



Gabarito – Prova de Seleção Mestrado PPGQB (2022.1)

Questão: QA 01

Os dados fornecidos são:

Molaridade (M) = 0,75 mol/L

Grau de ionização (α) = 8% ou 0,08

pH = ?

Para determinar o pH, primeiro calcule o valor da concentração de ($[\text{OH}^-]$) pela seguinte equação:

$[\text{OH}^-] = M \cdot \alpha$

$[\text{OH}^-] = 0,75 \cdot 0,08$

$[\text{OH}^-] = 0,06$ ou $6 \cdot 10^{-2}$ mol/L

Conhecendo $[\text{OH}^-]$, basta calcular o pOH na expressão:

$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$

$\text{pOH} = -\log 6 \cdot 10^{-2}$

$\text{pOH} = 2 - \log 6$

$\text{pOH} = 2 - 0,78$

$\text{pOH} = 1,22$

Por fim, para encontrar o valor do pH basta diminuir 14 do valor de pOH, na expressão abaixo:

$\text{pH} + \text{pOH} = 14$

$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$

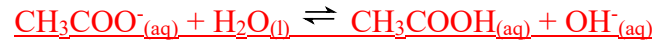
$\text{pH} = 14 - 1,22$

$\text{pH} = 12,78$

Questão: QA 02

Transformar a concentração em ppm para concentração molar:

$$\begin{array}{r} 1 \text{ mol de CH}_3\text{COOK} \text{ ----- } 98150 \text{ mg} \\ X \text{ ----- } 27360 \text{ mg} \\ X = 0,279 \text{ mol/L} \end{array}$$



- a. Sim. Aplicando a expressão de K_s , verifica-se que em água:

$$K_{\text{hidrólise}} (K_h) = K_w/K_a$$

$$K_h = 1.10^{-14}/1,8.10^{-5}$$

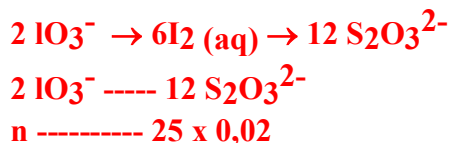
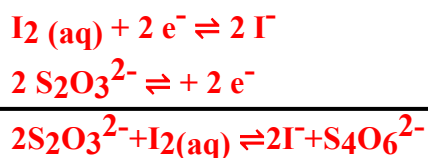
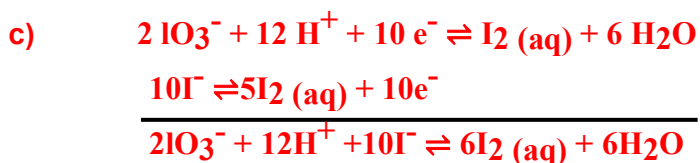
$$\underline{K_h = 5,55.10^{-10}}$$

- b. $K_h = [\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]/[\text{CH}_3\text{COO}^-]$
 $[\text{OH}^-]^2 = 5,55.10^{-10} \cdot 0,279 = 1,548.10^{-10}$
 $[\text{OH}^-] = 1,244.10^{-5} \text{ mol/L}$
 $\text{pOH} \sim -\log [\text{OH}^-]$
 $\text{pOH} = 4,905$
 $\underline{\text{pH} = 9,095}$

- c. A partir do pH encontrado se verifica que o acetato de potássio é um sal básico uma vez que ao interagir com a água sofre hidrólise promovendo a formação do ácido acético (ácido fraco) e um excesso de íons hidroxila que conferem o pH característico de soluções alcalinas a esta solução.

