

IQB-PPGQB

E-mail: ppgqb.ufal@gmail.com

GABARITO PROVA PARA SELEÇÃO DE MESTRADO E DOUTORADO DO PPGQB 2020.1

QA 01. a) $pK_a = 4,10$ b) $pH = 4,28$

QA 02. a) Para as curvas de titulação I e II o titulante foi um ácido forte, pois com aumento do volume do titulante, ocorreu redução do valor do pH. Já para as curvas III e IV, o titulante foi uma base forte, pois com aumento do volume do titulante, ocorreu aumento do pH medido.

b) I = base forte e II = base fraca (para base forte o pH inicial é mais alto, e para base fraca, é observada um menor valor de pH e uma zona de tamponamento).

III = ácido fraco e IV = ácido forte (para o ácido forte o pH inicial é mais baixo, enquanto que para o ácido fraco, é observada uma zona de tamponamento, em um maior valor de pH).

c) Cerca de 14,00 mL, uma vez que equivale aproximadamente a metade do volume do ponto de equivalência.

QA 03. a) $Cd^{2+}_{(aq)} + 4CN^{-}_{(aq)} \rightleftharpoons [Cd(CN)_4]^{2-}_{(aq)}$

b) $\beta_4 = K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4$

$$\beta_4 = 10^{5,48} \times 10^{5,14} \times 10^{4,56} \times 10^{3,58}$$

$$\beta_4 = 10^{18,76} = 5,75 \times 10^{18}$$

c) $K_{instabilidade} = (1/K_{formação}) = (1/\beta_4)$

$$K_{instabilidade} = (1/5,75 \times 10^{18})$$

$$K_{instabilidade} = 1,74 \times 10^{-19}$$

d) 1° Calcular a concentração inicial de cobre após a diluição

$$[Cd^{2+}] = \frac{[Cd^{2+}]_{inicial} \times V_{inicial}}{V_{final}} = \frac{(1,5 \times 10^{-3}) \text{ mol.L}^{-1} \times 200 \text{ mL}}{(200 + 250) \text{ mL}} = 6,7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

2° Calcular a concentração inicial de cianeto após a diluição

$$[CN^{-}] = \frac{[CN^{-}]_{inicial} \times V_{inicial}}{V_{final}} = \frac{0,2 \text{ mol.L}^{-1} \times 250 \text{ mL}}{(200 + 250) \text{ mL}} = 0,11 \text{ mol.L}^{-1}$$

3° Montar a tabela com os valores no equilíbrio:

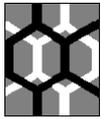
	$Cd^{2+}_{(aq)}$	+	$4CN^{-}_{(aq)}$	\rightleftharpoons	$[Cd(CN)_4]^{2-}_{(aq)}$
Início	$6,7 \times 10^{-4}$		0,11		0
Reage/forma	$\approx 6,7 \times 10^{-4}$		$-4(6,7 \times 10^{-4})$		$+ 6,7 \times 10^{-4}$
Equilíbrio	x		0,11		$6,7 \times 10^{-4}$

4° Resolver a equação:

$$K_f = \frac{[Cd(CN)_4]^{2-}}{[Cd^{2+}][CN^{-}]^4} \Rightarrow 5,75 \times 10^{18} = \frac{6,7 \times 10^{-4}}{(x)(0,11)^4}$$

$$x = 7,96 \times 10^{-19}$$

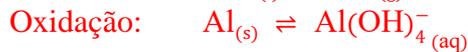
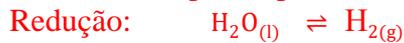
$$[Cd^{2+}] = 7,96 \times 10^{-19} \text{ mol.L}^{-1}$$



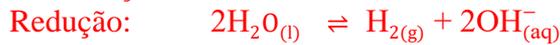
IQB-PPGQB

E-mail: ppgqb.ufal@gmail.com

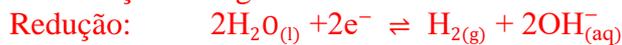
QA 04. 1º Separe o processo em semirreações:



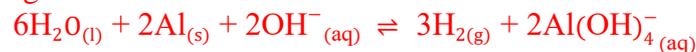
2º Balanço de massa:



3º Balanço de carga:



4º Multiplique cada semirreações por um fator apropriado e some as mesmas para obter a equação global balanceada:



