

**Gabarito Química Analítica**  
Questões relativas a seleção do mestrado do PPGQB 2016.2

*Observações*

- 1. outras estratégias de resolução diferentes das apresentadas neste gabarito poderão ser consideradas desde que não apresentem erros conceituais;*
- 2. aproximações matemáticas e outras formas de expressar as unidades químicas serão consideradas desde que não comprometam o desenvolvimento e o que foi solicitado nas questões.*

**QA1**

A ordem de solubilidade é determinada pelo cálculo da solubilidade ( $S$ , mol/L), levando-se em consideração os valores do  $K_{ps}$  e a estequiometria do compostos iônico. Assim, a ordem crescente de solubilidade é:  $\text{Bi}_2\text{S}_{3(s)} < \text{HgS}_{(s)} < \text{AgI}_{(s)} < \text{AgCl}_{(s)}$ . (valor 1,0)

**QA2**

a) Inicialmente, calcula-se a quantidade de matéria de NaOH consumidos na titulação do ácido acético e, posteriormente a concentração do ácido levando-se em consideração o volume e a estequiometria da reação. A concentração do ácido determinada é de 0,10 mol/L. (valor 0,4)

b) Como o ácido acético é um ácido fraco é necessário utilizar a constante de equilíbrio ( $K_a$ ) no cálculo da quantidade de  $\text{H}_3\text{O}^+$  presente na solução e, conseqüentemente seu pH. O pH antes da adição de base é 2,87. (valor 0,3)

c) Devido a adição de 10 mL da base, ocorre a formação de um sal derivado de um ácido fraco, e portanto um sistema tampão. O pH é calculado levando-se em consideração a concentração da base conjugada e do ácido. A concentração do ácido é a inicial menos aquela que reagiu com a base. Portanto o pH após a adição de 10 mL de base é 4,92.

**QA3**

a)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4(aq)} + 2\text{KOH}_{(aq)} \rightarrow 2\text{NH}_{3(g)} + \text{K}_2\text{SO}_{4(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}$  (valor 0,15)

$\text{NH}_{3(g)} + \text{HCl}_{(aq)} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}_{(aq)}$  (valor 0,10)

$\text{HCl}_{(aq)} + \text{NaOH}_{(aq)} \rightarrow \text{NaCl}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}$  (valor 0,10)

b) Inicialmente calculou-se a quantidade de matéria total relativa ao ácido clorídrico ( $n_T$ ), obtendo-se  $n_T = 5,0$  mmol. Em seguida, foi calculada a quantidade de matéria remanescente do ácido (em excesso) que não reagiu com amônia ( $n_R$ ), sendo  $n_R = 1,34$  mmol. Pela diferença, entre  $n_T$  e  $n_R$  chega-se a quantidade de matéria de amônia destilada que reagiu com o ácido ( $n_{\text{NH}_3}$ ). Logo,  $n_{\text{NH}_3} = n_T - n_R$ , que é igual a 3,66 mmol. Como a estequiometria entre  $\text{NH}_{3(g)}$  e  $\text{HCl}_{(aq)}$  é 1:1, então tem-se que este valor corresponde a quantidade de amônia gerada a partir da reação do sulfato de amônio com hidróxido de potássio. Pela relação estequiométrica 1 mol  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  está para 2 mols de  $\text{NH}_{3(g)}$  pôde-se calcular a quantidade de matéria do sal, sendo igual a 1,83 mmol. Assim, empregando-se a massa molar do sulfato de amônio (132 g/mol) e a quantidade de matéria correspondente chegou-se a uma massa de 241,6 mg. Por fim, a pureza do sal (percentual em massa) tendo como referência a massa total de 475 mg é 50,86% (m/m). (valor 0,65)

**QA4**

De acordo com o balanço de massa do sistema e aplicando-se a equação de Henderson-Hasselbach a condição descrita chega-se a um sistema de duas equações:  $[\text{Ac}^-] + [\text{HAc}] = 0,12$  mol/L (balanço de massa)

e  $[\text{Ac}^-] = 0,4467[\text{HAc}]$  (aplicação da equação de Henderson-Hasselbach). Resolvendo o sistema tem-se que na condição desejada  $[\text{Ac}^-] = 37$  mmol/L e  $[\text{HAc}] = 83$  mmol/L. A massa de acetato de sódio foi calculada a partir da equação  $m_{\text{NaAc}} = C_{\text{NaAc}} \times V_{\text{total}} \times \text{MM}$ , sendo igual a 0,7585 g. Considerando a diluição do meio e a concentração inicial da solução de ácido acético, o volume de HAc a ser utilizado é 59,28 mL. Por diferença do volume total (250 mL) o volume de água a ser adicionado é 190,72 mL. (valor 1,0)

**QA5**

a) Inicialmente calculou-se a quantidade de matéria de EDTA no meio ( $n_{\text{EDTA}}$ ) a qual foi igual a 48,75  $\mu\text{mol}$ . Como a relação estequiométrica entre EDTA e Ca(II) é 1:1, logo  $n_{\text{EDTA}} = n_{\text{Ca(II)}}$ . Assim, a massa de cálcio foi calculada a partir de  $m_{\text{Ca(II)}} = n_{\text{Ca(II)}} \times \text{MM}$  sendo igual a  $1,95 \times 10^{-3}$  g (1,95 mg) em 10 mL de

