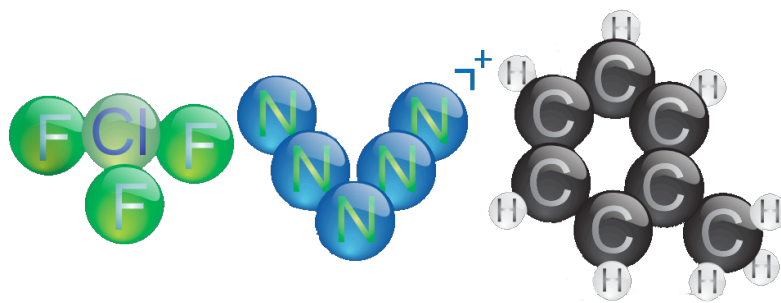


# Gabarito – TVQ 2017 – 3ª Fase



## Sumário

1. Questões Objetivas _____	01
2. Questões Discursivas	
2.1. Química de Aminoácidos _____	02
2.2. Teoria de bandas: Diferença Entre Materiais Condutores, Semicondutores e Isolantes _____	06
2.3. Elementos do Grupo 15 da Tabela Periódica e Suas Propriedades _____	08
2.4. Ciclo de Born-Haber _____	11
2.5. História do Número de Avogadro _____	13
2.6. Determinação do Kps de um Composto Iônico _____	15

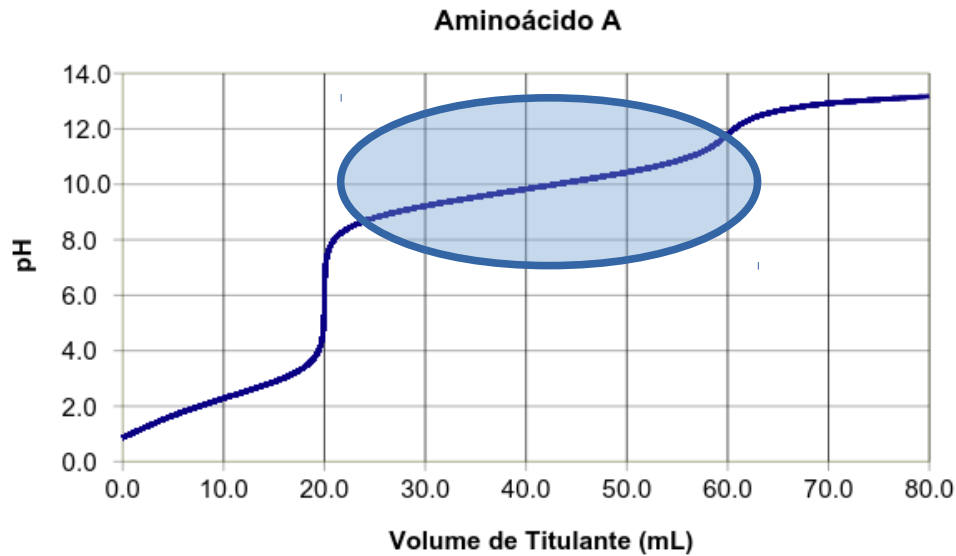
## Gabarito – Questões Objetivas

<b>Questão</b>	<b>Gabarito</b>
01	D
02	C
03	B
04	B
05	A
06	B
07	B
08	B
09	A
10	A

## Questão 011 – Química dos Aminoácidos

A.