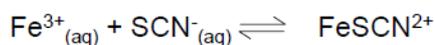
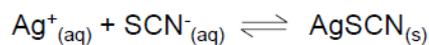
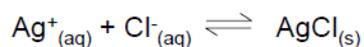
QA 05. n° de mols de Ag^+ em excesso = n° de mols de $\text{SCN}^- = V_{\text{SCN}^-} \times [\text{SCN}^-] = 5,20 \text{ mL} \times 0,150 \text{ mol L}^{-1} = 0,780 \text{ mmol}$

n° de mols de Ag^+ inicial = $V_{\text{AgNO}_3} \times [\text{AgNO}_3] = 50,00 \text{ mL} \times 0,025 \text{ mol L}^{-1} = 1,25 \text{ mmol}$

n° de mols de $\text{Cl}^- = n^\circ$ de mols de Ag^+ gasto = n° de mols de Ag^+ inicial - n° de mols de Ag^+ em excesso = $1,25 \text{ mmol} - 0,780 \text{ mmol} = 0,470 \text{ mmol}$

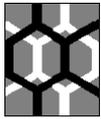
massa de $\text{NaCl} = 0,47 \text{ mmol} \times 58,44 \text{ g mol}^{-1} = 27,47 \text{ mg}$ em 25 mL de solução inicial. Em 100,0 mL a massa de $\text{NaCl} = 109,9 \text{ mg} = 0,1099 \text{ g}$

Reações



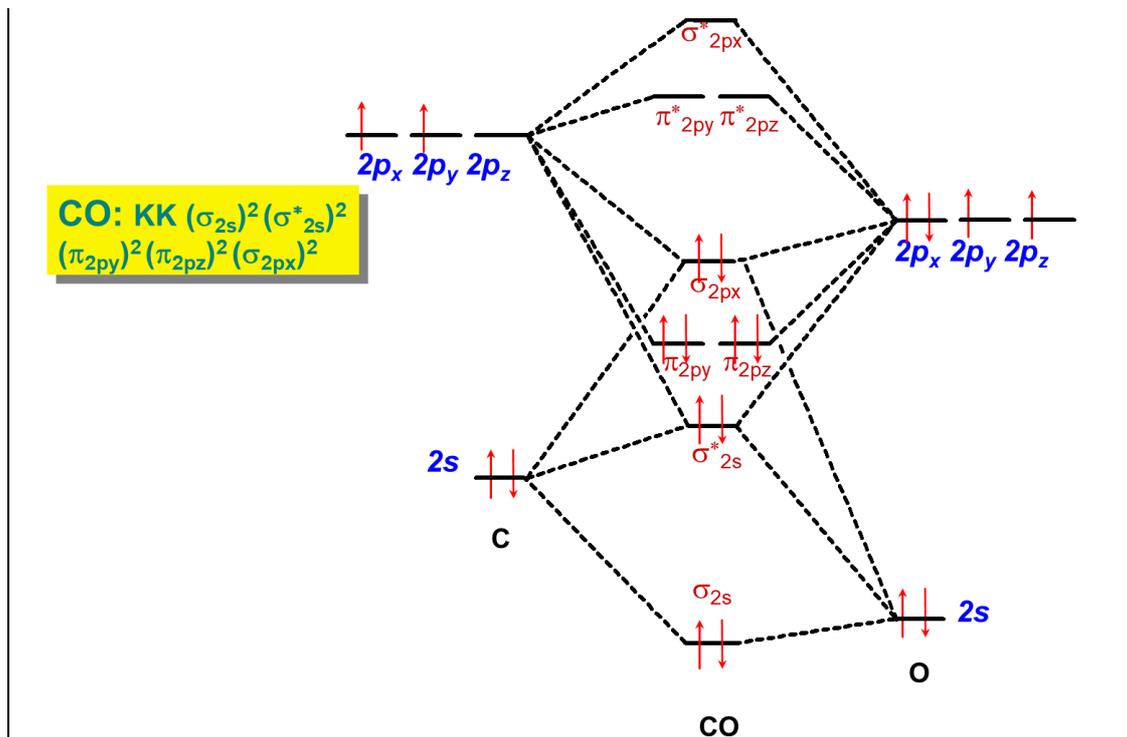
QI 01. a) 1 b) 3 c) 2 d) 4 e) 0 f) 3

QI 02. O candidato deve pelo menos construir o diagrama de orbitais moleculares da molécula de CO como indicado a seguir e a partir dele responder os itens a) e b)