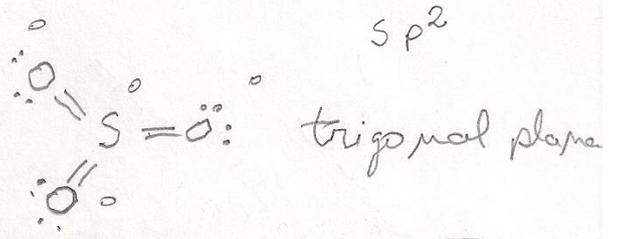
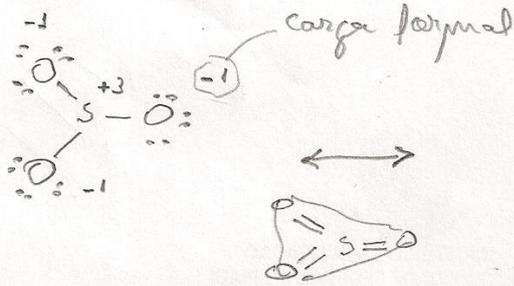
amostra, levando a uma concentração de cálcio final de 19,5 mg / 100 mL de soro. Desta forma, o paciente NÃO estaria em uma condição normal quanto a concentração de cálcio no plasma. (valor 0,6)

b) O EDTA é um ligante derivado de ácido franco, logo a sua capacidade de complexar íons metálicos é dependente do pH do meio. Com aumento do pH seus grupos ácidos carboxílicos e amino são desprotonados, atuando de forma mais efetiva como bases de Lewis e aumenta a fração ( $\alpha Y^{4-}$ ) no meio. Assim, em pH = 13 a complexação entre Ca(II) é mais favorecida que em pH 5. (valor 0,4)

Q101.

a) S:  $1 \times 6e$

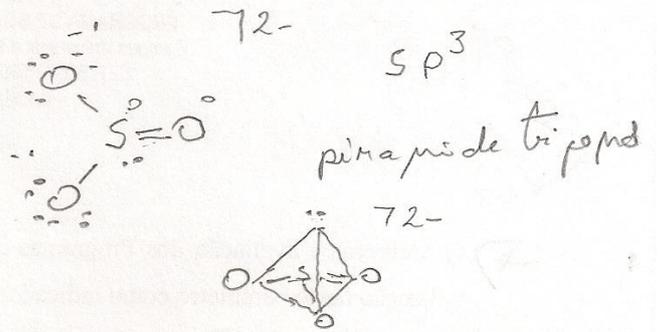
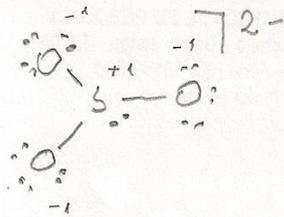
O:  $2 \times 6e$   
24e



b) S:  $1 \times 6e$

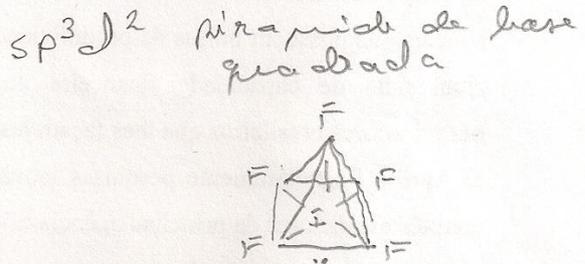
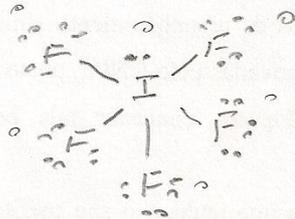
O:  $3 \times 6e$

carga:  $2e$   
26e



c) I:  $1 \times 7e$

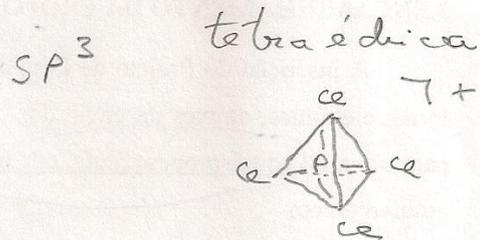
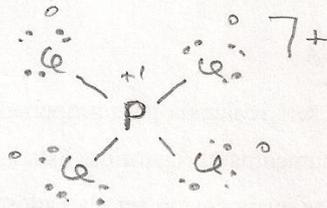
F:  $5 \times 7e$   
42e



d) P:  $1 \times 5e$

O:  $4 \times 7e$

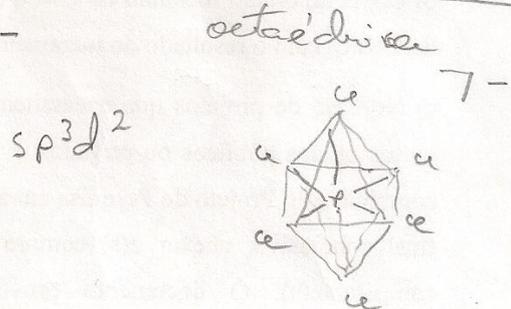
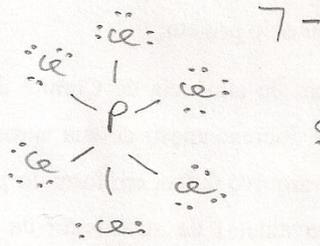
carga:  $-1e$   
32e

