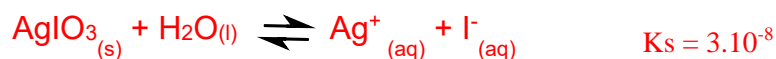




Gabarito – Prova de Seleção Mestrado PPGQB (2023.1)

Questão: QA 01

A partir das equações a seguir e dos valores de K_s



Devido ao fato de iodeto de prata e iodato de prata possuírem a mesma relação estequiométrica (1:1), apenas com base nos valores de K_s verifica-se que AgI é bastante menos solúvel que AgIO₃. Assim, qualitativamente sabe-se que SIM é possível formar AgI. (valor = 0,2)

A partir da equação global do equilíbrio, a nova constante de equilíbrio ($K_{eq_{global}}$) apresenta um valor que indica que a reação é produto favorecida, ou seja, tende à formação de AgI ($K_{eq_{global}} = 3,6 \cdot 10^8$) (valor = 0,2)

Por fim, Sabendo-se que a MM de AgIO₃ é 283 g e a partir da massa de 28,3 g do sal em 1 L de água, tem-se uma solução 0,1 mol L⁻¹ e considerando que a adição de I⁻ implica na solubilização completa do AgIO₃, tem-se:

$$[\text{IO}_3^-] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Ag}^+] = K_{s(\text{iodato})} / [\text{IO}_3^-] = 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{I}^-] = K_{s(\text{iodeto})} / [\text{Ag}^+] = 8,3 \cdot 10^{-17} / 3 \cdot 10^{-7} = \underline{2,77 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}} \quad (\text{valor} = 0,4)$$

Questão: QA 02

Quantidade total de Br_2 :

$$= 25,00 \text{ mL } KBrO_3 \times 0,01767 \frac{\text{mmol } KBrO_3}{\text{mL } KBrO_3} \times \frac{3 \text{ mmol } Br_2}{2 \text{ mmol } KBrO_3} = 1,32525 \text{ mmol } Br_2$$

Calcular quanto Br_2 estava em excesso em relação ao necessário para realizar a bromação do analito:

Quantidade em excesso de Br_2 = quantidade de I_2

$$= 12,92 \text{ mL } Na_2S_2O_3 \times 0,1215 \frac{\text{mmol } Na_2S_2O_3}{\text{mL } Na_2S_2O_3} \times \frac{1 \text{ mmol } I_2}{2 \text{ mmol } Na_2S_2O_3} = 0,78489 \text{ mmol } Br_2$$

A quantidade de Br_2 consumida pela amostra é dada por:

Quantidade de Br_2 :

$$= 1,32525 - 0,78489 = 0,54036 \text{ mmol } Br_2$$

Massa de $NH_2C_6H_4SO_2NH_2$:

$$= 0,54036 \text{ mmol } Br_2 \times \frac{1 \text{ mmol } NH_2C_6H_4SO_2NH_2}{2 \text{ mmol } Br_2} = 0,17221 \frac{\text{g } NH_2C_6H_4SO_2NH_2}{\text{mmol } NH_2C_6H_4SO_2NH_2} = 0,046528 \text{ g de } NH_2C_6H_4SO_2NH_2$$

Porcentagem de $NH_2C_6H_4SO_2NH_2$:

$$= \frac{0,046528 \text{ g } NH_2C_6H_4SO_2NH_2}{0,2891 \text{ g de amostra} \times 20,00 \text{ mL} / 1000 \text{ mL}} \times 100\% =$$

0,2981g

$$= 80,47 \% \text{ de sulfanilamida}$$

Questão: QA 03

Espera-se que o candidato:

1. calcule o número de mols total de EDTA – $5 \times 10^{-3} \times 0,0125 = 6,25 \times 10^{-5}$ mol

2. calcule o número de mols de EDTA em excesso que reagiu com o Cr – $1,23 \times 10^{-3} \times 0,0101 = 1,24 \times 10^{-5}$ mol

3. subtraia número de mols de EDTA em excesso pelo numero de mols total – $6,25 \times 10^{-5} - 1,24 \times 10^{-5} = 5,01 \times 10^{-5}$ mol

4. o valor encontrado é o número de mols de Zn.