IQB-PPGQB

E-mail: ppgqb.ufal@gmail.com

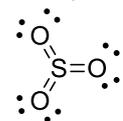


a) a ordem de ligação = $(n^\circ \text{ de e ligantes} - n^\circ \text{ de e não ligantes})/2$
para CO é: $(8-2)/2 =$ ordem de ligação 3
para CO^+ é: $(7-2)/2 =$ ordem de ligação 2,5

b) A partir da ordem de ligação é possível prever que a energia de ligação será maior para a molécula de CO e o comprimento de ligação será maior para o íon CO^+

QI 03.

a) óxido sulfúrico, anidrido sulfúrico ou trióxido de enxofre
 SO_3 , total de elétrons de valência para a espécie = 24e.

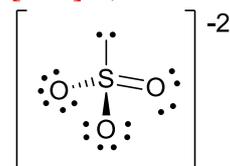


Expansão do octeto para o S.

Hibridização = sp^2 . Geometria da molécula = trigonal plana.

b) íon sulfito

$[\text{SO}_3]^{-2}$, total de elétrons de valência para a espécie = 26e.



Expansão do octeto para o S.

Hibridização = sp^3 . Geometria do íon = trigonal piramidal (derivada de uma tetraédrica).

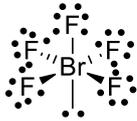


IQB-PPGQB

E-mail: ppgqb.ufal@gmail.com

c) pentafluoreto de iodo

BrF_5 , total de elétrons de valência para a espécie = 42e.

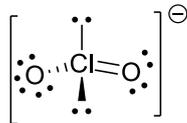


Expansão do octeto para o Br.

Hibridização = sp^3d^2 . Geometria da molécula = piramidal de base quadrada (derivada de uma octaédrica).

d) íon clorito

$[\text{ClO}_2]^-$, total de elétrons de valência para a espécie = 20e.



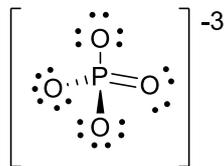
Expansão do octeto para o Cl.

Geometria do íon = angular (derivada de uma tetraédrica).

Hibridização = sp^3 .

e) íon fosfato

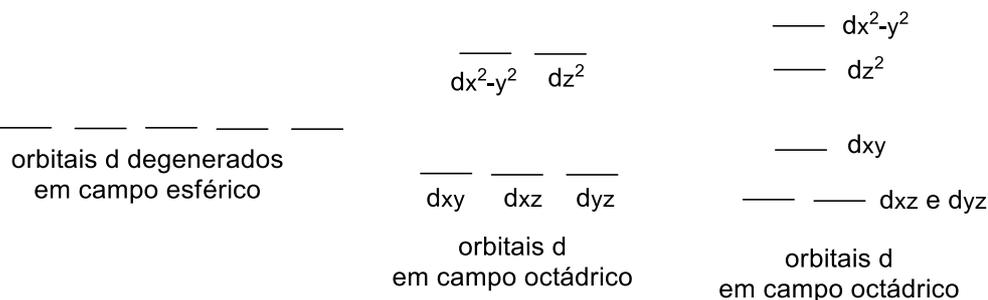
$[\text{PO}_4]^{-3}$, total de elétrons de valência para a espécie = 32e.



Expansão do octeto para o P.

Hibridização = sp^3 . Geometria do íon = tetraédrica..

QI 04.

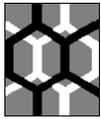


QI 05.

a) $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^n$, $n = +2$ $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3]^n$, $n = -3$ $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{F}_6]^n$, $n = -3$
 $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{en})_3]^n$, $n = +2$ $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ox})_2(\text{OH}_2)_2]^n$, $n = -2$ $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{py})_2]^n$, $n = +2$ e
 $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{en})_2]^n$, $n = +1$.

b) - Se a ligação no $[\text{MnO}_4]^-$ fosse 100% iônica, as cargas seriam +7 e -2 para os átomos de Mn e O, respectivamente?

- O modelo de cargas não é realístico.