Questão: QA 03

- a) De acordo com a reação global, o procedimento deve ser realizado em meio ácido, pois o H^+ faz parte dos reagentes. Se não houver quantidade suficiente de íons hidrônio, a reação não se completa ou segue por outro caminho.
- b) A iodometria indireta envolve a reação com iodo produzido no meio reacional. O iodo é muito volátil, pois naturalmente de seu estado sólido sublima ao estado gasoso. Assim, em solução adiciona-se excesso de íons iodeto que estabelece um equilíbrio com o iodo aquoso produzindo íons tri iodeto, o que minimiza as perdas do iodo por volatilização.



$$n = 8,333 \times 10^{-3} \text{ mmol de } KIO_3 \rightarrow 17,83 \text{ mg de } KIO_3$$

Questão: QA 04

Outras estratégias de resolução podem ser consideradas durante a correção, desde que, não exista nenhum erro conceitual.

a) O EDTA não é um ligante seletivo a Mg(II) e Ca(II) em pH = 10, logo se não houver nenhum procedimento de separação, o volume final do titulante equivale ao somatório dos íons magnésio e cálcio. Portanto, se o cálcio não for separado previamente, o volume final será maior comparado ao procedimento onde ocorre a separação. Desta forma, o teor de magnésio calculado na amostra seria maior, pois os íons cálcio seriam contabilizados de forma aditivada.

b) Uma vez que a proporção estequiométrica entre Mg(II) e EDTA é 1:1, então no ponto final, tem-se que $n_{\text{EDTA}} = n_{\text{Mg(II)}}$, assim: $C_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} = C_{\text{Mg(II)}} \times V_{\text{Mg(II)}}$. Portanto: $C_{\text{Mg(II)}} = [(C_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}}) / V_{\text{Mg(II)}}]$, neste sentido, tem-se que: $C_{\text{Mg(II)}} = [(0,02013 \times 1,03) / 10,00] = 2,07 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Uma vez que: $C_{\text{Mg(II)}} = (2,07 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}) \times (24,3 \text{ g mol}^{-1}) = 5,03 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$ (50,3 mg L⁻¹). Desta forma, a concentração de magnésio iônico seria: 5,03 mg de Mg(II) por 100 mL de amostra. Logo, acima do intervalo indicado como normal para uma pessoa saudável.

Questão: QA 05

Primeira região: Antes do ponto de equivalência, existe uma mistura da base (B) e do seu ácido conjugado (BH⁺), ou seja, existe a formação de um tampão. Neste caso o pH pode ser calculado com a equação de Henderson-Hasselbalch.

$$\begin{aligned}n_{HCl} &= n_{B(\text{hidroxicloroquina})} \\V_{\text{equivalência}} \times 0,100 \text{ mol} \cdot L^{-1} &= 50 \text{ mL} \times 0,010 \text{ mol} \cdot L^{-1} \\V_{\text{equivalência}} &= 5 \text{ mL} \\80\% \text{ do } V_{\text{equivalência}} &= 5 \text{ mL} \times 0,8 = 4 \text{ mL} \\n_{B \text{ inicial}} &= 50 \text{ mL} \times 0,010 \text{ mol} \cdot L^{-1} = 0,5 \text{ mmol} \\n_{HCl \text{ adicionado}} &= 4 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mol} \cdot L^{-1} = 0,4 \text{ mmol} \\n_{B \text{ excesso}} &= (0,5 - 0,4) \text{ mmol} = 0,1 \text{ mmol} \\[B] &= \frac{0,1 \text{ mmol}}{(50 + 4) \text{ mL}} = 1,85 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \\n_{HCl \text{ adicionado}} &= n_{BH^+ \text{ formado}} = 0,4 \text{ mmol} \\[BH^+] &= \frac{0,4 \text{ mmol}}{(50 + 4) \text{ mL}} = 7,41 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \\pH &= 14 - pK_b - \log \frac{[BH^+]}{[B]} \\pH &= 14 - 4,11 - \log \left(\frac{7,41 \times 10^{-3}}{1,85 \times 10^{-3}} \right) \\pH &= 9,29\end{aligned}$$

Segunda região: Ponto de equivalência, toda base (B) foi convertida no seu ácido conjugado (BH⁺) e este ácido será hidrolisado.

$$\begin{aligned}BH^+_{(aq)} + H_2O_{(l)} &\rightleftharpoons B_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \\V_{\text{equivalência}} &= 5 \text{ mL} \\n_{\text{sal formado}} &= n_{B \text{ inicial}} = n_{HCl \text{ adicionado}} = 0,5 \text{ mmol} \\[BH^+] &= \frac{0,5 \text{ mmol}}{(50 + 5) \text{ mL}} = 9,09 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \\[H_3O^+] &= 1,08 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1} \\pH &= 5,96\end{aligned}$$