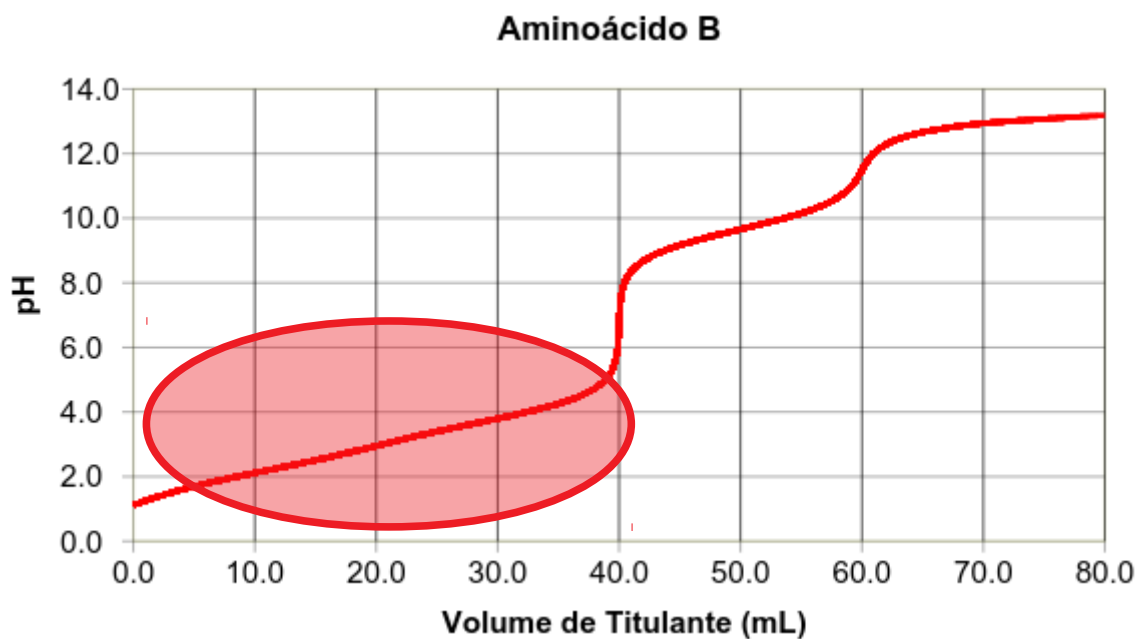
### Aminoácido A: Tirosina



Aminoácido	pKa -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	pKa -HCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	pKa cadeia lateral
Tirosina	9,21	2,20	10,46

A tirosina possui dois grupos com valores de pKa próximos na região de pH básico, formando um sistema altamente tamponado. Isso pode ser observado no gráfico através da região alongada entre 20 e 60 mL, onde uma grande quantidade de titulante é necessária para promover variações de pH.

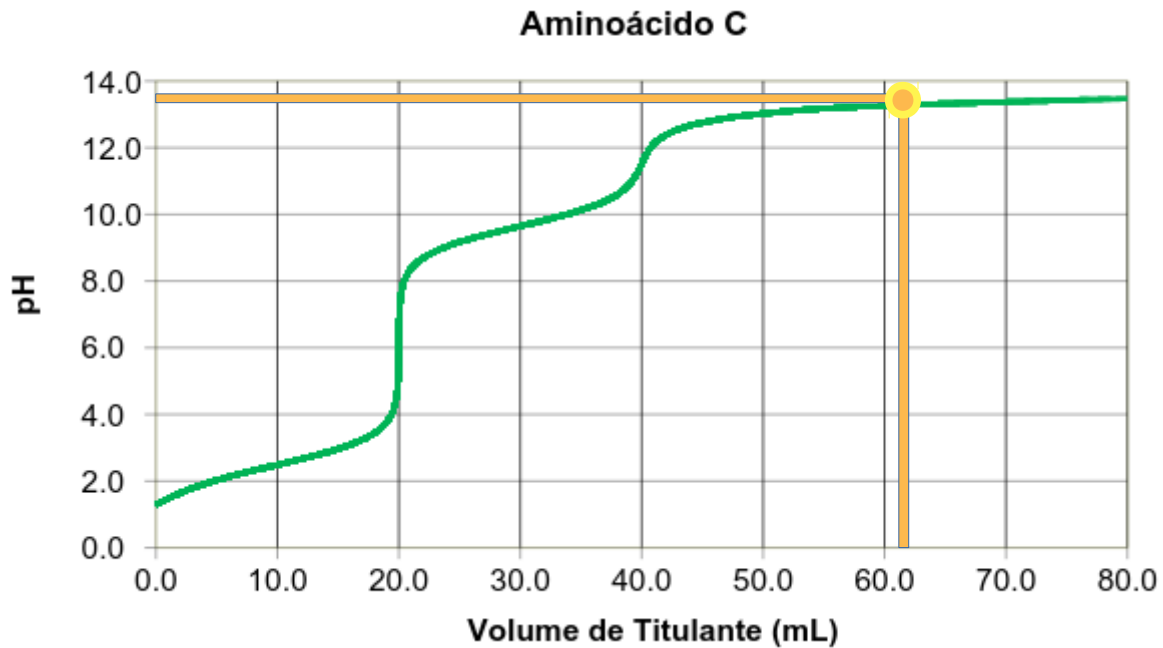
### Aminoácido B: Ácido Aspártico



Aminoácido	pKa -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	pKa -HCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	pKa cadeia lateral
Ácido Aspártico	9,90	1,99	3,90

O ácido aspártico possui dois grupos com valores de pKa próximos na região de pH ácido, formando um sistema altamente tamponado. Isso pode ser observado no gráfico através da região alongada entre 0 e 40 mL, onde uma grande quantidade de titulante é necessária para promover variações de pH.