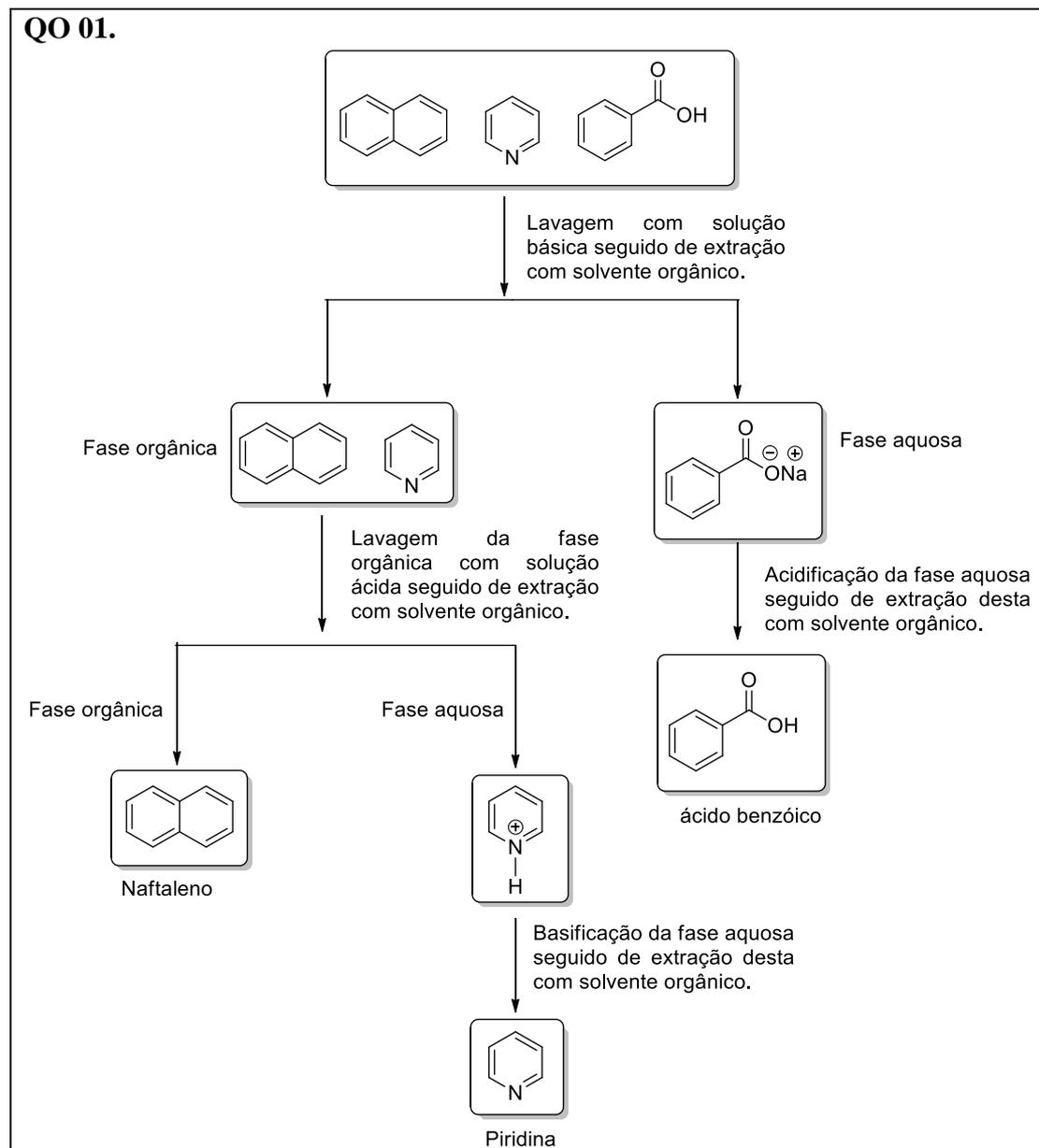


IQB-PPGQB

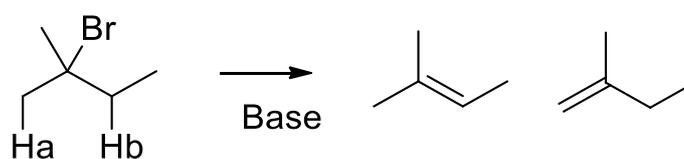
E-mail: ppgqb.ufal@gmail.com

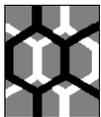
- Aplicando o princípio da eletroneutralidade de Pauling, a carga em cada elemento do $[\text{MnO}_4]^-$, supondo Mn com carga de +1, as cargas em cada átomo de O seria de -0,5.
- As ligações Mn-O apresentam forte caráter covalente, até mesmo porque uma carga de +7 para o Mn provoca grande polarizabilidade sobre as nuvens eletrônicas dos átomos de O, promovendo a covalência.

