

Resumo de Análises

5.

$$E = E^0 - 0,0592 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right)$$

$$E_{\text{INICIAL}} = 0,770 \text{ V}$$

$[\text{Ce}^{4+}] = 0,02 \text{ mol/l} \Rightarrow$ consome Fe^{2+} na solução

$$\Rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = \frac{0,20 \times 0,5 - 0,01}{0,5 \text{ l}} = 0,18 \text{ mol/l}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{0,20 \times 0,5 + 0,01}{0,5} = 0,22 \text{ mol/l}$$

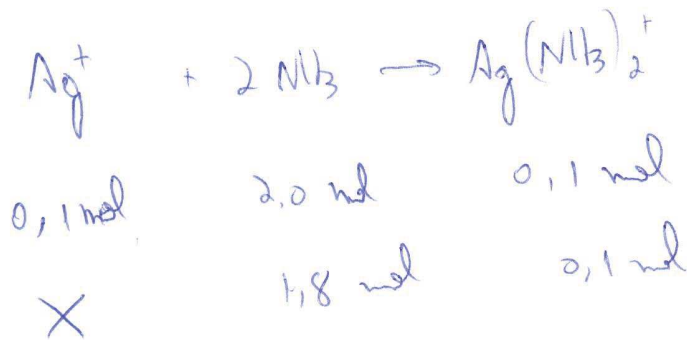
$$E_{\text{FINAL}} = 0,770 - 0,0592 \log \left(\frac{0,18}{0,22} \right) \Rightarrow E_{\text{f. final}} = 0,775 \text{ V}$$

Logo: a variação de potencial será $0,775 - 0,770 = 0,005 \text{ V}$

6

$$K_{\text{INST}} = 5,99 \cdot 10^{-8} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$



$[\text{NH}_3] = 1,8 \text{ mol/l}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,1 \text{ mol/l}$
$[\text{Ag}^+] = 1,85 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$
$[\text{NO}_3^-] = 0,1 \text{ mol/l}$

$$K_f = \frac{1}{K_{\text{INST}}} = 1,669 \cdot 10^7$$

$$1,669 \cdot 10^7 = \frac{0,1}{[\text{Ag}^+](1,8)^2}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0,1}{1,669 \cdot 10^7 \cdot (1,8)^2}$$

$$= 1,85 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$$

Bioquímica

07- Sobre enzimas:

- a) Por que o modelo “chave e fechadura” não é mais aceito para explicar a atividade catalítica de uma enzima?.

GABARITO

O modelo "chave e fechadura" não pode ser aplicada à catálise enzimática porque uma enzima totalmente complementar a seu substrato seria muito pouco eficiente. Uma enzima perfeitamente complementar ao seu substrato impede a reação estabilizando o substrato. A noção moderna de catálise enzimática fundamenta que a enzima precisa ser complementar ao estado de transição da reação. Isto significa que as interações ótimas (ligações fracas) entre o substrato e a enzima podem ocorrer apenas no estado de transição. As interações de ligações fracas entre a enzima e o substrato são as que fornecem a maior parte da força que dirige a catálise enzimática. Estas ligações formadas no estado de transição fazem a contribuição primária para a catálise. A enzima precisa fornecer os grupos funcionais para as interações iônicas, pontes de hidrogênio e outras interações e também posicionar esses grupos, de tal forma que a energia de ligação atinja seu ótimo no estado de transição.

- b) Por que as enzimas permitem obter alta velocidade de reação?

GABARITO

As enzimas aceleram a velocidade de uma reação por diminuir a **energia livre de ativação** da mesma, sem alterar a termodinâmica da reação, ou seja: a energia dos reagentes e produtos da reação enzimática e de sua equivalente não enzimática são idênticas. Para se superar a energia de ativação de uma reação, passa-se pela formação de um estado intermediário chamado "estado de transição", sempre um composto instável e de alta energia, representado por "ES", ligado ao sítio catalítico.