### Aminoácido C: Glicina

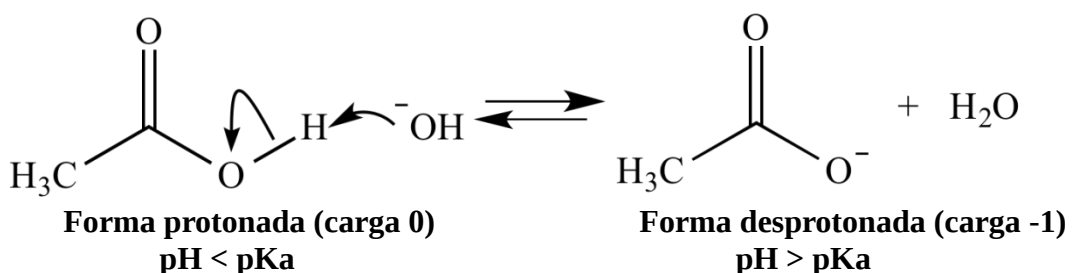


Aminoácido	pKa -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	pKa -HCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	pKa cadeia lateral
Glicina	9,78	2,35	----

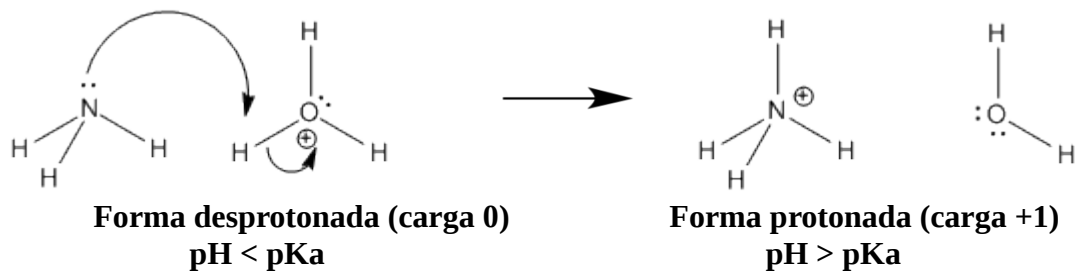
A glicina não possui nenhum grupo lateral para aumentar a capacidade tamponante do sistema. Desta forma, após a adição de 60 mL de titulante, o pH do sistema está acima de 13 para a glicina, enquanto para os outros aminoácidos o pH fica abaixo de 11.

### B.

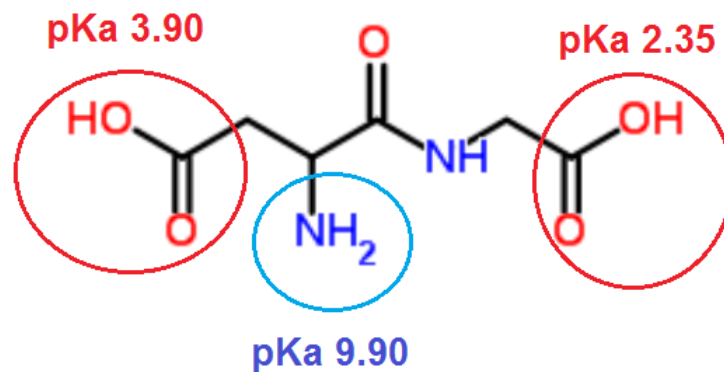
O grupo ácido carboxílico (-COOH), presente neste aminoácido, possui um hidrogênio ionizável, o qual pode ser removido se a concentração de íons OH<sup>-</sup> do meio for suficientemente elevada. O parâmetro que define esta concentração é o pKa do ácido carboxílico: se o pH do meio for maior que o valor do pKa ocorrerá a desprotonação do ácido (-COO<sup>-</sup>).



Já o grupo amina (-NH<sub>2</sub>), por ser básico, pode capturar íons H<sup>+</sup> do meio, se tornando protonado (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>). O grupo amina protonado é o ácido conjugado do grupo amina desprotonada e, como qualquer ácido, também possui um valor de pKa para seu hidrogênio ionizável. A concentração de OH<sup>-</sup> necessária para remover o H<sup>+</sup> capturado pelo grupo amina é definida pelo pKa do -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (raciocínio análogo ao do ácido carboxílico).