QO 01.



QO 02.





IQB-PPGQB

E-mail: ppgqb.ufal@gmail.com

Quando é usado étoxido (base menos impedida) o produto de Zaitsev é o principal. Isso por que bases menos impedidas tem acesso aos hidrogênios β (tipo H_b) mais facilitado, gerando como produto principal o alceno mais substituído (produto de Zaitsev). Ao usar bases estericamente impedidas como *tert*-butóxido há uma inversão e o produto de Hofmann será preferencial, isso por que bases mais impedidas terão acesso mais facilitado aos hidrogênios β (tipo H_a). Logo a escolha da base pode ser estratégica para a obtenção do alceno desejado.

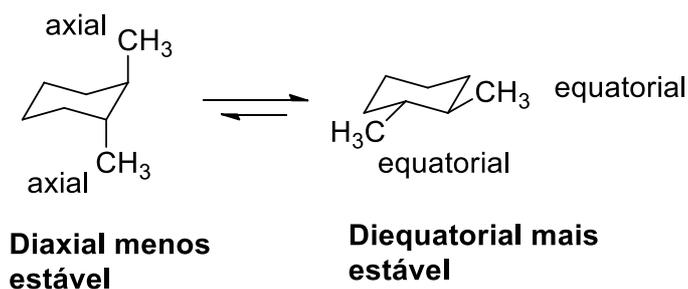
QO 03 Esta questão aborda como os tipos de interações intermoleculares podem interferir nas propriedades físicas das substancias.

a) O isobutileno não apresenta momento de dipolo significativo, mas a acetona apresenta momento de dipolo líquido. Portanto, as moléculas de acetona irão experimentar maiores interações **atrativas do tipo dipolo-dipolo** dos que as moléculas de isobutileno. Em consequência, a acetona apresenta ponto de ebulição mais elevado que o isobutileno.

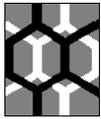
b) Todas as substancias apresentam a mesma fórmula molecular (C₃H₉N), mas apresentam propriedades físicas muito diferentes como resultado da **ligação de hidrogênio**. A trimetilamina não apresenta ligações de hidrogênio, logo tem o menor ponto de ebulição, já a etilmetilamina apresenta ligação de hidrogênio e tem ponto de ebulição mais elevado. Finalmente, a propilamina, que apresenta o maior ponto de ebulição das três substancias, apresenta duas ligações de hidrogênio, o que explica essa diferença.

Essas três substancias são hidrocarbonetos, substancias que contém apenas carbono e hidrogênio. Se compararmos os pontos de ebulição dessas substancias uma tendência importante se torna aparente. O ponto de ebulição aumenta com o aumento da massa molecular. Isso pode ser justificado considerando-se os **momentos de dipolo induzidos** que são mais efetivos em hidrocarbonetos maiores.

QO 04.