5. passar o número de mols para mg = $5,01 \times 10^{-5} \times 65,40 \times 1000 = 3,27$ mg

6. o valor encontrado esta em 1L é: $(3,27 \times 1000) / 15 = 218,00$ mg/L

Questão: QA 04

número de moles de $\text{CH}_3\text{COOH} = 0,20 \times 0,50 = 0,1 \text{ mol}$

número de moles de $\text{NaOH} = 0,10 \times 0,50 = 0,05 \text{ mol}$

Reação:



1 mol.....1 mol

0,1 mol.....0,05 mol (limitante)

número de moles de CH_3COOH em excesso = $0,10 - 0,05 = 0,05 \text{ mol}$

Volume total = $0,5 \text{ L} + 0,5 \text{ L} = 1,0 \text{ L}$

Assim:

$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,05 \text{ mol/L}$

$[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0,05 \text{ mol/L}$

A partir da equação de Henderson-Hasselbach:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{Sal}]}{[\text{Ácido}]}$$

$$\text{pH} = 4,75 + \log \frac{0,05}{0,05}$$

$$\text{pH} = 4,75 + \log 1$$

$$\text{pH} = 4,75$$

Questão: QA 05

Resoluções das questões distintas as apresentadas abaixo podem ser aceitas, desde que, não apresentem erro conceitual.

a)

O número de inflexões nas curvas de titulação de ácidos dipróticos fracos com base forte, dependem da força relativa entre a primeira e segunda constante de acidez. Assim, uma curva apresenta duas inflexões bem definidas, quando a variação de pK_a ($\Delta pK_a = pK_{a2} - pK_{a1}$) for igual ou superior a 3 unidades. Desta forma, considerando este critério, tem-se a seguinte classificação entre as curvas e os ácidos dipróticos:

Curva de titulação (A) \rightarrow (2) ácido maleico ($\Delta pK_a = 4,42$)

Curva de titulação (B) \rightarrow (3) ácido malônico ($\Delta pK_a = 2,85$)

Curva de titulação (C) \rightarrow (1) ácido succínico ($\Delta pK_a = 1,43$)

O (2) ácido maleico apresenta $\Delta pK_a = 4,42$, logo terá duas inflexões bem definidas na curva de titulação, como observado no gráfico (A). O (3) ácido malônico, apresenta $\Delta pK_a = 2,85$, ou seja, um valor menor que 3, porém, com certa proximidade a este valor. Desta forma, se percebe uma primeira inflexão pouco definida entre pH de 3 a 5, para a primeira constante, e uma segunda inflexão característica, indicando assim o gráfico (B). Por fim, o (1) ácido succínico possui $\Delta pK_a = 1,43$, desta forma, se observa apenas uma inflexão no gráfico (C), da curva de titulação.

b)

Considerando a titulação de uma ácido fraco diprótico com NaOH, no ponto final tem-se a seguinte relação:

$$2 \times n_{\text{ácido}} = n_{\text{NaOH}} \quad (1)$$

onde $n_{\text{ácido}}$ = quantidade de substância referente ao ácido e n_{NaOH} = quantidade de substância referente a base (NaOH). Desta forma, esta igualdade pode ser escrita como:

$$2 \times \frac{m_{\text{ácido}}}{M_{\text{ácido}}} = C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \quad (2)$$

Sendo: $m_{\text{ácido}}$ = massa do ácido (g), $M_{\text{ácido}}$ = massa molar do ácido (g mol^{-1}), C_{NaOH} = concentração molar da base (mol L^{-1}) e V_{NaOH} = volume da base (L). Rearranjando a equação (2), tem-se:

$$M_{\text{ácido}} = 2 \times \frac{m_{\text{ácido}}}{C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}} \quad (3)$$

Substituindo os valores, tem-se:

$$M_{\text{ácido}} = 2 \times \frac{0,15}{(0,09857 \times 0,02624)} = 115,98 \text{ g mol}^{-1} \rightarrow M_{\text{ácido}} \cong 116 \text{ g mol}^{-1} \quad (3)$$

Logo, por comparação, o ácido titulado é o ácido maleico (116 g mol^{-1}).