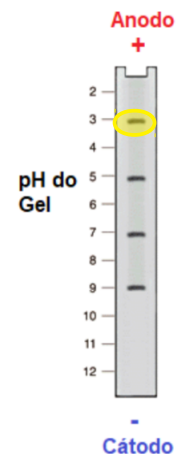


Desta forma, podemos encontrar a carga do peptídeo asp-gly (ácido aspártico com o seu grupo -COOH forma uma ligação peptídica com o -NH<sub>2</sub> da glicina) em um determinado pH a partir dos valores de pKa dos seus grupos amina e ácido carboxílico, fornecidos no item A. A carga da molécula é determinada pela soma da carga de cada grupo:



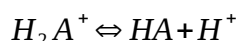
					<b>Carga total</b>
<b>pH 3</b>	<b>0</b>	<b>+1</b>	<b>-1</b>		<b>= 0</b>
<b>pH 7</b>	<b>-1</b>	<b>+1</b>	<b>-1</b>		<b>= -1</b>
<b>pH 12</b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>-1</b>		<b>= -2</b>

Em uma focalização isoeétrica, um peptídeo migra de uma região para outra por causa da carga da molécula, que será atraída ou repelida pelos polos dependendo do seu módulo. A migração termina quando o peptídeo fica com carga zero, não sendo mais afetado pelo campo elétrico. O peptídeo asp-gly possui carga zero em pH 3, desta forma, será encontrado na região ácida do gel de eletroforese.



C.

Na forma  $H_2A^+$ , a prolina se comporta como um ácido, perdendo um de seus hidrogênios ionizáveis quando entra em contato com a água.



O parâmetro que define a extensão dessa reação é o  $Ka_1$ , que depende das concentrações das espécies:

$$Ka_1 = \frac{[HA][H^+]}{[H_2A^+]}$$

Como a concentração de prolina é elevada, a quantidade de  $H^+$  gerada no meio será muito superior do que a gerada pela autoionização da água ( $1 \times 10^{-7}$  mol/L). Desta forma, praticamente todo o  $H^+$  do meio será proveniente do  $H_2A^+$ , permitindo a aproximação:

$$[HA] \approx [H^+]$$

Com isso, tem-se que as concentrações das espécies no equilíbrio são:

	$H_2A^+$	HA	$H^+$
<b>Início</b>	0,010	0	0
<b>Reagindo</b>	-x	+x	+x
<b>Final</b>	0,010 - x	x	x

Substituindo estes valores e dado  $Ka_1 = 0,01$ , obtém-se:

$$0,01 = \frac{x \cdot x}{0,01 - x}$$

$$x^2 + 0,01x - 0,0001 = 0$$

Utilizando o método de Bhaskara, encontra-se que a única raiz positiva:

$$x = 0,00618$$

Essa raiz corresponde à concentração de  $H^+$  do meio, a partir da qual é possível encontrar o pH:

$$pH = -\log[H^+]$$

$$pH = -\log[0,00618]$$

$$pH = 2,2$$

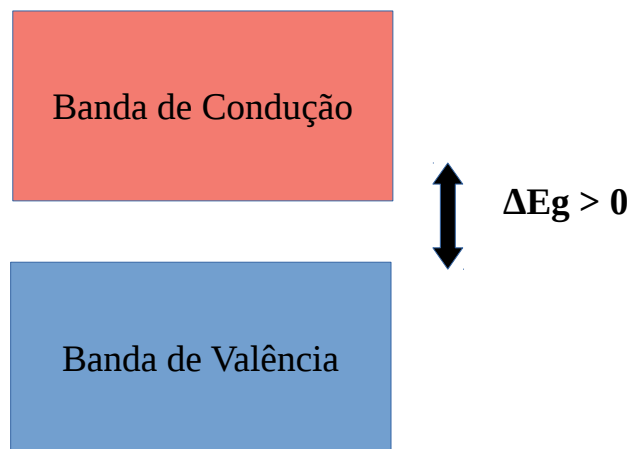
## Questão 012 – Teoria de Bandas: Diferença Entre Condutores, Semicondutores e Isolantes

A.