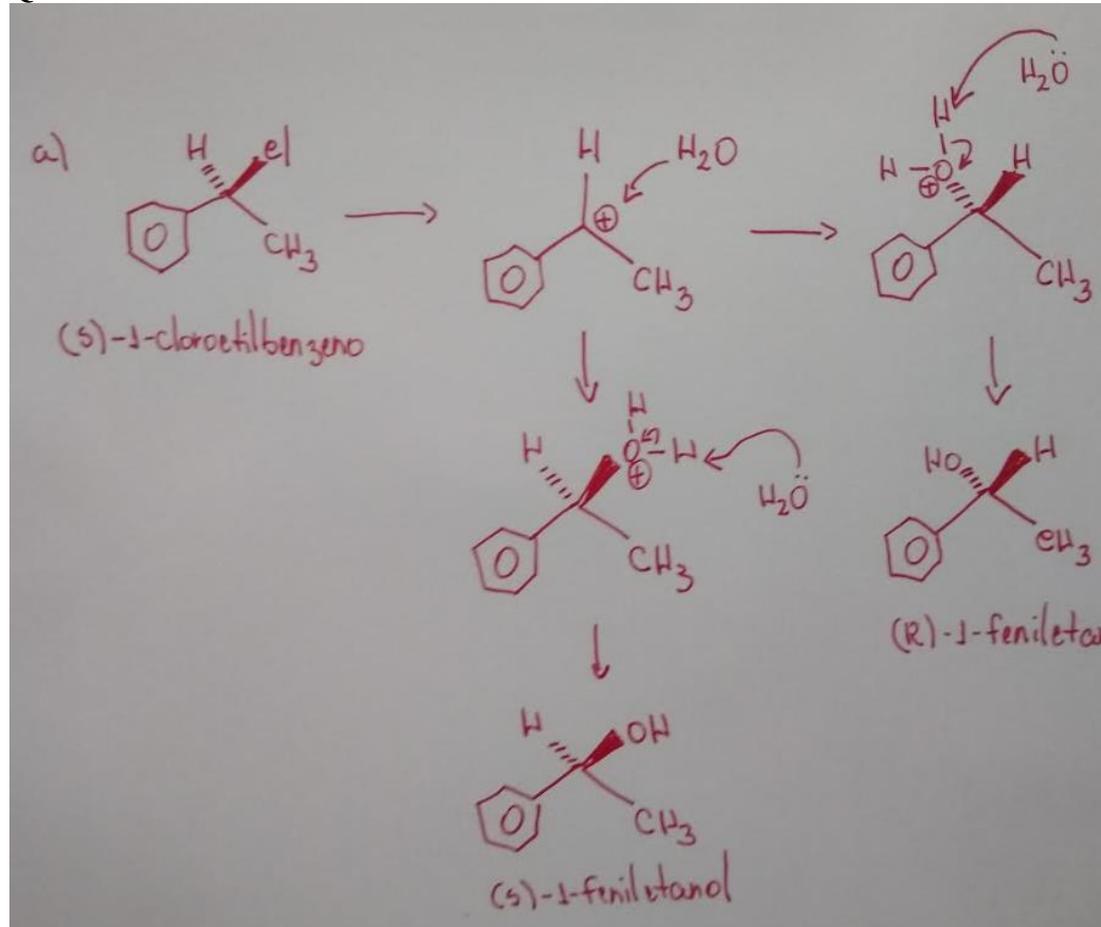
A conformação mais estável é aquela em que as metilas se encontram na posição equatorial (diequatorial), pois evitam as interações 1,3-diaxial presente na conformação diaxial.



IQB-PPGQB

E-mail: ppgqb.ufal@gmail.com

QO 05.



b) Quando o carbocátion é formado, embora a ionização seja completa, o grupo de saída ainda não se difundiu para longe do carbocátion, bloqueando assim parcialmente o ataque do nucleófilo do mesmo lado que se encontrava o grupo de saída. Assim, inicialmente, o ataque é mais favorável pelo lado oposto ao grupo de saída, e o produto de inversão de configuração é predominante. Após o grupo de saída ter se difundido, o ataque em ambas as faces do carbocátion ocorrem igualmente, e quantidade iguais dos enantiômeros são produzidas

BQ 01. a) Está ocorrendo uma inibição não-competitiva, além da identificação o aluno deve correlacionar as mudanças nos parâmetros cinéticos k_m e V_{max} . O K_m é mantido na presença do inibidor e o V_{max} é diminuído na presença do inibidor. Esse evento deve vir explicado da interação do inibidor em um sítio alostérico, ou seja, o inibidor não ocupa o sítio ativo da enzima como ocorre nas inibições competitivas.
b) A concentração de substrato na qual a reação alcança metade da velocidade máxima (V_{max}).
c) Descrever a diminuição da energia de ativação, sendo essa responsável pela aceleração das reações catalisadas pelas enzimas.



IQB-PPGQB

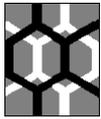
E-mail: ppgqb.ufal@gmail.com

BQ 02. 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.

BQ 03. O aluno deve descrever a composição das três biomoléculas:
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.
A diferença estrutural que deve ser ressaltada é a anfipatia do glicerofosfolípídeo relacionando a função estrutural de composição das membranas biológicas. Ceras e TAG tem natureza apolar sendo armazenadas sem presença de água.

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. Uracil é uma base que é produto da desaminação da citosina e apresenta 3 formas isoméricas, resultando em maior instabilidade ao RNA.
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.