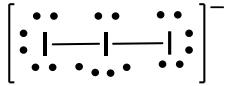
Questão: QI 01

O ponto de ebulição depende, normalmente, das forças intermoleculares que atuam entre as moléculas e da massa molecular da substância. Assim, de modo geral, forças intermoleculares de natureza mais intensa e substâncias de maior massa molecular dificultam a passagem da substância do estado líquido para o estado gasoso. Assim, sendo que as forças intermoleculares que agem nos hidretos formados com átomos do Grupo 14 são praticamente da mesma natureza, isto é, forças de van der Waals, o que promove a diferença nos valores de ponto de ebulição é a massa molecular dos hidretos em questão, assim a tendência de elevação do ponto de ebulição segue a tendência de aumento da massa molecular da substância. Por outro lado, para os hidretos formados com átomos do Grupo 16, uma análise mais apurada deve ser realizada. No caso da H_2O , temos o hidreto mais leve do Grupo, mas esta conta com forças intermoleculares de natureza muito intensa, neste caso, ligações de H, e por isso, conta com relativo elevado ponto de ebulição. Já os demais hidretos formados com átomos de Grupo 16, contam com forças intermoleculares de menor intensidade, tipo van der Waals, sendo o aumento da massa molecular a responsável, em sua maioria, pela tendência de aumento do ponto de ebulição.

Questão: QI 02

a) íon tri-iodeto

I_3^- , total de elétrons de valência para a espécie = 22e.

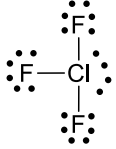


Expansão do octeto para o I.

Hibridização = sp^3d . Geometria da molécula = linear (derivada de uma bipirâmide trigonal).

b) trifluoreto de cloro

ClF_3 , total de elétrons de valência para a espécie = 28e.

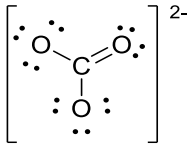


Expansão do octeto para o Cl.

Hibridização = sp^3d . Geometria da molécula = T (derivada de uma bipirâmide trigonal).

c) íon carbonato

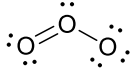
$[CO_3]^{2-}$, total de elétrons de valência para a espécie = 24e.



Hibridização = sp^2 . Geometria do íon = trigonal plana.

