

## GABARITO QUÍMICA

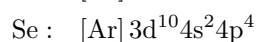
### Questão 1

Você trabalha em um laboratório que investiga as propriedades de nanomateriais semicondutores. Uma de suas pesquisas requer que você sintetize nanocristais de CdSe ao reagir CdO com Se em solução, em temperaturas elevadas. A solução de Se é preparada dissolvendo 150 mg do metal selênio em 25 mL de um solvente, o 1-octadeceno. Em outro frasco, 64 mg de CdO são dissolvidos em 3 mL de ácido oleico e 50 mL de 1-octadeceno, em 225 °C.

- (Valor: 0,5) **Determine** as configurações eletrônicas do Cd e do Se.
- (Valor: 0,5) **Determine** o grupo e o período do Cd e do Se na Tabela Periódica.
- (Valor: 0,5) **Explique** qual elemento tem maior probabilidade de formar um ânion no composto iônico CdSe.
- (Valor: 0,5) **Calcule** volume de solução de selênio precisa ser adicionado à solução de CdO.

### Gabarito

- a. As configurações eletrônicas:



- b. O Cd está no Grupo 12, Período 5. O Se está no Grupo 16, Período 4.

- c. O selênio possui maior energia de ionização e afinidade eletrônica. Assim, o Se deve formar o ânion  $\text{Se}^{2-}$  no composto iônico.

- d. Cálculo da quantidade de CdO.

$$n_{\text{Cd}} = \frac{m_{\text{CdO}}}{M_{\text{CdO}}} = \frac{64 \text{ mg}}{128 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}}} = 0,5 \text{ mmol}$$

Cálculo da concentração de selênio.

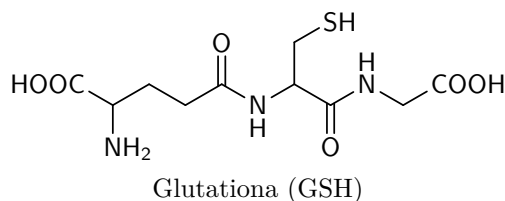
$$c_{\text{Se}} = \frac{n_{\text{Se,total}}}{V_{\text{Se,total}}} = \frac{\left( \frac{150 \text{ mg}}{79 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}}} \right)}{25 \text{ mL}} = 0,08 \text{ mmol mL}^{-1}$$

Como o Se e o CdO reagem na razão 1 : 1, são necessários 0,5 mmol de Se para reagir com todo o CdO. Cálculo do volume da solução de selênio.

$$V_{\text{Se}} = \frac{n_{\text{Se, reage}}}{V_{\text{Se, reage}}} = \frac{0,5 \text{ mmol}}{0,08 \text{ mmol mL}^{-1}} = \boxed{6,25 \text{ mL}}$$

## Questão 2

Nos mamíferos, o metabolismo gera subprodutos nocivos, como o peróxido de hidrogênio, os íons superóxido e radicais contendo oxigênio, designados pelo termo genérico *espécies reativas de oxigênio*. A glutatona (GSH) é um tripeptídeo importante, pois atua como potente antioxidante. O grupo tiol atua como alvo dos agentes oxidantes, perdendo um átomo de hidrogênio e formando uma ligação dissulfeto com outra molécula de GSH. Você está investigando maneiras de proteção contra o estresse oxidativo e precisa saber mais sobre a química desse composto essencial.



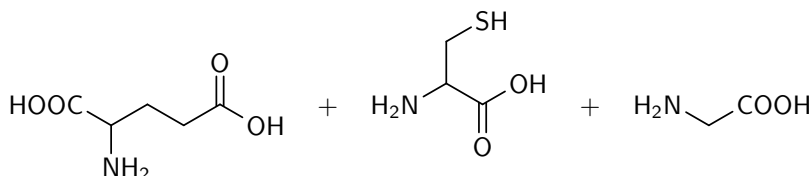
Os valores de  $pK_a$  da glutatona são  $pK_{a1} = 2,12$  e  $pK_{a2} = 3,59$  para a desprotonação sucessiva dos dois grupos  $\text{COOH}$ ,  $pK_{a3} = 8,75$  para o grupo  $\text{NH}_2$  e  $pK_{a4} = 9,65$  para o grupo  $\text{SH}$ .

- (Valor: 0,5) **Identifique** as funções orgânicas presentes na glutatona.
- (Valor: 0,5) **Identifique** os produtos de hidrólise completa da glutatona.
- (Valor: 0,5) **Determine** o número de estereoisômeros da glutatona.
- (Valor: 0,5) **Determine** a forma predominante de GSH no pH fisiológico, 7,4.