BQ 05
a) Proteínas são polímeros constituídos por cadeia de L-alfa-aminoácidos ligados por ligações peptídicas (amida), os quais podem ser apolares, polares neutros ou polares carregados (positiva ou negativamente), e cuja sequência está codificada geneticamente na molécula de ácido-desoxirribonucleico. Do ponto de vista da composição, podem ser simples, contendo apenas aminoácidos, ou conjugadas, contendo outras biomoléculas ou metais (glicoproteínas, lipoproteínas, nucleoproteínas, metaloproteínas etc). Do ponto de vista da solubilidade, podem ser solúveis em diferentes solventes (água, etanol 50-80%, soluções fracamente salinizadas com sulfato de amônia etc.) ou não; em geral, solúveis em soluções aquosas (fracamente salinas ou não) ou insolúveis nas mesmas, e podem ter apenas uma cadeia (monomérica) ou algumas cadeias (diméricas, triméricas, tetraméricas, oligoméricas). Quanto à forma, podem ser fibrosas (queratina, colágeno etc.) ou globulares (albumina, hemoglobina, enzimas como amilase etc.), e quanto à funcionalidade, podem ter função estrutural (sustentação etc.) ou dinâmica (enzimas, receptores, transportadores, defesa etc.).



IQB-PPGQB

b) As proteínas possuem 4 níveis estruturais. A estrutura primária do polipeptídeo corresponde ao número e combinação de aminoácidos ligados sequencialmente (do grupo N-terminal para o grupo carboxila-terminal) por ligações peptídicas (gerando amidas com caráter de dupla ligação, não permitindo que a molécula gire sobre a mesma), e define as propriedades que a proteína terá. A estrutura secundária deve-se às ligações de hidrogênio que se estabelecem entre as ligações peptídicas de aminoácidos relativamente próximos, intracadeia (moléculas monoméricas) ou intercadeia (moléculas oligoméricas posicionadas de forma paralela ou antiparalela), dando origem respectivamente a estruturas em hélice (principalmente alfa) ou folha beta-pregueada. A folha beta-pregueada também ocorre intracadeia, desde que as ligações de hidrogênio ocorram entre ligações peptídicas de aminoácidos distantes de cadeia que se dobra no sentido contrário. Uma particularidade da estrutura secundária é que seus grupos hidrofílicos estão voltados para o interior do eixo principal da molécula, enquanto os hidrofóbicos estão voltados para o exterior, e esse é o nível máximo de estrutura das proteínas fibrosas. A estrutura terciária se deve às interações entre os diferentes grupos laterais de aminoácidos, geralmente situados em posições relativamente distantes na estrutura primária, e envolvem desde ligações de hidrogênio, iônicas, ligações dipolo-dipolo, forças de dispersão de London e ligações hidrofóbicas até ligações covalentes do tipo dissulfeto, garantindo um formato tridimensional à proteína. Uma cadeia em estrutura terciária geralmente é formada a partir da estrutura monomérica em estrutura secundária, assumindo, então, formato tridimensional em que os grupos hidrofílicos estão majoritariamente voltados para o exterior. Esse é o nível mínimo de uma proteína globular, solúvel em soluções aquosas ou fracamente salinas ou etanólicas (50-80%). Finalmente, a estrutura quaternária de proteínas globulares complexas é formada a partir da junção de mais de uma cadeia enovelada em estrutura terciária, idênticas ou não, através dos mesmos tipos de interações que contribuem para formar cada estrutura terciária (principalmente interações fracas, como ligações de hidrogênio e forças de dispersão de London).

A proteína albumina da clara do ovo tem estrutura globular, e torna-se branca-opaca e sólida pela desnaturação definitiva provocada pelo calor (fritura ou fervura), em função da destruição da maior parte de todos os tipos de ligações envolvidas na estrutura terciária e quaternária da mesma. Isso expõe cadeias laterais hidrofóbicas (que repelem a água) originalmente intramoleculares que, então, se agregam, formando uma rede. Por outro lado, o fio de cabelo seco é formado por várias cadeias de queratina ligadas entre si por diferentes ligações, a maioria delas ligações de hidrogênio, e no caso do cabelo cacheado, por muitas pontes dissulfeto circundadas por mais ligações de hidrogênio. No estado seco, as cadeias de queratina apresentam estrutura estática (as subunidades polipeptídicas têm mobilidade restrita). À medida que o conteúdo de água aumenta (penetração parcial da água nas cavidades de superfície), ocorre expansão da proteína (aumento da mobilidade e flexibilidade), pois muitas das ligações de hidrogênio são desfeitas. É nelas, portanto, que se interfere quando se usa a “chapinha” a 150 °C para remodelar os cabelos (de cacheados para ondulados ou de ondulados para lisos) – retira-se água dos fios e refaz-se parte das pontes de hidrogênio em novas posições, estirando-se mais os fios. Esse tipo de interferência (apenas nas ligações de hidrogênio) ainda permite à proteína voltar ao estado original se exposta novamente a água.