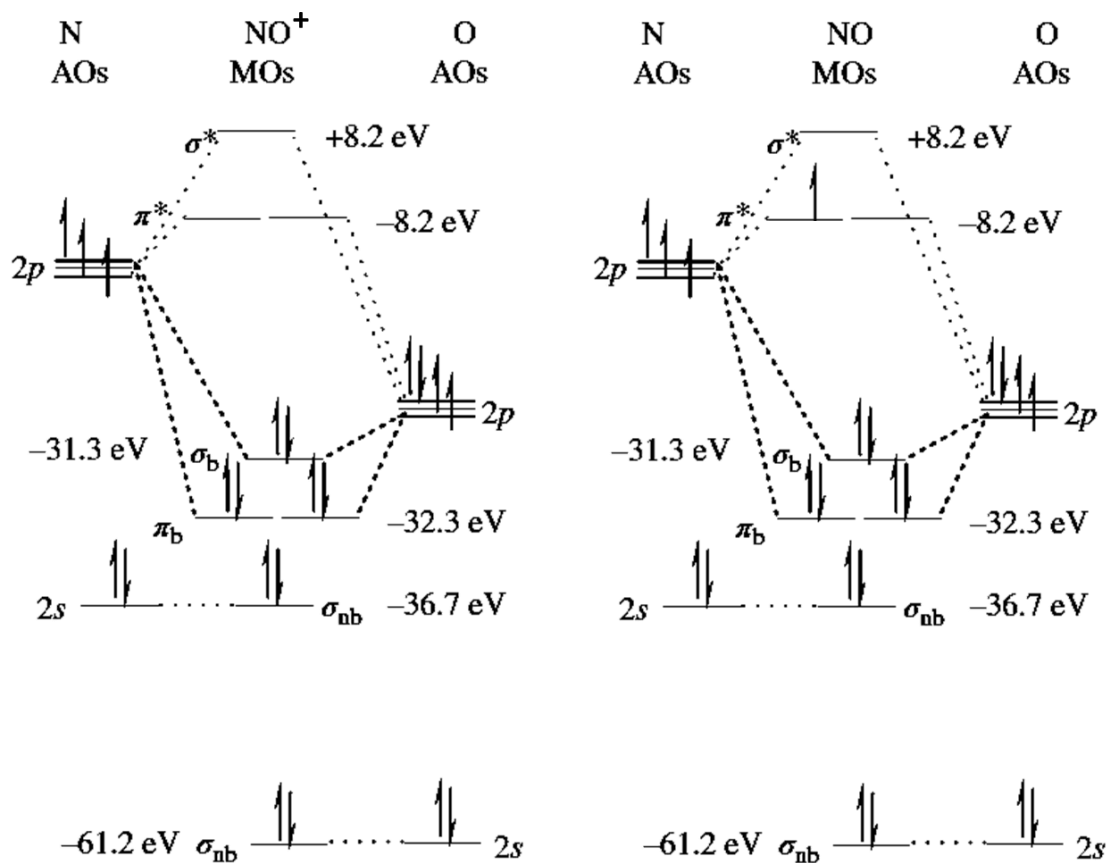
d) ozônio

O_3 , total de elétrons de valência para a espécie = 18e.



Hibridização = sp^2 . Geometria do íon = angular (derivada de uma trigonal plana).

Questão: QI 03



O.L. (NO^+) = $\frac{1}{2}(n - n^*) = \frac{1}{2}(6 - 0) = 3$

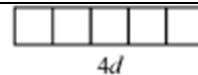
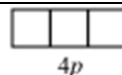
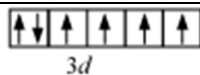
O.L. (NO) = $\frac{1}{2}(n - n^*) = \frac{1}{2}(6 - 1) = 2,5$

Ao se comparar as ordens de ligação das moléculas observa-se que no caso do íon NO^+ a subtração de um elétron aumenta a ordem de ligação, pois o elétron é removido de um orbital antiligante, conferindo uma maior estabilidade ao íon.

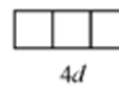
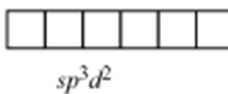
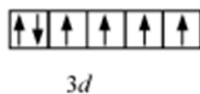
Neste sentido, dada a ordem de ligação, pode se dizer que o comprimento de ligação do íon NO^+ é menor, e sua energia de ligação é maior em relação à molécula de NO .

Questão: QI 04

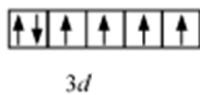
Orbitais do íon Co^{3+}
antes da complexação



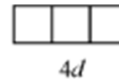
Orbitais hibridizados
 sp^3d^2 do Co^{3+}



Orbitais do íon Co^{3+}
após a complexação
com o flúor $[\text{CoF}_6]^{3-}$



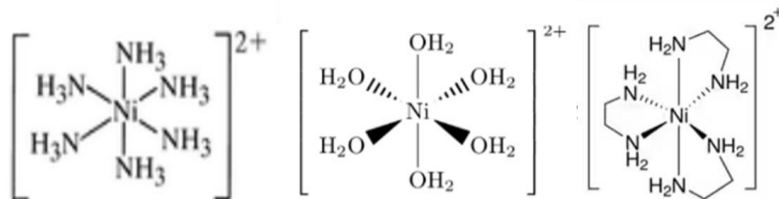
Seis pares de elétrons
dos íons F^-



Questão: QI 05

a) Dê o número de coordenação do íon metálico e desenhe as fórmulas estruturais dos três íons complexos de níquel.