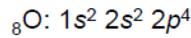
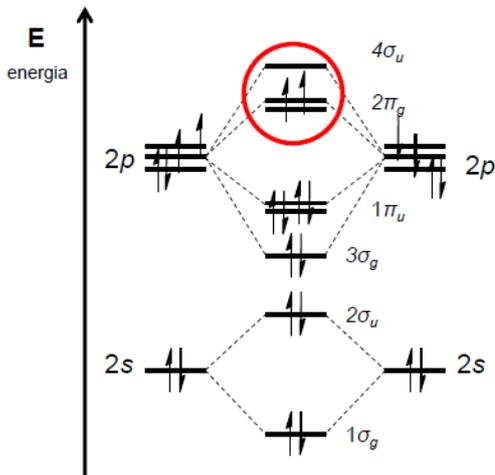


e) P:  $1 \times 5e$

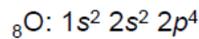
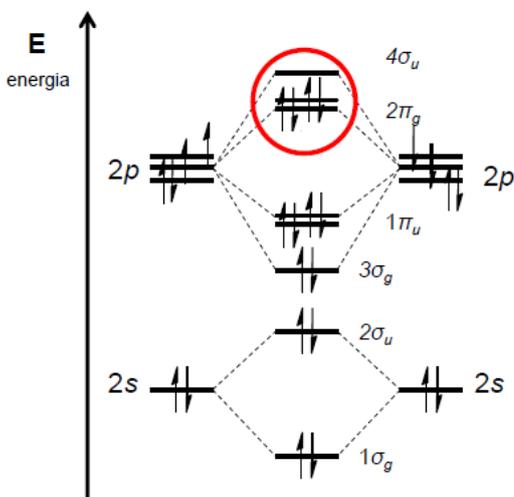
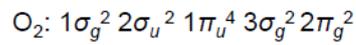
O:  $6 \times 7e$

carga:  $+1e$   
48e

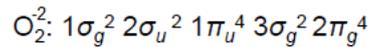




(12 e<sup>-</sup> de valência)



(12 e<sup>-</sup> de valência) + 2e<sup>-</sup> devido à carga



a) Ordem de ligação (O.L.)

$$\text{O.L.} = \frac{1}{2} (n - n^*)$$

onde n são os elétrons ligantes e n\* são os elétrons antiligantes.

Logo,  $\text{O.L.} (\text{O}_2) = (8-4)/2 = 4/2 = 2$  e  $\text{O.L.} (\text{O}_2^{2-}) = (8-6)/2 = 2/2 = 1$

- b)
- As entalpias de ligação aumentam quando a ordem de ligação aumenta;
  - Os comprimentos de ligação diminuem quando a ordem de ligação aumenta; Quanto maior a ordem de ligação mais fortemente os elementos estão unidos.
  - A entalpia da ligação aumenta quando o comprimento da ligação diminui.
  - Se  $\text{O.L.} (\text{O}_2) > \text{O.L.} (\text{O}_2^{2-})$ , então Força de ligação ( $\text{O}_2$ ) > Força de ligação ( $\text{O}_2^{2-}$ ) e Comprimento de ligação ( $\text{O}_2$ ) < Comprimento de Ligação ( $\text{O}_2^{2-}$ )

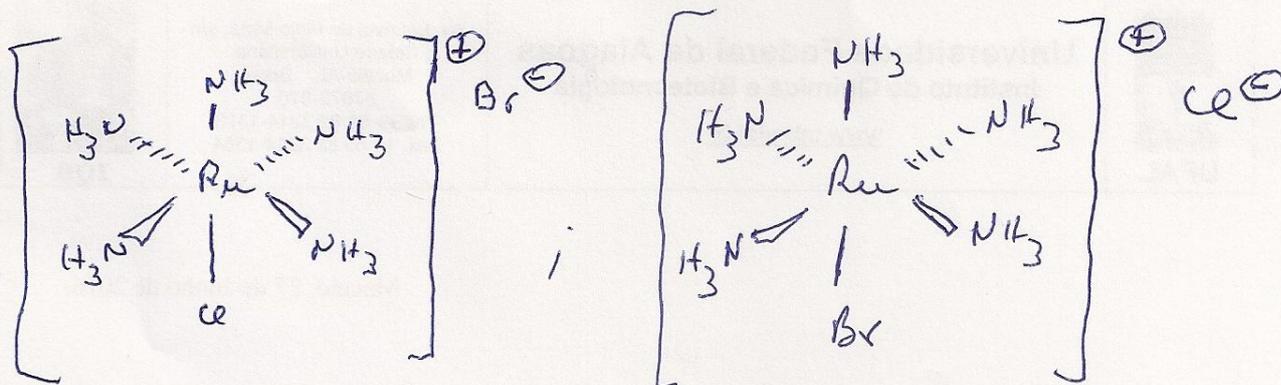
QI 03

- Estes elementos apresentam baixa energia de ionização e a ligação entre eles é de natureza metálica.
- Ligação Metálica
- A diferença deve-se a diferença de elétrons que participam da ligação metálica (mar de elétrons). Neste caso, em geral, quanto maior a quantidade de elétrons envolvidos na ligação, mais forte é a ligação. A quantidade de elétrons envolvidos na ligação segue a seguinte ordem:  $K < Mg < Co$  que é diretamente proporcional ao ponto de fusão dos elementos. Quanto mais forte for a ligação metálica, em geral, temos um maior ponto de fusão, devido a maior energia para romper as ligações metálicas necessário num processo de fusão (sólido para líquido).