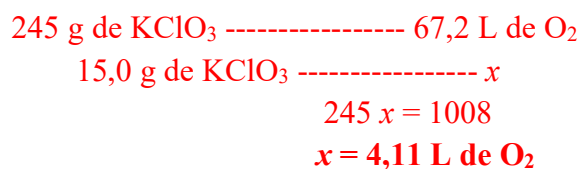
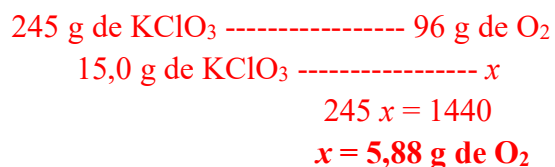
Terceira região: após o ponto de equivalência, ou seja, excesso de titulante, neste caso, ácido forte.

$$\begin{aligned}120\% V_{eq} &= 1,2 \times 5 \text{ mL} = 6,0 \text{ mL} \\n_{HCl \text{ excesso}} &= (0,6 - 0,5) \text{ mmol} = 0,1 \text{ mmol} \\[H_3O^+] &= 1,78 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \\pH &= 2,75\end{aligned}$$

Questão: QI 01



2 mols de KClO_3 produzem 3 mols de O_2

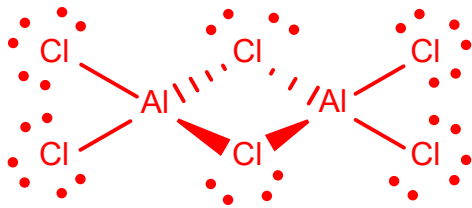


Questão: QI 02

a) elétrons de valência

Cl: $7e^-$

Al: $3e^-$

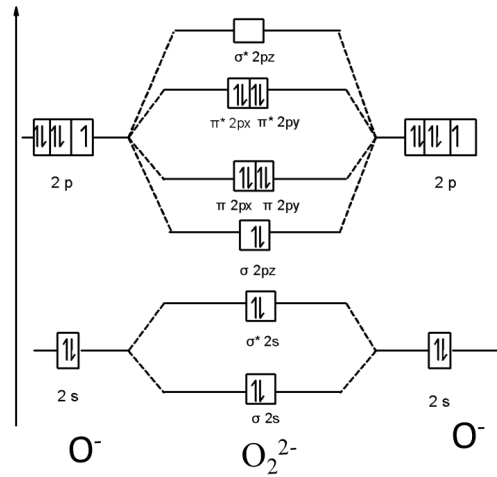
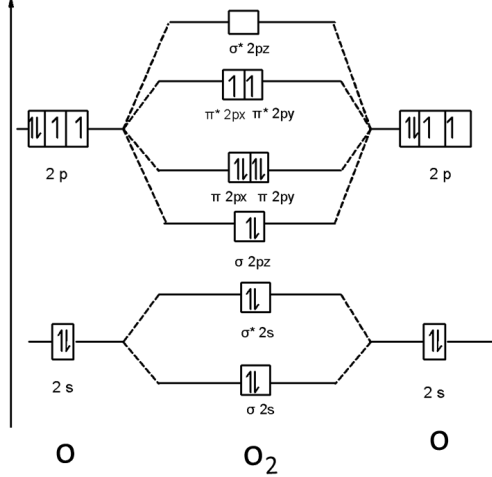


b) Hibridização sp^3

c) Devido à alta carga do cátion, este provoca uma elevada deformação (polarização) da nuvem eletrônica do ânion, fazendo com que a interação alumínio-cloro apresente um significativo caráter covalente, de tal modo que há um enfraquecimento das interações iônicas multidirecionais, o que enfraquece a estrutura da rede cristalina.