08) Sobre estrutura de proteínas, responda:

- a) Quais são os tipos de estrutura secundária das proteínas? Explique as diferenças entre eles.

GABARITO

A estrutura secundária das proteínas é formada por alfa-hélice, β -folhas e alças. Na α -hélice a cadeia polipeptídica tem uma forma de espiral em torno de um eixo longitudinal imaginário com os grupos R (cadeia lateral) para o exterior da espiral. A cada volta da hélice ocorrem cerca de 3,6 resíduos que se estende por 5,4Å no eixo. As hélices são estabilizadas por pontes de hidrogênio quase lineares entre os grupos NH e CO de resíduos que na seqüência são separados por 4 posições. Na conformação beta o esqueleto das cadeias polipeptídicas é estendido em ziguezague. Na conformação beta as ligações de pontes de hidrogênio, entre as ligações peptídicas de cadeias polipeptídicas adjacentes, podem ser tanto intracadeias quanto intercadeias. Outro tipo de estrutura é a curvatura beta ou torção beta. Nesta estrutura, a cadeia polipeptídica muda abruptamente de direção, assume a direção inversa (estas curvas geralmente conectam as extremidades de dois segmentos adjacentes de uma folha beta pregueada antiparalela) formando uma curva fechada ($\sim 180^\circ$) envolvendo quatro aminoácidos (o grupo do primeiro aminoácido estão ligados por pontes de hidrogênio ao grupo do quarto aminoácido). Os resíduos de glicina e prolina geralmente ocorrem nas torções beta.

- b) Qual é o tipo de estrutura da mioglobina? Explique.

GABARITO

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

Biotecnologia

15) GABARITO

A técnica de PCR, denominada Reação em Cadeia da Polimerase, se baseia na amplificação de um fragmento de DNA através do emprego de um termociclador. Para isso cada reação deve consistir de DNA, primers (oligonucleotídeos iniciadores), dNTPs, MgCl₂, DNA polimerase, tampão apropriado, todos em concentrações adequadas.

Os ciclos de reação consistem de 3 etapas:

- Desnaturação: As amostras são incubadas em temperaturas de aproximadamente 94°C, por aproximadamente 1 minuto. Nesta etapa ocorre a separação das fitas de DNA.

- Anelamento: Incubação em temperaturas entre 50 e 65°C (dependendo da *T_{melting}* do par de primers). Nesta etapa ocorre o anelamento dos primers nas regiões complementares nas fitas de DNA.

- Extensão: Incubação em temperatura de 72°C, em que a DNA polimerase atua extendendo a fita de DNA pela adição das bases nitrogenadas complementares.

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

A detecção do produto formado pode ser feita através de uma corrida de eletroforese em gel de agarose ou poliacrilamida, seguida por coloração com brometo de etídeo, nitrato de prata ou outro corante de DNA.

16) GABARITO

a) Batelada:

Vantagens: menos contaminação, processo mais conhecido, início de estudos para o conhecimento do processo

Desvantagens: maiores tempos mortos, menor produtividade, gastos com preparos de inóculo

b) Batelada alimentada:

Vantagens: maior flexibilidade, permite trabalhar com baixa concentração de substratos inibitórios;

Desvantagens: maior necessidade de controle (automação), maior possibilidade de contaminação

c) Semi-contínuo:

Vantagens: pode ser usada na produção de enzimas por indução, simplicidade

Desvantagens: Controle do processo, baixa produtividade

d) Contínuo:

Vantagens: maior produtividade, melhora a qualidade do produto (mais estável), menor perda de tempo útil

Desvantagens: possibilidade de contaminação,

Questão de Química Geral

1) Em algumas reações, dois ou mais produtos diferentes podem ser formados por caminhos diferentes. Se o produto formado pela reação mais rápida predomina, diz-se que a reação está sob controle cinético. Se o produto formado for o mais estável termodinamicamente, diz-se que a reação está sob controle termodinâmico. Na reação do HBr com o intermediário reativo $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2^+$, em temperatura baixa, o produto predominante é $\text{CH}_3\text{CHBrCH}=\text{CH}_2$, mas, em temperatura mais alta, o produto predominante é $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$.