IQB-PPGQB

E-mail: ppgqb.ufal@gmail.com

FQ 01

1) a) $\Delta U = 0$ (processo isotérmico)

$$W = -1,57 \text{ kJ ou } -1573 \text{ J}$$

$$Q = -W \Rightarrow Q = +1,57 \text{ kJ ou } +1573 \text{ J}$$

b) $\Delta U = 0$

$$W = -1,13 \text{ kJ ou } -1134 \text{ J}$$

$$Q = -W \quad Q = +1,13 \text{ kJ ou } +1134 \text{ J}$$

c) $\Delta U = 0$

$$W = 0$$

$$Q = 0$$

d) W máximo é obtido na expansão isotérmica reversível. $W_a > W_b$.

FQ 02

$$\Delta U = Q + W$$

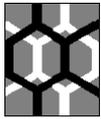
$$Q = m C_p \Delta T$$

$$Q = 528 \text{ cal} \Rightarrow Q = 2207 \text{ J}$$

$$W = -P \cdot \Delta V$$

$$W = -623 \text{ J}$$

$$\Delta U = 1584 \text{ J}$$



IQB-PPGQB

E-mail: ppgqb.ufal@gmail.com

FQ 03

i) $\Delta H_{\text{comb}}^{\circ} = -5645 \text{ kJ mol}^{-1}$

ii) $\sum_{\text{prod}} \nu H^{\circ} - \sum_{\text{reag.}} \nu H^{\circ}$

$4 \times (-694,0) - [-2222 + (-285,8)]$

ii) $\Delta H_{\text{reac}}^{\circ} = -268,2 \text{ kJ mol}^{-1}$

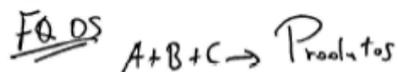
O processo mais vantajoso é a oxidação aeróbica completa da sacarose (processo i).

FQ 04



ânodo (-) // Cátodo (+)

FQ 05



(a) $v = k[A]^a[B]^b[C]^c$

$\frac{(2)}{(1)} = \frac{(2,50)^a (1,25)^b (1,25)^c}{(1,25)^a (1,25)^b (1,25)^c} = \frac{12,4}{8,7}$

$\left(\frac{2,50}{1,25}\right)^a = 2$

$2^a = 2 \rightarrow \boxed{a=1}$

$\frac{(3)}{(1)} = \frac{(1,25)^a (3,02)^b (1,25)^c}{(1,25)^a (1,25)^b (1,25)^c} = \frac{59,8}{8,7}$

$\left(\frac{3,02}{1,25}\right)^b \cong 5,84$

$(2,416)^b \cong 5,84$

$b = \frac{\log(5,84)}{\log(2,416)} \rightarrow b = 1,997$
 $\boxed{b \cong 2,0}$



IQB-PPGQB

E-mail: ppgqb.ufal@gmail.com

$$\frac{(4)}{(3)} = \frac{(1,25)^a (3,00)^b (3,75)^c}{(1,25)^a (3,00)^b (1,25)^c} = \frac{457}{50,8}$$

$$\left(\frac{3,75}{1,25}\right)^c \approx 9,0$$

$$(3)^c \approx 9,0$$

$$c \approx 2,0$$

$$v = k [A]^1 [B]^2 [C]^2$$

v

(b) : Ordem Global = 1 + 2 + 2 = 5

(c) $v = k (A) (B)^2 (C)^2$

$$k = \frac{8,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(1,25 \frac{\text{mol}}{\text{L}}) (1,25 \frac{\text{mol}}{\text{L}})^2 (1,25 \frac{\text{mol}}{\text{L}})^2}$$

$$k = \frac{8,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(1,25 \frac{\text{mol}}{\text{L}})^5} \rightarrow k \approx 2,85 \text{ M}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$$

$\frac{\text{mol}}{\text{L}} = \text{M}$

d)

$$v = (2,85 \text{ M}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}) (3,0 \text{ M}) (1,0 \text{ M})^2 (1,15 \text{ M})^2$$

$$v \approx 1134,8 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$