Questão: QI 03

a)



$$OL = \frac{8 - 4}{2}$$

$$OL = 2$$

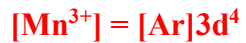
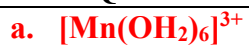
$$OL = \frac{8 - 6}{2}$$

$$OL = 1$$

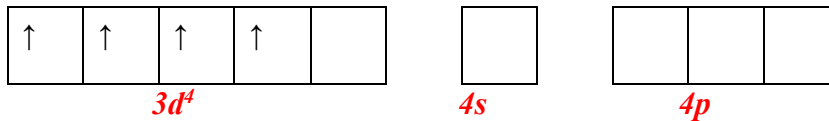
Através da construção dos diagramas apresentados das espécies O_2 e O_2^{2-} , nota-se que a adição de dois elétrons para formação do íon O_2^{2-} acontece nos orbitais antiligantes ($2\pi^*$) o que leva a diminuição da ordem de ligação (OL) de 2 (O_2) para 1 (O_2^{2-}), e a um maior comprimento de ligação (149 pm) em relação a molécula neutra O_2 (121 pm).

b) A molécula de O_2 é paramagnética, pois apresenta dois elétrons não emparelhados nos orbitais $2\pi^*$. Já o íon O_2^{2-} é diamagnético (todos os elétrons estão emparelhados nos orbitais moleculares).

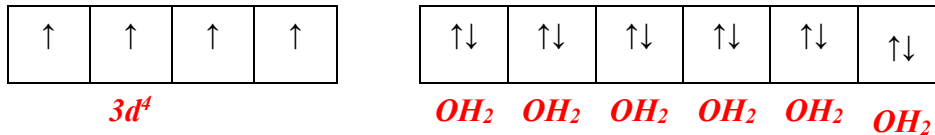
Questão: QI 04



Estado fundamental:

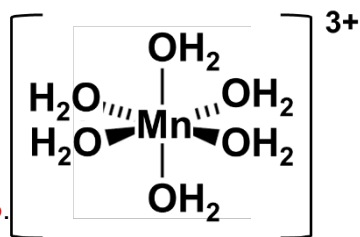


Complexo:



*Hibridação: dsp^3

b. Geometria: Octaédrica

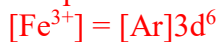


Questão: QI 05

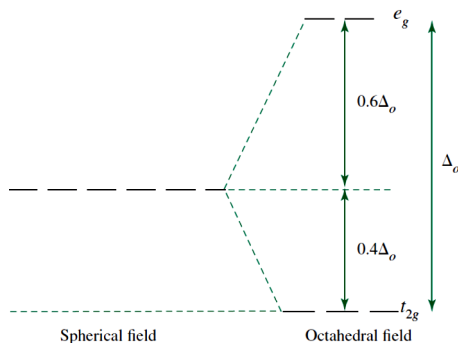
A. $[\text{FeL}_6]^{3-} \rightarrow \mu = 5,85 \text{ MB}$

B. $[\text{FeL}'_6]^{3-} \rightarrow \mu = 2,20 \text{ MB}$

O momento magnético de uma espécie é uma magnitude diretamente proporcional ao número de elétrons não emparelhados. Assim, devemos avaliar a configuração eletrônica de ambos os complexos:



De acordo com a TCC, o desdobramento dos orbitais d em um campo octaédrico acontece da seguinte forma:



Assim, a configuração eletrônica dos complexos irá depender da magnitude de Δ_o :

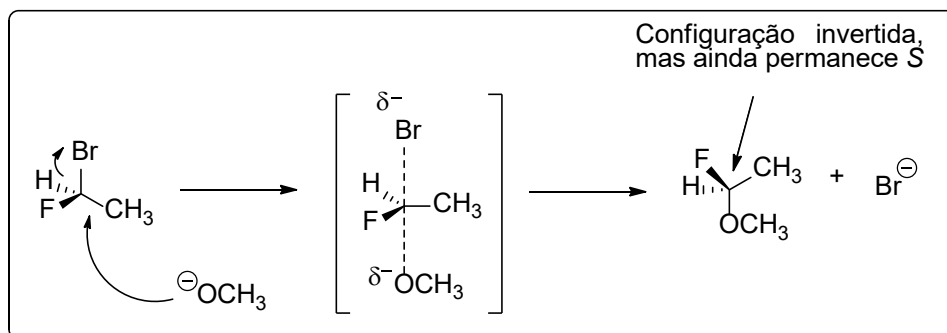
Para um complexo de campo fraco a configuração eletrônica do complexo será $t_{2g}^3 e_g^2$ (5 elétrons não emparelhados). Já para um complexo de campo forte, a configuração eletrônica será $t_{2g}^5 e_g^0$ (1 elétron não emparelhado).