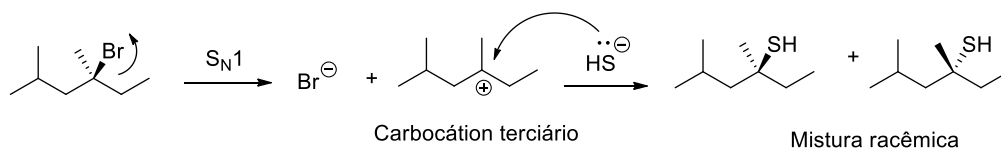
O número de coordenação dos complexos $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ e $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ é 6.



b) Sabendo que a energia do máximo comprimento de onda de absorção pode ser associado com a energia de desdobramento do campo cristalino ($10Dq$), indique qual espectro (A, B e C) corresponde aos íons complexos $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ e $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Justifique sua escolha.

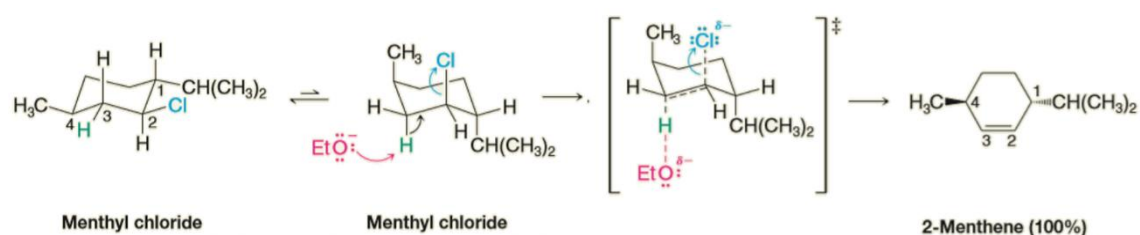
Os espectros apresentados exibem valores máximos de absorção de energia na seguinte ordem $A > B > C$, logo a energia do desdobramento do campo cristalino ($10Dq$) cresce no sentido $A < B < C$, uma vez que o comprimento de onda (λ) e a energia ($10Dq$) são grandezas inversamente proporcionais. Além disso, observando a série espectroquímica, notamos que a ordem crescente da energia de desdobramento do campo cristalino ($10Dq$) dos ligantes nos complexos de níquel apresentados é $\text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{en}$. Assim, pode-se inferir que os complexos A, B e C são associados aos compostos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ e $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, respectivamente.

Questão: QO 01



A reação ocorre pelo mecanismo S_N1 , pois trata-se de um haleto de alquila terciário, que leva à formação do carbocátion terciário estável. Esse por sua vez tem geometria trigonal planar e o nucleófilo ataca ambas faces na mesma proporção.

Questão: QO 02

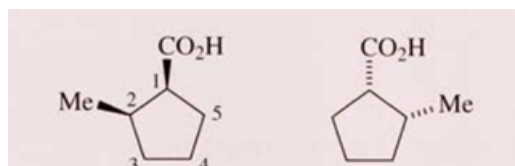


A eliminação (mecanismo E2) não é possível na conformação mais estável do cloreto de mentila, pois não nenhum hidrogênio está anti-coplanar em relação ao grupo de saída, para que a eliminação ocorra. Dessa forma, a energia livre de ativação (ou estado de transição) envolveria a mudança conformacional (chamada de *flip* da estrutura) para tal estrutura mais estável. Assim, a reação ocorre na estrutura conformacional menos estável, em que se observa a formação de um estado de transição onde há um hidrogênio anti-coplanar ao cloro, que pode ser abstraído pelo ânion etóxido. Por fim, gera-se o produto (rendimento de 100%) de uma eliminação usando um substrato menos termodinamicamente estável, assim, seguindo a regra de Hoffmann.