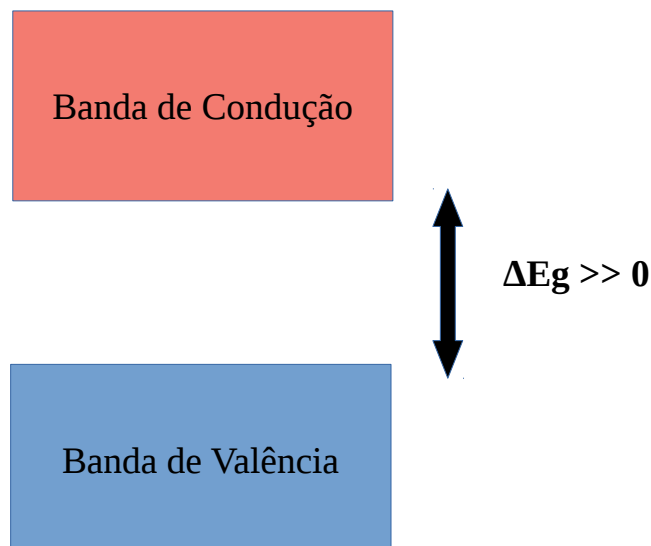
O modelo para a estrutura metálica é composto pelos cátions do metal unidos por um “gás” dos elétrons da valência desses cátions. Para que ocorra a condução elétrica, é preciso que os elétrons se movam de maneira ordenada e, conforme o gráfico, a resistência à condução aumenta com a temperatura. Isso se deve ao aumento da energia cinética dos elétrons conforme a temperatura aumenta, que causa um aumento do número de choques entre os elétrons e diminui o movimento ordenado, aumentando a resistência à condução.

B.

No diagrama de bandas para os semicondutores, deve ser representado um espaço entre as bandas de valência e condução, que corresponde ao band-gap explicado no texto:



Para os isolantes, o band-gap deve ser representado maior do que para os semicondutores, pois a energia a ser superada para que ocorra a condução é maior:



**C.**

A cor quase preta do grafite indica a absorção de grande parte das ondas na região do visível e, por isso, esse material se trata de um semicondutor. Já o diamante é transparente e absorve na região do ultravioleta, de menor comprimento de onda, maior frequência e energia do que a região do visível. Por isso tem um band-gap muito maior do que o grafite e se trata de um isolante.

**D.**

Quanto a maior voltagem aplicada ao diodo, maior a energia transferida a ele, possibilitando que um band-gap maior seja superado. Assim, as cores de maior frequência correspondem aos diodos em que a maior voltagem é aplicada.



## Questão 013 – Elementos do Grupo 15 da Tabela Periódica e Suas Propriedades

A.

A tabela com as respectivas estruturas de Lewis, geometrias moleculares e número de oxidação estão representadas abaixo.

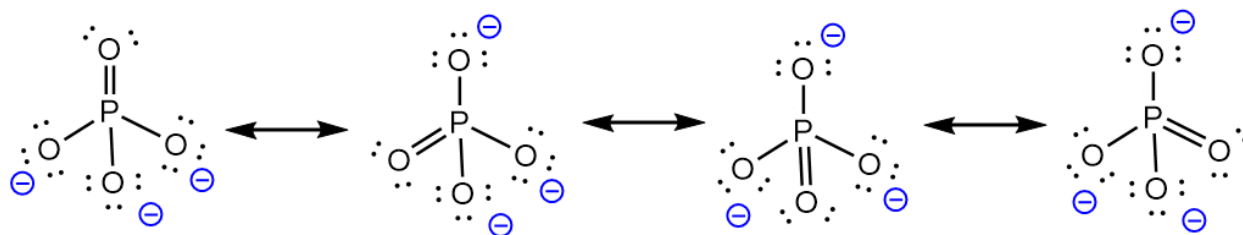
	$\text{NO}_3^-$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{AsO}_4^{3-}$
<b>Estrutura de Lewis</b>			
<b>Geometria Molecular</b>	Trigonal Plana	Tetraédrica	Tetraédrica
<b>Número de Oxidação</b>	+5	+5	+5

\* As demais estruturas de ressonância não foram representadas.

B.

i.

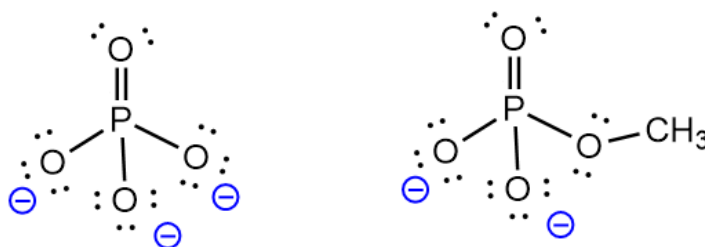
Os dados experimentais indicam que os comprimentos das ligações P-O são todos os mesmos para a molécula de  $\text{PO}_4^{3-}$ , portanto não condizentes com a estrutura de Lewis representada através de uma ligação dupla e três simples entre os átomos de fósforo e oxigênio, como mostrada na tabela acima. Essa discrepância aparente pode ser racionalizada através das demais estruturas, ou formas, de ressonâncias possíveis para a molécula.