Desta forma, podemos concluir que o ligante do complexo A é um ligante de campo fraco, da mesma forma que os ligantes F^- , Cl^- , S^{2-} , dentre outros. Por outro lado, o ligante do complexo B é um ligante de campo forte como CO , CN^- , PPh_3 , dentre outros.

Questão: QO 01

a) Porque o íon brometo é um melhor grupo abandonador.

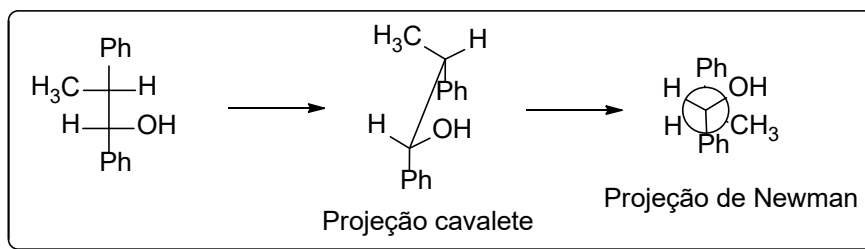
b)



c) Como mostrado na figura acima, a configuração é invertida, embora a configuração do reagente e do produto se mantem a mesma.

d) A reação ocorre pelo mecanismo S_N1 como mostrado acima.

Questão: QO 02



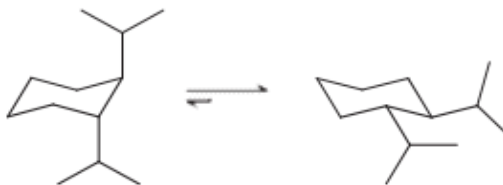
Questão: QO 03

a)



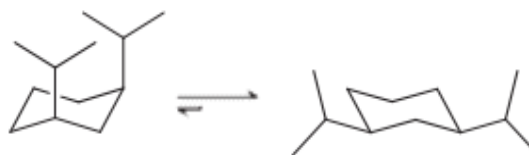
A segunda conformação em cadeira do metilciclo-hexano, com o grupo metil na equatorial, é mais estável pois não possui interações 1,3-diaxiais.

b)



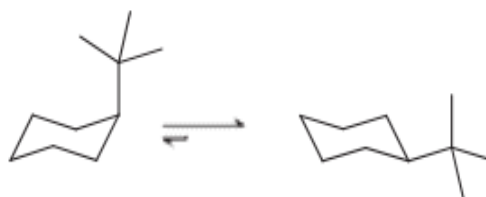
A segunda conformação em cadeira do *trans*-1,2-Di-isopropilciclo-hexano, com os dois grupos isopropil na equatorial, é mais estável pois não possui interações 1,3-diaxiais.

c)



A segunda conformação em cadeira *cis*-1,3-Di-isopropilciclo-hexano, com os dois grupos isopropil na equatorial, é mais estável pois não possui interações 1,3-diaxiais.

d)



A segunda conformação em cadeira *terc*-butilciclo-hexano, com o grupo *terc*-butil na equatorial, é mais estável pois não possui interações 1,3-diaxiais.

Questão: QO 04

Composto 1. A maior basicidade depende da maior densidade de elétrons. No caso do composto 1, há maior concentração de elétrons, pois não há ressonância. O N é átomo cabeça de ponte, sem possibilidade de gerar formas de ressonância devido à não coplanaridade entre os orbitais.

No composto 2, há ressonância com o anel arílico, adequadamente posicionado, permitindo a deslocalização dos elétrons e diminuindo a força básica.

Os valores de pKa são relacionados aos ácidos conjugados respectivos: Quanto maior o pKa, maior a basicidade.