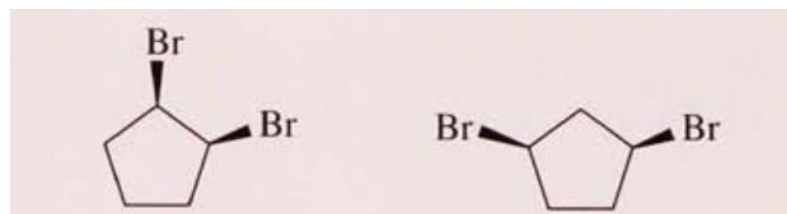
Questão: QO 03

Considerando-se a molécula de H_2O , tem-se que a configuração eletrônica de valência de um átomo de hidrogênio é $1s^1$ e a do átomo de O é $2s^2, 2p_x^2, 2p_y^1$ e $2p_z^1$. Os dois elétrons desemparelhados nos orbitais O $2p$ podem cada um emparelhar-se com um orbital H $1s$; cada combinação resulta na formação de uma ligação σ (O–H). Uma vez que os orbitais $2p_y$ e $2p_z$ encontram-se a 90° um em relação ao outro, as duas ligações σ também se encontram a 90° uma em relação a outra. Porém, a RPECV prevê arranjo tetraédrico (ângulos de $109,5^\circ$) e geometria molecular angular (ângulos de $104,6^\circ$), devido à repulsão dos dois pares de elétrons livres no átomo de oxigênio, comprimindo o ângulo H–O–H.

Questão: QO 04



A



B

Gabarito

A: idênticas

B-isômeros constitucionais

Questão: QO 05

A) Ácido acético < ácido cloroacético < ácido dicloroacético < ácido tricloroacético < ácido trifluoroacético

Razão: efeito indutivo dos haletos, que estabilizam a base conjugada. Quanto menos sentida a carga, mais estável a base conjugada, e mais ácido, o composto original. Efeito aditivo dos grupos substituintes eletroatraentes e eletronegatividade maior do fluor em relação ao cloro.

B) *p*-metoxifenol < fenol < *p*-fluorofenol < *p*-nitrofenol < *o,p*-dinitrofenol.

Razão: a estabilidade da base conjugada (fenolato) é maior quanto menos sentida a carga. Como a base é carregada negativamente, grupos eletrodoadores (-ome) a instabilizam, enquanto grupos eletrorretiradores agem em direção oposta, estabilizando a base e tornando o ácido conjugado mais forte. O efeito de ressonância é reforçado pelo efeito indutivo eletroatraente, a partir da base conjugada,

As estruturas das bases conjugadas devem ser escritas e as formas de ressonância apresentadas, assim como o momento dipolar.

Questão: BQ 01

A D-glicose é um poli-hidroxialdeído com 6 carbonos, sendo classificado como um monossacarídeo. Possui 4 centros quirais e são possíveis 16 estereoisômeros para essa estrutura.

Questão: BQ 02

Homopolissacarídeos são polissacarídeos compostos por apenas um tipo de resíduo de monossacarídeo em toda a sua estrutura química que se ligam através de ligações glicosídicas. Heteropolissacarídeos são polissacarídeos compostos por mais de um tipo de resíduo de monossacarídeos em sua estrutura química, esses resíduos se ligam através de ligações glicosídicas. Exemplo de polissacarídeo estrutural: celulose, quitina, peptideoglicano, agarose. Exemplo de polissacarídeo de reserva: amido, glicogênio.

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. Glicerofosfolípídeo: glicerol ligados a dois ácidos graxos por ligações ésteres e um fosfato inorgânico (PO₄) 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 (glicerofosfolípídeo).

Questão: BQ 04

O DNA difere do RNA em alguns aspectos tais como:

Bases nitrogenadas: DNA possui citosina, guanina, adenina e timina. No RNA, a timina é substituída por uracil.

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.

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) Falso. a velocidade máxima, V_{max} , de reação contendo inibidor competitivo será mantida.
- b) Falso. A ligação do inibidor misto com a enzima não bloqueia a ligação do substrato, mas provoca uma modificação da conformação da enzima que evita a formação do produto.
- c) Falso. Inibidor incompetitivo liga-se à enzima através de ligação reversíveis.

Questão: FQ 01

Taxa metabólica = 25 J s^{-1} , então em 1 h (3600 s) serão necessários $25 \text{ J s}^{-1} \times 3600 \text{ s}$, que corresponde a 90000 J ou 90 kJ de energia.