(a) Que produto se forma pelo caminho que tem energia de ativação mais alta?

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$, porque a carga positiva do intermediário reativo está em um átomo de carbono primário. Isto também está de acordo com o resultado de que, em temperaturas elevadas, este é o produto predominante porque existe energia suficiente para vencer a energia de ativação maior.

(b) O controle cinético predomina em temperatura mais baixa ou em temperatura mais alta? Explique suas respostas.

O controle cinético predomina em temperaturas mais baixas. O caminho de reação com a energia de ativação menor predomina em temperaturas mais baixas porque a barreira baixa leva a uma constante de velocidade maior e, conseqüentemente, a uma reação mais rápida.

Questão de Físico-química

9) Um automóvel experimental usa hidrogênio como combustível. No começo de uma corrida de teste, o tanque rígido de 30,0 L admitiu 16,0 atm de hidrogênio em 298 K. No fim da corrida, a temperatura era ainda 298 K, porém a pressão caiu para 4,0 atm.

(a) Quantos mols de H_2 foram queimados durante a corrida?

14,7 mol

(b) Quanto calor, em quilojoules, foi liberado pela combustão daquela quantidade de hidrogênio?

$-4,21 \cdot 10^3$ kJ

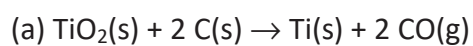
Dados:

$$R = 8,20574 \cdot 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

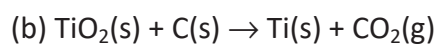
$$\Delta H_f^\circ(H_2O, l) = -285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Questão de Físico-química

10) Determine se o dióxido de titânio pode ser reduzido pelo carbono em 1000 K nas seguintes reações:



$\Delta G_r = +362 \text{ kJ mol}^{-1}$. Reação não espontânea.



$\Delta G_r = +366 \text{ kJ mol}^{-1}$. Reação não espontânea.

Sabendo que, em 1000 K, $\Delta G_f^\circ(\text{CO}, \text{g}) = -200 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -396 \text{ kJ mol}^{-1}$; e $\Delta G_f^\circ(\text{TiO}_2, \text{s}) = -762 \text{ kJ mol}^{-1}$.

EXAME DE SELEÇÃO PARA A PG (06/2017)

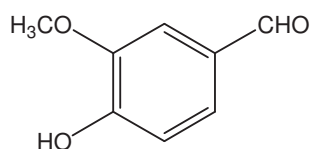
Respostas das Questões de Química Orgânica

Questão QO-11. Dissolveu-se um enantiômero (1,50 g) de um certo composto em etanol (50 mL). A solução obtida foi colocada em um tubo de polarímetro de 10,0 cm de comprimento e examinada no instrumento, obtendo-se um ângulo de desvio de $-1,74^\circ$. Qual é a rotação específica da substância nessas condições (20°C , $\lambda = 589\text{ nm}$)?

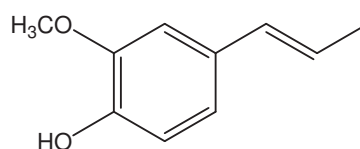
Resposta:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-1,74^\circ}{1,00\text{ dm} \times \frac{1,50}{50}\text{ g/mL}} = -58^\circ(\text{em etanol})$$

Questão QO-12. A *vanilina* (encontrada na baunilha) e o *isoeugenol* (encontrado no cravo) são aromatizantes muito úteis na indústria alimentícia. Sugira processos químicos para transformar a *vanilina* em *isoeugenol* e vice-versa.



