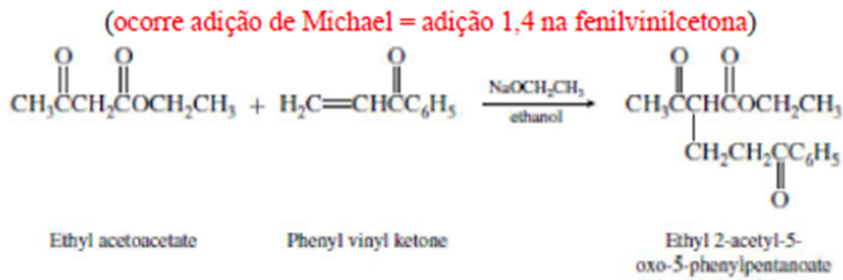


(e) Saponificação e descarboxilação do produto formado no item "d":

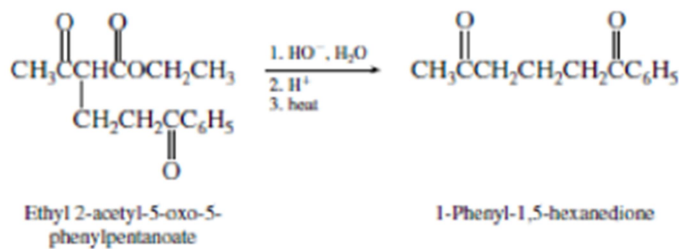


Questão QO-12 (continuação)

(f) Fenilvinilcetona e etóxido de sódio:



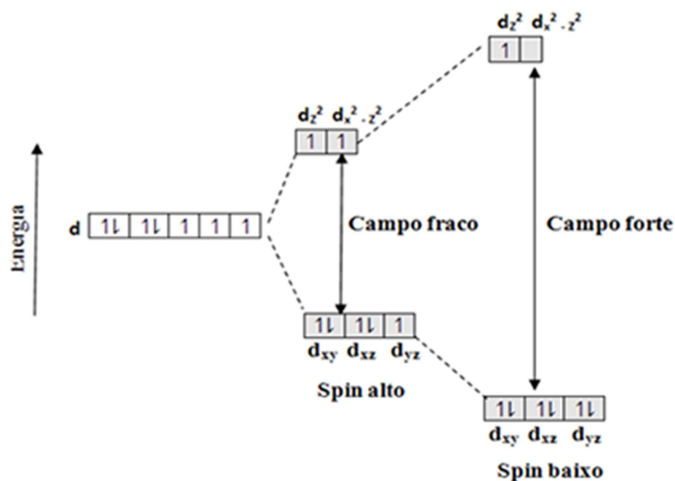
(g) Saponificação e descarboxilação do produto formado no item “f”:



Química Inorgânica

13- Dependendo do ambiente que cerca o íon de transição (espécies químicas ligadas e a simetria de coordenação) criam-se campos eletrostáticos diferentes, que afetam os orbitais d de forma diferentes. Uma vez que a aproximação dos ligantes causará repulsão eletrônica desigual sobre os orbitais d. Por exemplo, em simetria octaédrica, os ligantes que se aproximam sobre os eixos X, Y e Z deverão causar maior perturbação nos orbitais d sobre esses eixos, os orbitais d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$. Quebra-se então a degenerescência dos orbitais d, e as transições eletrônicas ocorreram com energias diferenciadas e, portanto, os compostos resultantes apresentarão cores particulares quando essas transições eletrônicas possuem energia compatível a faixa espectral do visível.

E diferentes ligantes podem criar perturbações em níveis diferentes para uma mesma simetria. Sendo assim, mesmo o sal de metal de transição apresentando simetria de coordenação octaédrica, a inserção deste metal numa matriz vítrea em ambiente octaédrico não garante a mesma energia para as transições eletrônicas.