QI 04

O centro metálico de compostos de Cu(I) apresenta configuração eletrônica  $3d^{10}$ , isto é, subnível d totalmente preenchido, o que impossibilita a geração de transições d-d, resultando, geralmente, em compostos incolores. Já o Cu(II) apresenta orbitais d semipreenchidos, possibilitando transições d-d, o que leva geralmente a formação de compostos coloridos.

QI 05.



FQ1. Através de cálculos, o candidato deve chegar as seguintes Respostas:

- a)  $w = 0$
- b)  $w = -2,2 \text{ kJ}$  (ou  $w = -2217 \text{ J}$ )

FQ2. Através de cálculos, o candidato deve chegar as seguintes Respostas:

- a)  $\Delta U = 0$ ,  $w = -1,57 \text{ kJ}$ ,  $Q = 1,57 \text{ kJ}$
- b)  $\Delta U = 0$ ,  $w = -1,13 \text{ kJ}$ ,  $Q = 1,13 \text{ kJ}$
- c)  $\Delta U = 0$ ,  $w = 0$ ,  $Q = 0$

d) O trabalho realizado em processos reversíveis é maior que o trabalho realizado à pressão constante, uma vez que o cálculo do trabalho considera a área sob a curva num gráfico P vs. V e a área é maior quando se considera um processo reversível.

FQ3. Através de cálculos, o candidato deve chegar as seguintes Respostas:

- $\Delta H \text{ total} = 0$
- $\Delta S \text{ total} = 94,3 \text{ J K}^{-1}$  (-1 em sobrescrito)
- O processo é espontâneo

FQ4. Através de cálculos, o candidato deve chegar as seguintes Respostas:

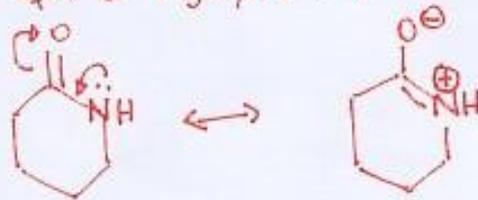
- tempo de meia vida = 25100 s
- a)  $P = 499 \text{ Torr}$
- b)  $P = 424 \text{ Torr}$

FQ5. Através de cálculos, o candidato deve chegar a seguinte Resposta:

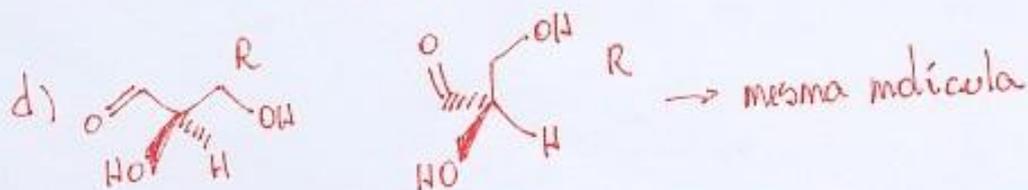
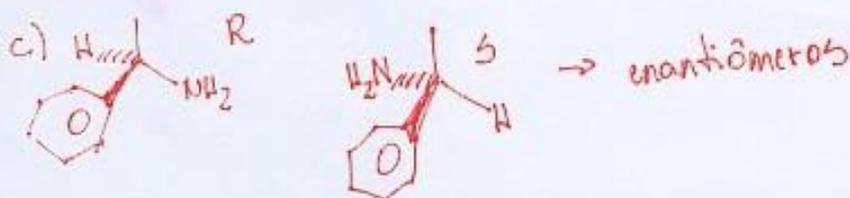
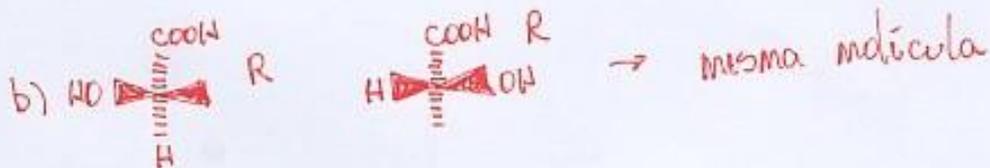
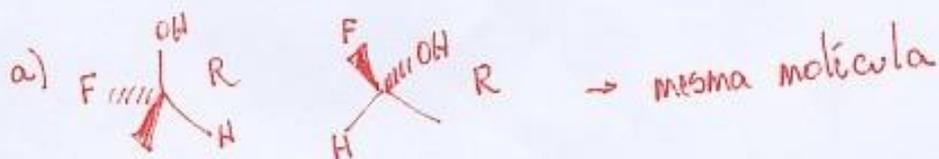
- m de Ag = 10,85 g