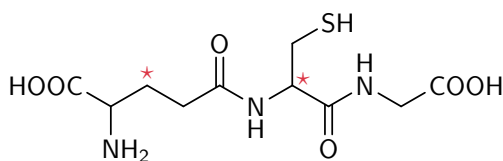
### Gabarito

a. Ácido carboxílico, amina, amida e tiol.

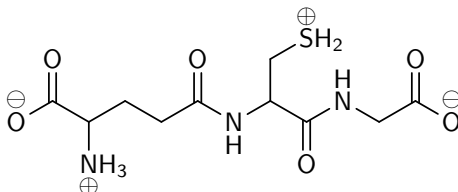
b. A glutatona sofre hidrólise dos grupos amida, que é convertido em um grupo ácido carboxílico e um grupo amina.



c. A glutatona possui dois carbonos quirais e, portanto,  $2^2 = 4$  estereoisômeros.



d. Em  $\text{pH} = 7,4$ , os grupos com  $pK_a < 7,4$  estarão desprotonados e os grupos com  $pK_a > 7,4$  estarão protonados.



### Questão 3

Uma planta produz etanol pela hidratação do eteno em altas temperaturas.



Um reator é carregado com 60 bar de eteno e 40 bar de água em  $300^\circ\text{C}$ . A mistura atinge o equilíbrio no reator. A mistura no equilíbrio é resfriada a  $25^\circ\text{C}$  e transferida para um tambor, permitindo que todo o excesso de eteno escape.

- (Valor: 0,5) **Determine** a entalpia de síntese do etanol.
- (Valor: 0,5) **Determine** a composição do equilíbrio no reator a  $300^\circ\text{C}$ .
- (Valor: 0,2) **Explique** qual seria o efeito da adição de etanol à composição do equilíbrio a  $300^\circ\text{C}$ .
- (Valor: 0,3) **Compare** a constante de equilíbrio de síntese do etanol a  $300^\circ\text{C}$  e a  $25^\circ\text{C}$ .
- (Valor: 0,5) **Determine** a pressão de vapor no tambor a  $25^\circ\text{C}$ .

#### Dados

- Entalpia de formação do eteno,  $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) = 53 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Entalpia de formação da água,  $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -242 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Entalpia de formação do etanol,  $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -253 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Pressão de vapor da água,  $P^*(\text{H}_2\text{O}) = 24 \text{ Torr}$
- Pressão de vapor do etanol,  $P^*(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 60 \text{ Torr}$

#### Gabarito

a. Cálculo da entalpia de reação:

$$\begin{aligned} \Delta H_r &= \Delta H_{f,\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})}^\circ - \Delta H_{f,\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})}^\circ - \Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\circ \\ &= \{(-253) - (-53) - (-242)\} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ &= \boxed{-42 \text{ kJ mol}^{-1}} \end{aligned}$$

b. Elaboração de uma tabela de reação em bar:

	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
início	60	40	0
reação	$-x$	$-x$	$+x$
equilíbrio	$60 - x$	$40 - x$	$x$

Substituindo os dados da tabela na expressão da constante de equilíbrio:

$$K = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{P_{\text{C}_2\text{H}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{x}{(60 - x)(40 - x)} = 26$$

logo,  $x = 39,9$  ou  $x = 60,1$ . Como as pressões parciais devem ser positivas,

$$x = 39,9$$

Assim, a composição no equilíbrio é:

	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
equilíbrio	20,1 bar	0,1 bar	39,9 bar

- c. A adição de etanol desloca o equilíbrio no sentido inverso.
- d. A reação é exotérmica ( $\Delta H < 0$ ). O aumento da temperatura acarreta na diminuição da constante de equilíbrio, desfavorecendo a formação dos produtos.
- e. Ao final da reação, a quantidade de água no reator é desprezível, assim, a pressão do vapor no tambor é a pressão de vapor do etanol,  $P = P_{C_2H_5OH}^* = 60 \text{ Torr}$ .

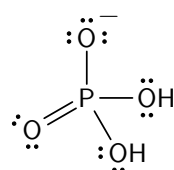
#### Questão 4

Materiais híbridos orgânicos e inorgânicos são estudados para aplicação em dispositivos ópticos de armazenamento. Um composto potencialmente útil é o dihidrogenofosfato de *N*-metil-2,4,6-trifenilpiridínio. O cátion possui uma estrutura análoga à do benzeno, com um nitrogênio heteroátomo.

- a. (Valor: 0,5) **Apresente** a estrutura molecular para o ânion dihidrogenofosfato.
- b. (Valor: 0,5) **Descreva** a geometria molecular do ânion dihidrogenofosfato.
- c. (Valor: 0,5) **Compare** os ângulos de ligação O–P–O e HO–P–OH.
- d. (Valor: 0,3) **Apresente** a estrutura molecular para o cátion *N*-metil-2,4,6-trifenilpiridínio.
- e. (Valor: 0,2) **Indique** os orbitais que participam do sistema aromático.

