

Torneio Virtual de Química – 2016

2ª Fase – 4 ° Conjunto

Início: 8/10

Término: 15/10

LEIA ATENTAMENTE ÀS INSTRUÇÕES ABAIXO:

- 01) Esta prova contém 2 questões, **apenas uma** deve ser escolhida e respondida;
- 02) As respostas podem ser escritas a mão ou por meios eletrônicos, no entanto devem ser enviadas no formato de arquivo .pdf;
- 03) As respostas devem ser enviadas eletronicamente em formato pdf através do endereço www.torneiovirtualdequimica.com.br
- 04) A prova deve ser feita com pesquisa a materiais bibliográficos. Algumas questões possuem indicações de leitura, é extremamente recomendável consultar os materiais indicados;
- 05) O primeiro conjunto de questões da segunda fase terá duração de sete dias, encerrando o prazo de envio no dia 15 de outubro. **Não serão aceitos envios fora do prazo estipulado.**

Apoio:

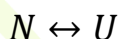


Questão 1:

Uma proteína em solução não se apresenta como uma única espécie, devido a seus inúmeros graus de liberdade, temos diversos microestados, ou mínimos locais da superfície de potencial, coexistindo na solução a todo instante. Recentemente muita atenção vem sendo dada a essa diversidade de microestados, principalmente por motivos farmacêuticos. (Quem quiser mais informações, procure pelo projeto Folding @ Home)

Considerando condições de 1 atm e 298K, responda as questões abaixo:

a) Um dos modelos simplificados de uma proteína é o de dois estados conformacionais, o enovelado N e o desenovelado U e considerando que nas condições do exercício os dois estados estão em equilíbrio.



Sabendo que a variação da Energia livre de Gibbs para o processo de desenovelamento para certa proteína corresponde a $5,9 \text{ kcal mol}^{-1}$, indique qual dos estados (U ou N) é o predominante em solução e calcule a fração molar de cada um desses estados em relação a quantidade total da proteína, ou seja, encontre:

$$X_U = \frac{[U]}{[U]+[N]} \text{ e } X_N = \frac{[N]}{[U]+[N]}$$

b) Certas espécies químicas, chamadas de agentes caotrópicos, quando em solução, agem reduzindo o valor da variação da Energia Livre de Gibbs do desenovelamento a partir de uma relação linear da seguinte forma:

$$\Delta G = \Delta G^0 - m \cdot C$$

Onde ΔG e ΔG^0 são, respectivamente, o Valor de Energia Livre de Gibbs reduzido e o inicial do processo de desenovelamento, m é uma constante de proporcionalidade e C é a concentração do agente “caotrópicos”.

Ureia, quando em solução, apresenta propriedades caotrópicas com valor de m igual a $2193 \text{ cal mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$. Sendo assim calcule novamente as frações molares X_U e X_N para as seguintes concentrações de ureia: 0.1 M, 1.5 M e 5 M.

c) Considere que parte da superfície externa exposta ao solvente dessa proteína possui a seguinte sequência de aminoácidos -Arginina-Valina-Lisina-Triptofano-Alanina-, desenhe a sequência de aminoácidos correspondente e indique quais tipos de interações intermoleculares a molécula de uréia pode realizar com tal sequência peptídica, justificando o raciocínio empregado. Também indique em que pontos cada interação ocorre.

d) A eletroforese capilar em gel de poliacrilamida pode ser utilizada para separação de proteínas com mobilidades eletroforéticas diferentes sob aplicação de um campo elétrico.

Nas condições da eletroforese em gel podemos de forma geral assumir que a mobilidade eletroforética será inversamente proporcional a um fator de retenção K_r , que é dependente das propriedades do gel, como tamanho dos poros presentes na matriz e também dependente de propriedades do composto, como massa molecular, tamanho e formato.

Para a proteína dos itens anteriores foram feitas duas análises em eletroforese em gel, sob duas condições diferentes:

I. em solução tampão fosfato salino 1x, cujo pH da solução equivale a 7,4.

II. em solução de ureia na concentração de 5M, cujo pH da solução equivale a 7,5.

Para as duas análises em questão foram obtidos os eletroferogramas A e B representados na Figura 1. Correlacione as condições I e II com os eletroferogramas A e B, justificando detalhadamente a correlação feita.