14- (a) Complexo de campo fraco $[\text{CoF}_6]^{3-}$ apresenta transições a partir do estado fundamental ${}^5T_{2g}$, sendo assim a transições permitida por Spin será ${}^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$. Já o complexo forte $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3+}$ apresenta transições a partir do estado fundamental ${}^1A_{1g}$, sendo assim a transições permitidas por Spin serão ${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$, ${}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$, ${}^1E_g \leftarrow {}^1A_{1g}$, ${}^1A_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ e ${}^1A_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$.

(b) Este composto apresentará 2 elétrons desemparelhados para todos os valores de Δ_0 , independente da natureza dos ligantes (campo forte ou campo fraco).

Biotecnologia

15- A técnica de PCR, denominada Reação em Cadeia da Polimerase, se baseia na amplificação de um fragmento de DNA através do emprego de um termociclador. Para isso cada reação deve consistir de DNA, primers (oligonucleotídeos iniciadores), dNTPs, MgCl_2 , DNA polimerase, tampão apropriado, todos em concentrações adequadas.

Os ciclos de reação consistem de 3 etapas:

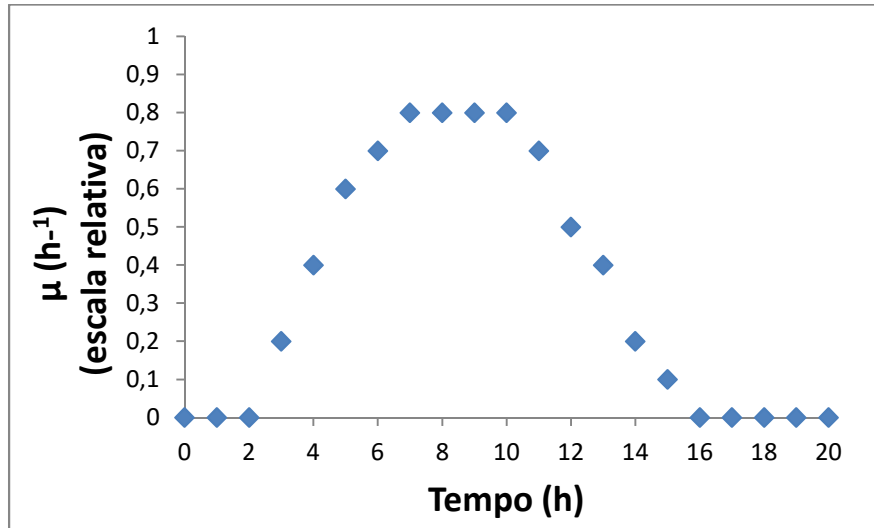
- Desnaturação: As amostras são incubadas em temperaturas de aproximadamente 94°C , por aproximadamente 1 minuto. Nesta etapa ocorre a separação das fitas de DNA.
- Anelamento: Incubação em temperaturas entre 50 e 65°C (dependendo da T_{melting} do par de primers). Nesta etapa ocorre o anelamento dos primers nas regiões complementares nas fitas de DNA.
- Extensão: Incubação em temperatura de 72°C , em que a DNA polimerase atua extendendo a fita de DNA pela adição das bases nitrogenadas complementares.

Desta forma, completa-se o primeiro ciclo da reação. Estes ciclos se repetem por 30 vezes, de tal forma a obter cerca de 1 bilhão de cópias do fragmento de DNA amplificado nos final da reação.

b) Que tipo de DNA polimerase é normalmente utilizada?

Deve ser utilizada uma Taq DNA polimerase ou qualquer DNA polimerase que seja resistente à elevada temperatura.

2) O gráfico abaixo representa as velocidades específicas de crescimento (μ) de um microrganismo em função do tempo de cultivo em um sistema de batelada. Identifique neste gráfico as diferentes fases de crescimento do microrganismo, justificando a sua resposta para cada fase.



0-2 h velocidade zero= lag fase (velocidade nula e constante)

2-6 h aceleração

6-11 h- fase logarítmica (velocidade máxima e constante)

11-16 h - desaceleração

16 -20 h – fase estacionária (velocidade nula e constante)