#### Gabarito

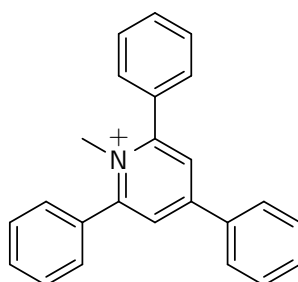
- a. Estrutura molecular do  $H_2PO_4^-$ :



- b. Geometria tetraédrica.

c. Como as ligações duplas são mais curtas que as ligações simples, devemos esperar maior repulsão entre os átomos de oxigênio, já que estão mais próximos um do outro. Assim, o ângulo O–P–O é maior que  $109,5^\circ$  e o ângulo HO–P–OH é menor que  $109,5^\circ$ .

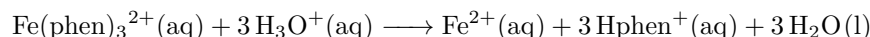
- d. Estrutura molecular do *N*-metil-2,4,6-tripiridínio:



- e. Os orbitais que participam do sistema aromático são os orbitais  $\pi$  dos carbonos dos ciclos e o orbital  $p$  preenchido do nitrogênio.

### Questão 5

Em uma estação de tratamento de água deseja-se medir a concentração de íons ferro(II). O ferro(II) reage com 1,10-fenantrolina, phen, para formar o complexo vermelho ferroína,  $\text{Fe(phen)}_3^{2+}$ , cuja concentração pode ser determinada por espectrofotometria. Entretanto, em solução ácida o complexo se decompõe conforme a reação



Os experimentos a seguir foram realizados em 40 °C.

Exp.	$[\text{Fe(phen)}_3^{2+}]/\text{M}$	$[\text{H}_2\text{O}]/\text{M}$	$v_0/\text{mM s}^{-1}$
1	$7,50 \times 10^{-3}$	0,50	$9,0 \times 10^{-6}$
2	$7,50 \times 10^{-3}$	0,05	$9,0 \times 10^{-6}$
3	$3,75 \times 10^{-2}$	0,05	$4,5 \times 10^{-5}$

A constante de velocidade desse processo em 70 °C é  $8,5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

- (Valor: 0,8) **Determine** a constante de velocidade da reação em 40 °C.
- (Valor: 0,8) **Determine** a energia de ativação da reação.
- (Valor: 0,4) **Determine** o tempo de meia-vida da reação em 25 °C.

### Gabarito

a. A lei de velocidade é da forma:

$$v = k[\text{Fe(phen)}_3^{2+}]^a [\text{H}_2\text{O}]^b$$

Cálculo da ordem em  $\text{Fe(phen)}_3^{2+}$ . Comparando os experimentos 1 e 3:

$$\frac{v_{0,3}}{v_{0,1}} = \frac{4,5 \times 10^{-5}}{9,0 \times 10^{-6}} = \left( \frac{3,75 \times 10^{-2}}{7,50 \times 10^{-3}} \right)^a$$

logo,  $a = 1$ .

Cálculo da ordem em  $\text{H}_2\text{O}$ . Comparando os experimentos 1 e 2:

$$\frac{v_{0,2}}{v_{0,1}} = \frac{9,0 \times 10^{-6}}{9,0 \times 10^{-6}} = \left( \frac{0,50}{0,05} \right)^b$$

logo,  $b = 0$ .

Do experimento 1:

$$9,0 \times 10^{-6} \frac{\text{mM}}{\text{s}} = k(7,50 \times 10^{-3})^1$$

logo,

$$k = \boxed{1,2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}}$$

b. Da equação de Arrhenius:

$$\ln \left( \frac{k_2}{k_1} \right) = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

substituindo as constantes cinética a 40 °C e a 70 °C:

$$\ln \left( \frac{8,5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}}{1,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}} \right) = -\frac{E_a}{8,3 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}}} \left( \frac{1}{343 \text{ K}} - \frac{1}{313 \text{ K}} \right)$$

logo,

$$E_a = \boxed{330 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

c. Cálculo da constante cinética a 25 °C:

$$\ln \left( \frac{k_{25\text{ °C}}}{1,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}} \right) = -\frac{330 \text{ kJ mol}^{-1}}{8,3 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}}} \left( \frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{313 \text{ K}} \right)$$

logo,

$$k_{25\text{ °C}} = \boxed{2 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}}$$

A meia vida é dada por  $t_{1/2} = \ln 2/k$ ,

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{2 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}} = 3,5 \times 10^8 \text{ s} = \boxed{10 \text{ anos}}$$