## Gabarito

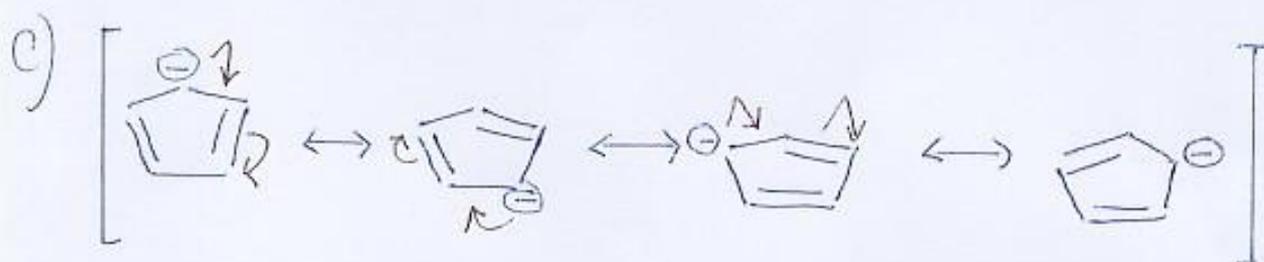
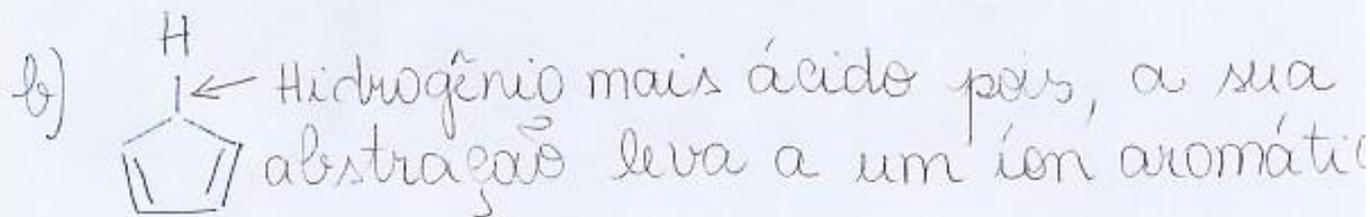
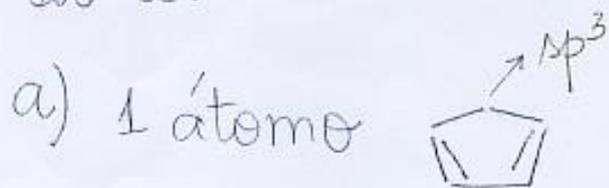
Q001: Resposta → Devido as estruturas de ressonância para a piperidin-2-ona, a ligação tem um pouco de caráter de dupla ligação, sendo então mais curta que a ligação típica C-N da piperidina.



Q002: Resposta → Para cada par de moléculas, se os carbonos assimétricos possuem a mesma configuração, elas são iguais. Se os carbonos assimétricos possuem configuração inversa, elas são enantiômeros.

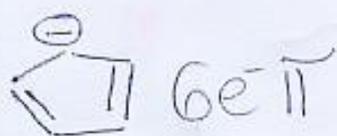


Q0 03.