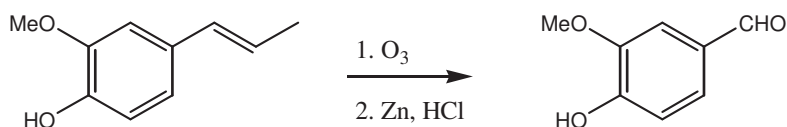
vanilina



isoeugenol

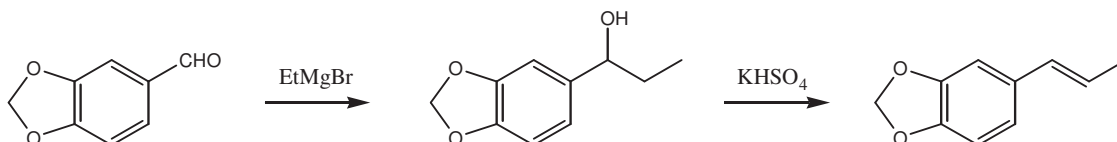
Resposta:

(a) Oxidação de dupla ligação $\text{C}=\text{C}$ com ruptura e formação de compostos carbonílicos ($\text{C}=\text{C} \rightarrow \text{CHO}$) pode ser feita com vários reagentes diferentes, mas o processo mais óbvio é a ozonólise seguida de tratamento redutivo:



A transformação no sentido oposto ($\text{CHO} \rightarrow \text{C}=\text{C}$) não é tão simples neste caso. O grupo fenólico livre destruiria reagentes de Grignard ou de Wittig que tentássemos usar e, por isso, precisaríamos utilizar dois equivalentes do reagente. Seria mais conveniente proteger o fenol antes dessa reação.

(b) Como analogia para a transformação no sentido $\text{CHO} \rightarrow \text{C}=\text{C}$, não deve haver problema com a reação abaixo:



Resposta das Questões de Química Geral

Questão QG-02. A acetona, com ponto de ebulição de 56,4 °C, e o clorofórmio, com ponto de ebulição de 61,2 °C, são miscíveis e formam um azeótropo com ponto de ebulição de 64,7 °C e composição de 80% em clorofórmio. O que deve ocorrer em uma destilação fracionada de uma mistura clorofórmio/acetona contendo 40% de clorofórmio?

Resposta:

Inicialmente destila o excesso de acetona na temperatura de 56,4 °C e depois destila o resíduo líquido (azeótropo) com o ponto de ebulição da mistura azeotrópica (64,7 °C).

Fonte: P. Atkins & L. Jones, Princípios da Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente, 5ª edição, Bookman Cia. Editora: Porto Alegre, 2012, capítulo 9.

Questão QG-04. Quais das seguintes moléculas ou íon podem funcionar como nucleófilo em uma reação de substituição nucleofílica? Justifique sua resposta.

NH₃ CO₂ Br⁻ SiH₄ SO₃ CH₄

Resposta:

Funcionam como nucleófilos somente NH₃ e Br⁻

Justificativa: Nas reações de substituição nucleofílica o reagente é um nucleófilo, que possui um par de elétrons que será utilizado para fazer a nova ligação ao carbono. Os nucleófilos são considerados bases de Lewis e os substratos são considerados ácidos de Lewis. Assim, aumentando a força de um nucleófilo ou de uma base, pode-se aumentar a velocidade de uma reação de substituição nucleofílica. A força dos nucleófilos é geralmente avaliada através da comparação de velocidades de reação.