Para 1 mol de glicose, a energia fornecida é de $\Delta G = -2828 \text{ kJ}$, quantos mols de glicose serão necessários para fornecer o equivalente a -90 kJ?

1 mol --- -2828 kJ

X mol ---- -90 kJ

Portanto $x = 0,032 \text{ mol}$

Se 1 mol de glicose tem massa molar $M = 180 \text{ g}$, em 0,032 mol de glicose teremos massa (m) de $m = 5,76 \text{ g}$.

Questão: FQ 02

a) $\Delta H_f^\circ(\text{ciclopropano}) = -\Delta H_c^\circ(\text{ciclopropano}) + 3\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 3\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$

$$\Delta H_f^\circ(\text{ciclopropano}) = 2091 \text{ kJ mol}^{-1} + (3 \times -393,51 \text{ kJ mol}^{-1}) + (3 \times -285,83 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{ciclopropano}) = 53 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) $\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{propeno}) - \Delta H_f^\circ(\text{ciclopropano})$

$$\Delta H_r^\circ = 20,42 \text{ kJ mol}^{-1} - 53 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^\circ = -33 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Questão: FQ 03

Assumindo que o gás seja ideal, sua pressão é proporcional a concentração.

$$p = \frac{n}{V} RT$$

$$p = [] RT$$

No caso de a reação ser de primeira ordem, tem-se que:

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

Uma vez que a pressão de um gás ideal é proporcional a sua concentração é possível escrever a equação acima na seguinte forma em função da pressão:

$$p(N_2O_5)_t = p(N_2O_5)_0 e^{kt}$$

Logo, substituindo os valores fornecidos, tem-se que:

$$p(N_2O_5)_t = (0,500 \text{ atm}) e^{[-(5,12 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1})(60,0 \text{ s})]}$$

$$p(N_2O_5)_t = 0,368 \text{ atm}$$

Questão: FQ 04

Uma vez que o processo ocorre à pressão constante é possível determinar a variação de entalpia a partir de sua definição físico-química.

$$\Delta H = q_p$$

Assim, tem-se que:

$$\Delta H = 6.025 J$$

Para calcular a variação de energia do processo basta utilizar a expressão matemática que a relaciona com a variação de entalpia.

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(pV)$$

$$\Delta E = \Delta H - \Delta(pV)$$

O termo $\Delta(pV)$ pode ser calculado da seguinte forma:

$$\Delta(pV) = p\Delta V = p(V_{final} - V_{inicial})$$

Assim, tem-se que:

$$\Delta(pV) = (1,0 \text{ atm})(0,0180 - 0,0196)L$$

$$\Delta(pV) = -1,6 \times 10^{-3} L \cdot atm$$

Uma vez que 1L.atm equivale à 101,325 J, tem-se que:

$$\Delta(pV) = -0,16 J$$

Por fim, tem-se que:

$$\Delta E = 6.025 J - (-0,16 J)$$

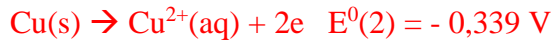
$$\Delta E = 6.025,16 J$$

Ou seja,

$$\Delta E \approx \Delta H$$

Questão: FQ 05

a)



b)

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

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

1 V = J/C, logo:

$$\Delta G_{\text{reação}}^0 = -2(96.450 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1})(0,4602 \text{ J} \cdot \text{C}^{-1})$$

$$\Delta G_{\text{reação}}^0 = -88.772,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

c)

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

ou

$$-nFE^0(\text{reação}) = -RT \ln K$$

$$-88.772,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}(298,15 \text{ K}) \ln K$$

$$\ln K = \frac{88.772,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.478,82 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$K = e^{35,81}$$

$$K \approx 3,60 \times 10^{15}$$

d) A quantidade de íons Ag^+ em solução no estágio de equilíbrio eletroquímico é praticamente nula. Quase toda prata está na forma de prata metálica.

e) Os dados mostram que o processo eletroquímico global ocorre com diminuição da energia livre de Gibbs, assim é possível do ponto de vista termodinâmico usar essa reação química espontânea para induzir uma corrente elétrica, o que melhor caracteriza o sistema como uma célula galvânica.