d) Nenhum

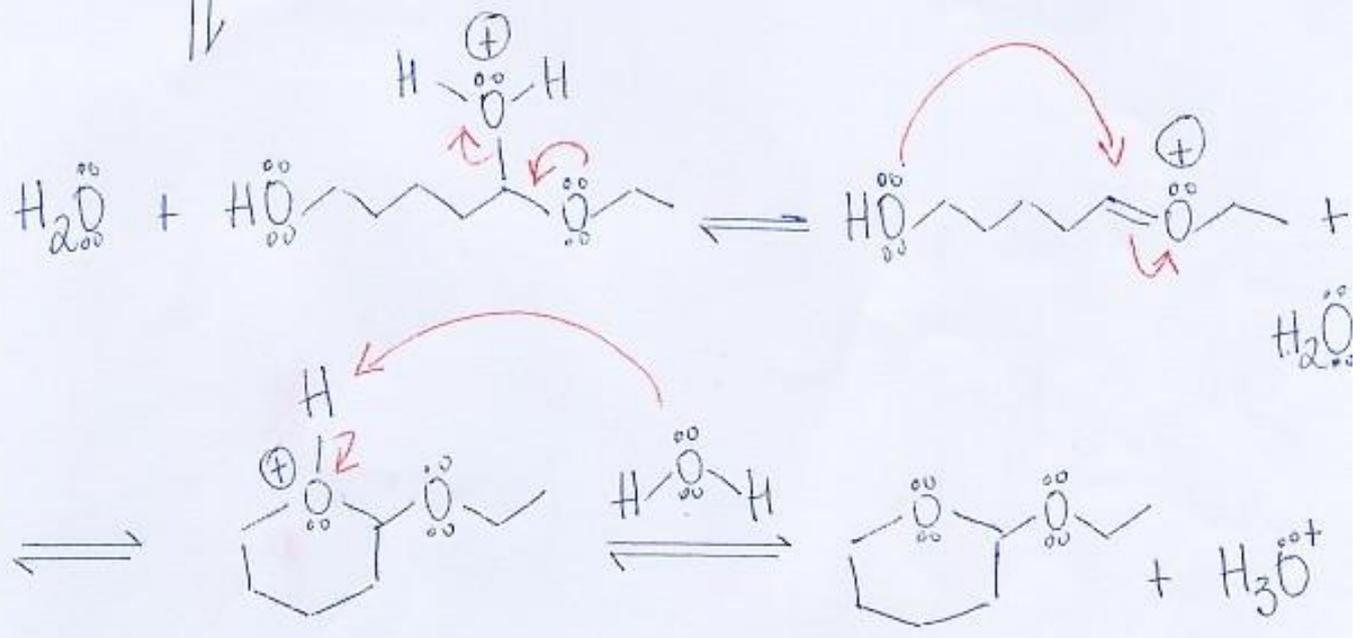
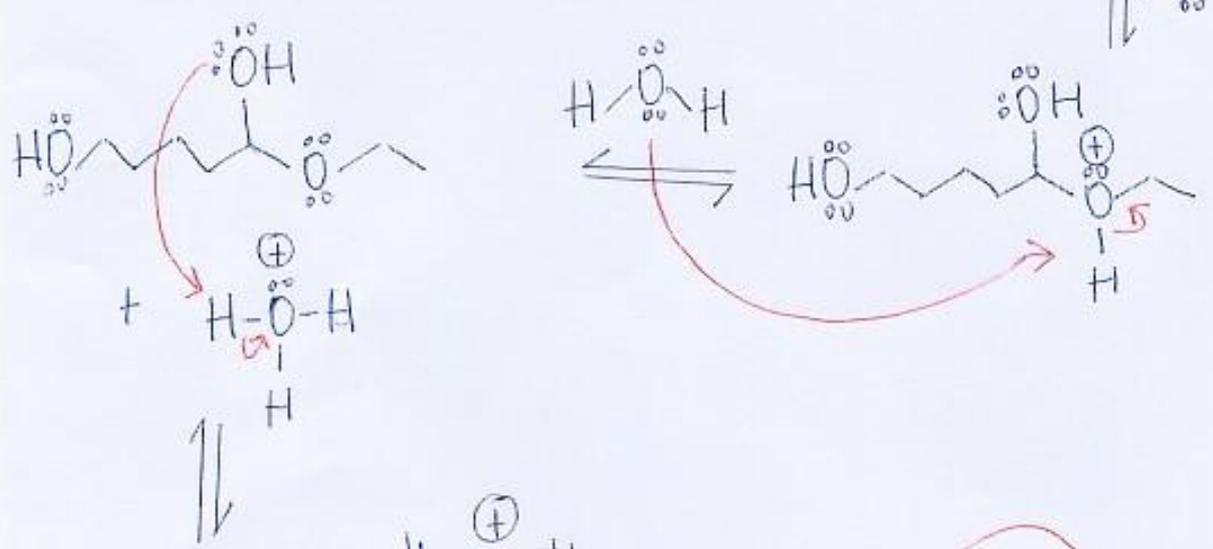
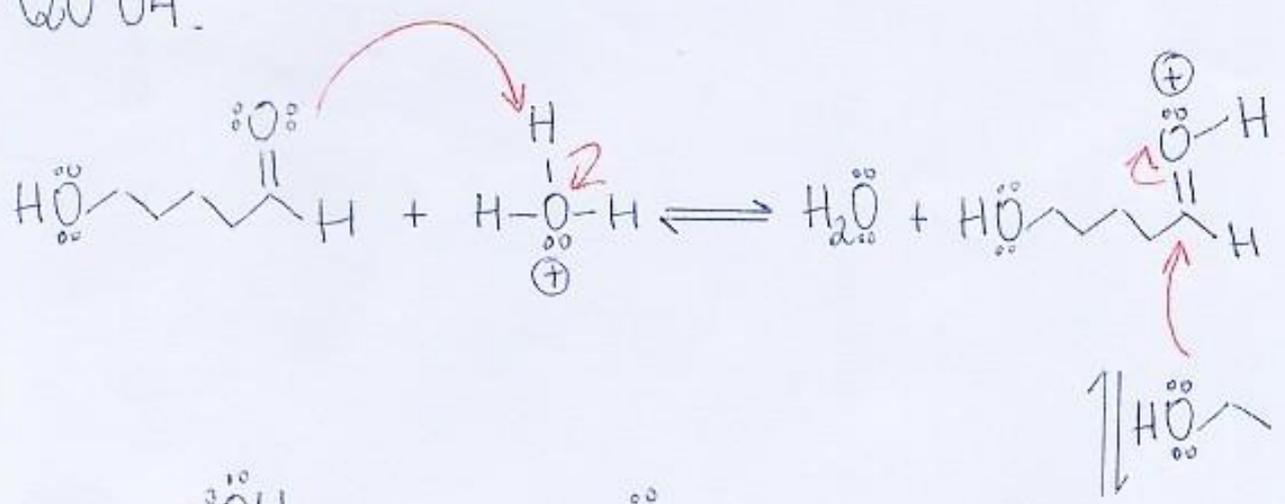
e) É um íon aromático, obedece a regra de Hückel  $4n + 2$  elétrons  $\pi$