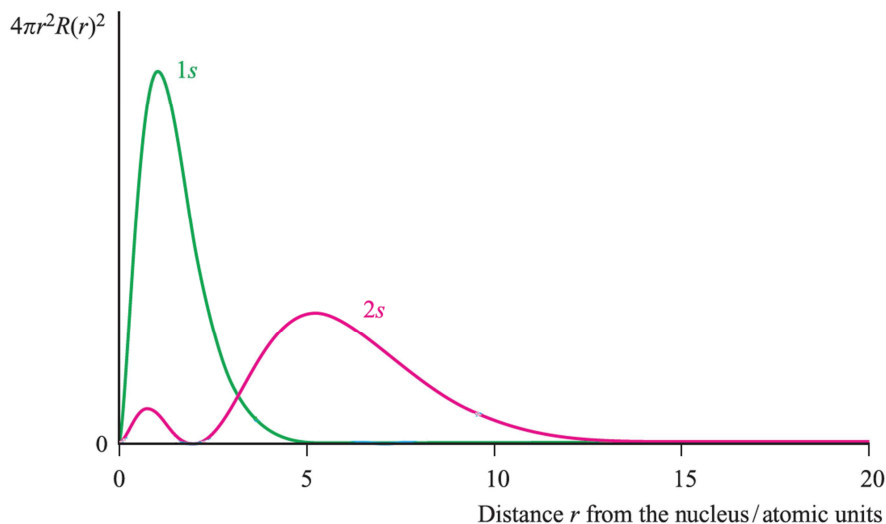
Usando comparações desse tipo, chega-se às seguintes conclusões gerais:

- 1) Um nucleófilo com carga negativa é sempre mais forte do que o seu ácido conjugado (OH⁻ é mais forte do que H₂O, NH₂⁻ é mais forte do que NH₃, Br⁻ é mais forte do que Br₂).
- 2) Quando se compara nucleófilos que diferem pelo átomo que ataca o carbono:
 - (a) Se os átomos pertencem à mesma fila da tabela periódica, a nucleofilicidade aumenta no mesmo sentido que a basicidade;
 - (b) Se os átomos estão na mesma coluna da tabela periódica, a nucleofilicidade varia na ordem inversa da basicidade.

Fonte: P. Atkins & L. Jones, Princípios da Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente, 5ª edição, Bookman Cia. Editora: Porto Alegre, 2012, capítulo 18.

RESPOSTAS

03 (a) A representação gráfica para a função de distribuição radial para o elétron numa distribuição esférica para ambos os casos é:



(b) No caso do orbital 1s, a distâncias muito pequenas a probabilidade é baixa, mesmo que ψ^2 seja alto, pois o número de parcelas de volume na camada é baixo.

No caso do orbital 2s, observamos 1 nó radial, que ilustra a distância onde a probabilidade de encontrar um elétron se aproxima de zero. Esse nó é resultado do valor zero na função de densidade de probabilidade.

Em ambos os casos (1s e 2s), o valor máximo indica a distância onde a probabilidade de encontrar o elétron é máxima.

13 Este espectro de absorção para o complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (íon d^5) é um exemplo de sistema alto spin. **(a)** Desta forma, observando o diagrama de Tanabe-Sugano conclui-se que as bandas estreitas são resultados de transições em que a energia independe da força do campo ligante (linhas horizontais no diagrama de Tanabe-Sugano). As bandas marcadas com * podem ser atribuídas à transições aos estados ${}^4A_{1g}$, 4E_g (4G) (bandas não resolvidas em ~ 25 kK) e 4E_g (4D). **(b)** Estas bandas são muito pouco intensas, pois são bandas proibidas por Spin, e todas as bandas envolvem o estado fundamental ${}^6A_{1g}$ e quartetos nos estados excitados.

14 (a) Nesta reação, o orbital a_1 da amônia (HOMO) interage com o orbital $1s$ vazio do próton, formando um orbital ligante e um antiligante. Como resultado, a redução de energia observada entre o orbital HOMO inicial (a_1) e novo orbital ligante t_2 torna o íon NH_4^+ mais estável que os precursores separados (NH_3 e H^+).

(b) A molécula de NH_3 é uma base, pois possui orbital HOMO com energia e simetria compatível para interagir com o orbital $1s$ do próton, e assim atua como doador de densidade eletrônica.