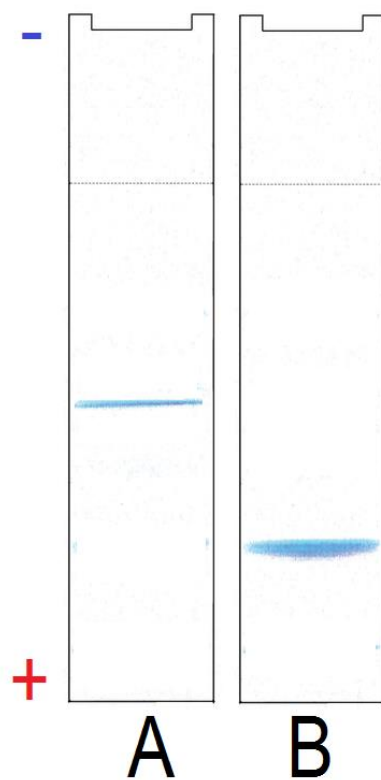


Figura 1. Eletroferogramas obtidos para análise por eletroforese em gel de poliacilamida sob as condições I e II.

Questão 2:

A estabilidade de compostos iônicos estão intimamente relacionados as intensidades das ligações iônicas e do arranjo tridimensional do íons.

Assumindo a natureza eletrostática das ligações iônicas Anatoli Fedorovich Kapustinskii publicou em 1956 uma equação semi-empírica que ficou conhecida como Equação de Kapustinskii:

$$E = -\frac{1,214 \times 10^5 \nu Z_+ Z_-}{r_c + r_a} \left(1 - \frac{34,5}{r_c + r_a} \right) \text{ kJ mol}^{-1} \quad r = \text{pm}$$

r_c e r_a = raio do cátion e do ânion respectivamente;

Z_+ e Z_- = carga do cátion e ânion respectivamente;

ν = número de ions existentes na fórmula química do cristal (2 para NaCl, 3 para CaCl₂).

A equação supracitada nos permite calcular a energia reticular de um composto iônico e obter informações sobre sua estabilidade.

Abaixo são fornecidos valores de variação de entalpia de decomposição térmica de carbonatos do Grupo 2; avalie os dados e responda o que se pede:

Carbonato	Temperatura de decomposição (°C)	ΔH decomposição (kJ.mol ⁻¹)
MgCO ₃	540	+117
CaCO ₃	900	+178
SrCO ₃	1280	+235
BaCO ₃	1360	+267

- a) Analisando a energia reticular do sólido iônico pela Equação de Kapustinskii pode-se afirmar que as estabilidades dos cristais diminuem à medida que se aumenta os raios iônicos. No entanto, se verifica nos valores de ΔH decomposição que a estabilidade dos carbonatos aumenta de MgCO₃ à BaCO₃. Explique detalhadamente como essa aparente incoerência pode ser entendida.

A decomposição do carbonato de magnésio gera óxido de magnésio. Com relação à formação de MgO, podemos afirmar que a energia necessária para formar o íon Mg^{2+} é duas vezes maior que a energia necessária para formar Mg^+ . Além disso, a formação do íon O^- é exotérmica, com variação de entalpia de ganho de elétron de $-141 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ enquanto que a formação do íon O^{2-} é endotérmica com variação de entalpia de ganho de elétron de $+798 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. No entanto, o composto iônico MgO é sempre formado por íons bivalentes.

- b) Como pode ser explicada a formação preferencial de $Mg^{2+}O^{2-}$ com relação a Mg^+O^- ?
- c) Por que o recebimento do primeiro elétron pelo oxigênio é significativamente mais favorável que o ganho do segundo elétron?
- d) Com os dados abaixo esquematize um ciclo de Born-Haber e calcule a variação de entalpia padrão de formação (ΔH_f) para MgO.

Sabendo que o valor obtido através do ciclo de Born-Haber para a variação de entalpia padrão de formação é 10% menor que o valor real, explique qual é o principal motivo desta diferença e discuta se a diferença entre o valor calculado e o real seria maior ou menor para o composto iônico MgS_2 justificando sua resposta.

$$\Delta H_{\text{atm}}(O) = +249 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{1^{\text{a}} \text{ ionização}}(Mg) = +738 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{1^{\text{a}} \text{ ganho } e^-}(O) = -141 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Energia Reticular} = -3791 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{atm}}(Mg) = +148 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{2^{\text{a}} \text{ ionização}}(Mg) = +1451 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{1^{\text{a}} \text{ ganho } e^-}(O) = +798 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$