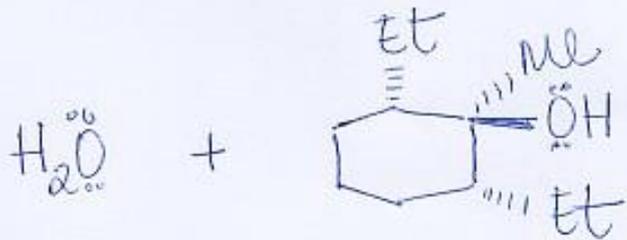
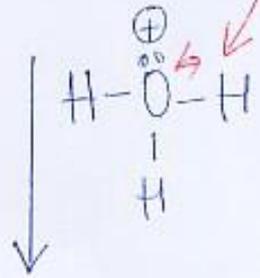
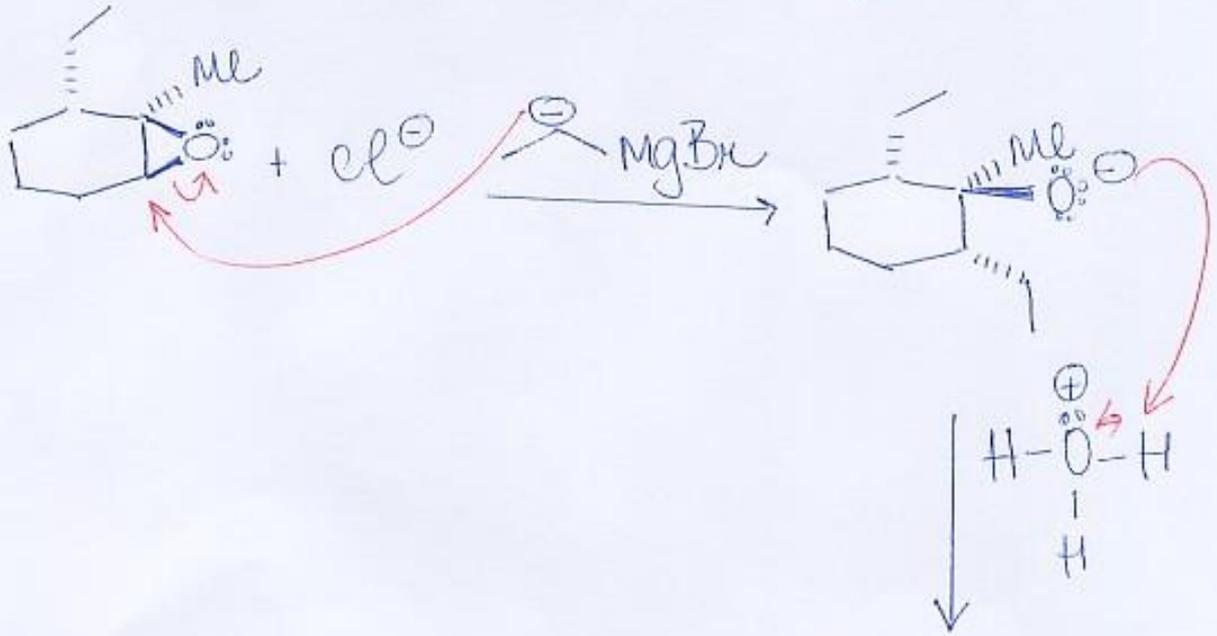
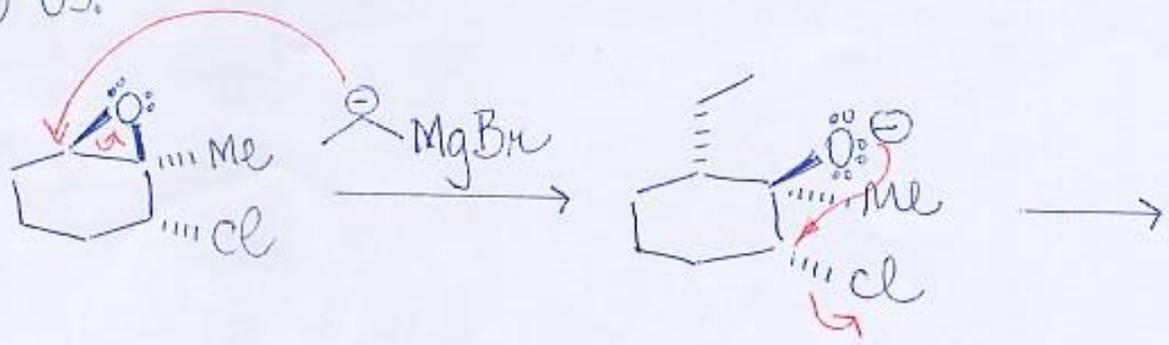
f) A molécula ou seja a base conjugada é plana

g) 5 átomos de hidrogênios

Q0 04.



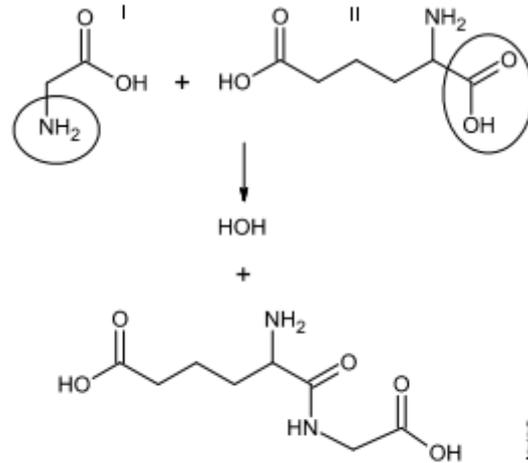
Q0 05.



BQ 01)

a) Como o composto I apresenta um grupo amino e um grupo ácido, podemos dizer que possui caráter neutro. Como o composto II apresenta dois grupos ácidos e um grupo amino, podemos dizer que possui caráter ácido.

b) Teremos:



Tipo de ligação: peptídica.

BQ 02)

O Aluno deve descrever a conformação nativa formada pela proteína da lã, a queratina. Deve descrever a forma pela qual essa estrutura produz um encurtamento da cadeia polipeptídica e a razão pela qual a desnaturação, por ação térmica, reverte esse encurtamento. Após a explicação do fenômeno deve-se descrever as forças que estabilizam a estrutura da proteína:

Interação hidrofóbica

Ligação de Hidrogênio

Ponte salina

Ponte bissulfeto

### BQ 03

Sítio Ativo é uma região na enzima formada por aminoácidos específicos que na presença do substrato específico se modifica para que ocorra quebra e formação de novas ligações, e dessa forma ocorra a catálise. O sítio ativo se modifica a medida que se liga ao substrato para que chegue ao estado de transição e assim a catálise seja efetiva. Existem vários tipos de catálise, entretanto a mais comum no caso das enzimas é a ácido-base geral. Geralmente os aminoácidos que fazem parte do sítio ativo durante a catálise podem doar algum dos seus grupos funcionais, mas no decorrer da catálise tal perda é recomposta através de reações específicas.