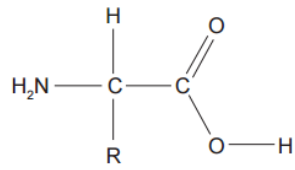
Questão: QO 05

Ordem: $2 < 1 < 3 < 4$

Resposta: São ácidos de carbono e a quanto mais estável a base conjugada, mais forte o ácido que deu origem a esta. A região de dissociação é o grupo metilênico entre as duas carbonilas. Como a base resultante é carregada negativamente e quanto menos sentida a carga for, mais estável o produto. As forças que agem na estabilização são ressonância e efeito indutivo retirador de elétrons do grupo $-\text{COCF}_3$ e $-\text{COPh}$. Quanto ao ácido mais fraco, quando maior a cadeia, maior o efeito eletrodoador, instabilizando a base conjugada e tornando o ácido mais fraco.

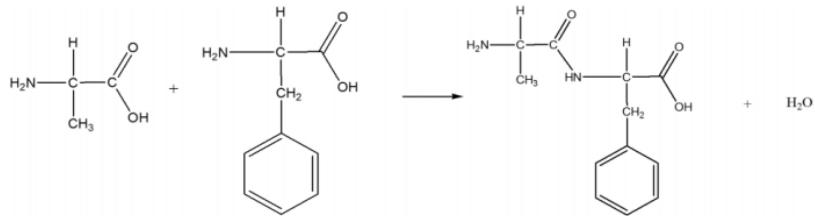
Questão: BQ 01

a)



b)

Estrutura básica de um aminoácido



Questão: BQ 02

a) O estudante deve analisar que, inicialmente, o aumento da temperatura gera aumento na velocidade da reação, pois aumenta a energia cinética das moléculas no sistema. A elevação da temperatura a valores consideravelmente altos resulta em desnaturação da enzima pela alteração das ligações que mantêm sua estrutura tridimensional.

b) Nesse caso, o estudante deve informar que a alteração no pH da solução resulta em mudança nas cargas que as cadeias laterais dos aminoácidos irão apresentar, podendo eliminar uma interação iônica essencial na estabilização da conformação ativa da enzima.

Questão: BQ 03

O candidato deve ser capaz de descrever as estruturas formadoras de tais lipídeos de forma genérica (não é necessário especificar ácidos graxos e álcoois).

TAG: três ácidos graxos ligados por ligações ésteres a um glicerol.

Glicerofosfolípideo: glicerol ligados a dois ácidos graxos por ligações ésteres e um fosfato inorgânico (PO_4) por uma ligação fosfodiéster.

Cera: Álcool de cadeia longa ligado por uma ligação éster a um ácido graxo.

O essencial da questão estará na descrição da forma de ligação (éster e fosfodiéster) e a correlação da natureza polar, apolar e anfipática com a função de reserva (TAG), repelente (cera) e estrutural (glicerofosfolípideo).

Questão: BQ 04

O DNA difere do RNA em alguns aspectos tais como:

- a) Bases nitrogenadas: DNA possui citosina, guanina, adenina e timina. No RNA, a timina é substituída por uracil.
- b) Pentose: o DNA possui a desoxirribose, enquanto que no RNA é a ribose. A presença da desoxirribose impede que o DNA sofra hidrólise em condições alcalinas, evento observado no RNA, sendo mais um fator que dá maior estabilidade ao DNA.
- c) Estruturação: DNA possui fita dupla antiparalela e as bases nitrogenadas interagem entre si por ligação de hidrogênio de forma complementar, apresentando maior estabilidade. O RNA de eucariotos, principalmente o RNAm, encontra-se como fita simples.

Questão: BQ 05

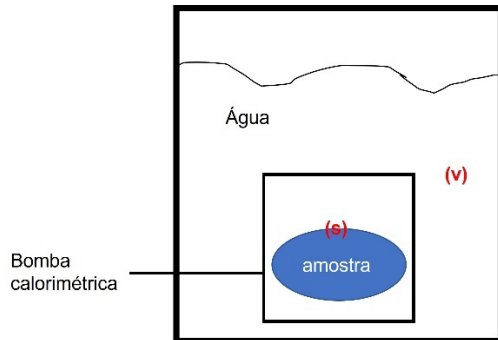
- a) Glc e Fru apresentam isomeria óptica do tipo D, pois a hidroxila do carbono quiral mais distante do grupo funcional está para a direita. São também isômeros de função, já que possuem a mesma fórmula molecular mas a Glc é uma aldose e a frutose é uma cetose.
- b) Sacarose. É um dissacarídeo não-redutor, já que as hidroxilas dos dois carbonos anoméricos estão envolvidas na ligação glicosídica.
- c) Glc é uma aldohexose e Fru é uma cetoheptose
- d) os três são solúveis em água.