O Efetor Alostérico geralmente é uma molécula que se liga em uma região diferente do sítio ativo provocando modificações nos aminoácidos que compõem a enzima e assim podem fazer que o sítio ativo tenha uma menor ou maior especificidade por algum substrato. Por isso existe a denominação dos efetores alostéricos positivos e efetores alostéricos negativos.

## BQ 04

Ácidos Graxos: compostos de longas cadeias hidrocarbonadas com um ácido carboxílico em uma das extremidades, pode ser saturado ou insaturado, a existência das insaturações leva à diferentes comportamentos físicos como ponto de fusão e solubilidade. Tem várias funções biológicas, como por exemplo fazer parte dos triacilgliceróis, sendo assim fonte de reserva energética, faz parte dos fosfolípidos de membrana, sendo assim um dos principais componentes de todas as membranas, serve ainda como precursor dos eicosanoides (classificados como hormônios por alguns autores).

Ex: ácido palmítico com 16C e completamente saturado

Ácido mirístico com 14C e completamente saturado

Triacilgliceróis: são as principais fontes de reserva energética, mas também servem como isolante térmico e para a insulação. São formados por um glicerol unido através de cada uma de suas hidroxilas com três ácidos graxos que podem ser iguais ou não. São armazenados principalmente, nos seres humanos, nas células especializadas chamadas de adipócitos.

Fosfolípidios: são uma das principais classes de lipídios sendo subdivididos em outras classes, dentre as quais as mais conhecidas são duas: glicerofosfolípidos e esfingolipídeos. Os glicerofosfolípidos são sintetizados na mesma rota de síntese dos triacilgliceróis, por isso que estruturalmente são muito semelhantes: um glicerol unido por dois ácidos graxos, que podem ser iguais ou não, e uma cabeça substituinte que geralmente é um componente ligado ao grupo fosfato, como por exemplo o próprio ácido fosfatídico, fosfatidiletanolamina e fosfatidilserina. Já os esfingolipídeos são compostos de aminoálcool que é uma esfingosina, unida à um ácido graxo e uma cabeça substituinte, temos com exemplos a esfingomielina e os gangliosídeos.

Colesterol: é um lipídeo derivado de reações que ocorrem com várias estruturas provenientes do acetato, e dará origem ao anel esteroide, no caso do colesterol temos 4 anéis fundidos, 3 com 6 carbonos e 1 com 5 carbonos, que é extremamente apolar, e tem no total 27 carbonos. Serve como precursor da maioria das vitaminas lipossolúveis, precursor de todos os hormônios esteroides, e é essencial para as membranas, dentre várias outras funções. Não existe nenhuma enzima capaz de degradar o colesterol, ele é absorvido na nossa alimentação e ainda sintetizado por nossas células. Em condições fisiológicas seu excesso é excretado nas fezes na forma de biliverdina e serve para síntese de sais biliares.

## BQ 05

Monossacarídeos – são a forma mais simples dos carboidratos. Estruturas formada de hidratos de carbono, que possuem geralmente um de dois grupos funcionais: aldeído ou cetona. Dando origem as famílias das Aldoses e das Cetoses. São divididos em monossacarídeos com no mínimo 3C e no máximo 6C: Dihidroxicetona (3C), Gliceraldeído (3C), Glicose (6C), Frutose (6C). O monossacarídeo mais conhecido é a glicose, que geralmente em soluções aquosas não ficam na sua forma linear, geralmente ocorre uma ciclização, adquire a forma de pirano, no caso da glicose: glicopiranosose.

Dissacarídeos – são formados de dois monossacarídeos unidos por ligação glicosídica, uma ligação onde há perda de uma molécula de água. O tipo de ligação mais comum de ocorrer é a do tipo alfa. Os dissacarídeos mais comuns são: Sacarose, união de uma glicose com uma frutose, Maltose, união de duas glicoses, e Lactose, união entre galactose e glicose.

Polissacarídeos – formados a partir da união de vários monossacarídeos por ligação glicosídica. São classificados como homopolissacarídeos, um único de tipo de monossacarídeos, ou heteropolissacarídeos, com vários tipos de monossacarídeos. Ainda pode ter ligações lineares ou ramificadas. Os polissacarídeos mais conhecidos são o glicogênio, que é um homopolissacarídeos formado unidades de glicose unidas por ligações alfa 1-4 e a cada 8-12 resíduos de glicose ocorre uma ramificação, uma ligação alfa 1-6. O glicogênio é a fonte de reserva energética de glicose, principalmente no fígado e no músculo. Já os vegetais tem no amido o seu polissacarídeo de reserva energética de glicose. São unidades com ligações 1-4, a cada 24-30 resíduos de glicose ocorre uma ramificação, uma ligação alfa 1-6. Ainda existem polissacarídeos que tem função estrutural, como a celulose, que é formada por unidades repetitivas de glicose, só que diferentemente do amido e do glicogênio, possuem ligações do tipo beta.