Questão: FQ 01

a) Em termodinâmica, um sistema é parte do universo sob observação.

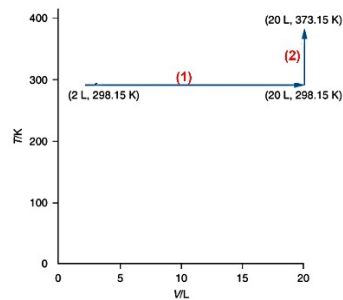
b) Um sistema fechado é um sistema para o qual não é permitida a transferência de matéria dele para os arredores ou dos arredores para o sistema. Energia, entretanto, pode ser transferida entre os arredores e um sistema fechado. Sistema aberto é aquele que permite a passagem de matéria entre as fronteiras.

c)



Questão: FQ 02

O processo total pode ser dividido em duas etapas: **(1)** expansão isotérmica e **(2)** aquecimento à volume constante.



(Não é necessário desenhar o gráfico)

Como é dito que o Ar se comporta como um gás ideal a variação da energia interna da etapa (1) é $\Delta U_1 = 0$. A energia interna de um gás ideal depende apenas da temperatura.

$$\Delta U_2 = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U_2 = \frac{3}{2} R (T_2 - T_1) = \frac{3}{2} (8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}) (75,0 \text{ K})$$

$$\Delta U_2 \approx 935,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ou

$$\Delta U_2 \approx (1,00 \text{ mol}) \cdot 935,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 935,0 \text{ J}$$

$$\Delta U_T = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0 + 935,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 935 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Uma vez que U é função de estado, o resultado não depende se o processo é reversível ou não. Depende apenas dos estados final e inicial.

Questão: FQ 03

a)

$$Q = m \cdot \Delta H_{\text{fus}}$$

$$Q = (59,5 \text{ g})(334 \text{ J/g})$$

$$Q = 1,99 \times 10^4 \text{ J}$$

b) Uma vez que o calor deve entrar no sistema para que este passe do estado sólido para o líquido, o ΔH para esse processo deve indicar que o processo é endotérmico. Logo, $\Delta H = 1,99 \times 10^4 \text{ J}$.

Questão: FQ 04

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

$$0,76[A]_0 = [A]_0 e^{-k(19,7\text{min})}$$

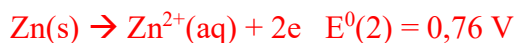
$$k \approx 0,0139 \text{ min}^{-1}$$

$$0,145[A]_0 = [A]_0 e^{-0,0139(t)}$$

$$t \approx 138,9 \text{ min}$$

Questão: FQ 05

a)



b) O zinco sofre oxidação (perda de elétrons).
O cobre sofre redução (ganho de elétrons).

É possível justificar com base na equação que relaciona variação de energia livre de Gibbs padrão e a força eletromotriz do processo.

$$\Delta G_{\text{reação}}^0 = -nFE^0$$

Usando os valores dos potenciais de redução (disponíveis na tabela de dados extras) é possível concluir que o valor $E^0 = 0,34 \text{ V}$ para o cobre caracteriza que a redução é um processo espontâneo. Já para o zinco é possível concluir que a oxidação é o processo natural.

c)

$$\Delta G_{\text{reação}}^0 = -RT \ln K$$

$$-nFE^0(\text{reação}) = -RT \ln K$$

$$-(2 \text{ mol})(96.485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1})(1,10 \text{ V}) = -8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}(298,15 \text{ K}) \ln K$$

1 V = J/C, logo:

$$K \approx 1,75 \times 10^{37}$$

d) A quantidade de íons Cu^{2+} em solução no estágio de equilíbrio eletroquímico é praticamente nula. Quase todo cobre está na forma de cobre metálico.