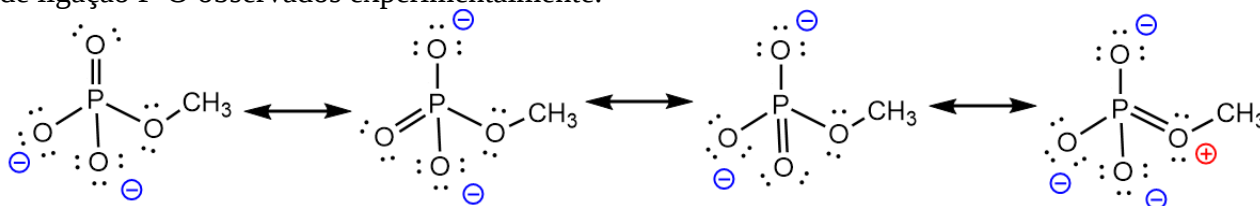
Portanto todas as ligações P-O contribuem igualmente para a formação do híbrido de ressonância que representa a molécula de  $\text{PO}_4^{3-}$ . Consequentemente o comprimento de ligação são todos iguais para esta molécula.

ii.

No caso do  $\text{PO}_4^{3-}$  temos uma molécula de simetria tetraédrica, na qual todas as ligações P-O são equivalentes. No entanto, no caso do  $\text{CH}_3\text{-PO}_4^{3-}$  um dos oxigênios ligados ao fósforo se diferencia por estar metilado, como pode ser observado abaixo.



Analisando novamente as possíveis estruturas de ressonância para a molécula de  $\text{CH}_3\text{-PO}_4^{3-}$  pode ser observado que uma destas se distingue das demais por apresentar carga formal positiva no átomo de oxigênio. Diferentemente do  $\text{PO}_4^{3-}$ , onde todas as estruturas de ressonância contribuem igualmente na formação do híbrido de ressonância, no caso do  $\text{CH}_3\text{-PO}_4^{3-}$  a estrutura com carga formal positiva contribui diferentemente das demais, resultando nos dois comprimentos de ligação P-O observados experimentalmente.

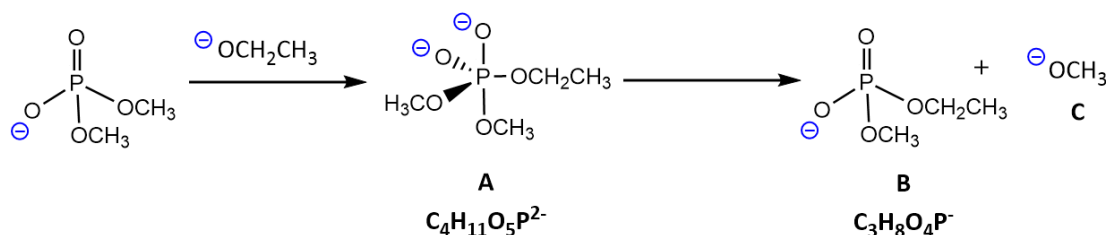


Devido a maior contribuição das primeiras três formas de ressonância representadas acima para o híbrido podemos esperar que tais ligações P-O sem metilação apresentem certo caráter de ligação dupla, portanto correspondendo ao menor tamanho de ligação (1,507 Å). Enquanto a ligação P-O cujo oxigênio está metilado apresenta por consequência maior comprimento de ligação (1,597 Å).

C.

i.

As espécies A, B e C estão representadas abaixo. No caso o contra íon  $\text{Na}^+$  não foi representado.



ii.

Observando o mecanismo reacional simplificado acima pode ser observado que a primeira etapa, na qual ocorre a adição do etóxido ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}^-$ ) na estrutura, ocorre através de um mecanismo associativo. Portanto é necessária a aproximação do nucleófilo, no caso o etóxido, até o átomo central resultando na formação do composto penta-coordenado **A**.

Neste tipo de reação os grupos ligados ao átomo central agem similarmente a uma barreira, dificultando a aproximação de outros grupos. Quanto menor o comprimento de ligação entre o átomo central (P ou As) e os oxigênios mais dificuldade é esta reação por fatores estéricos, ou seja, de repulsão eletrônica entre os oxigênios e o nucleófilo durante sua aproximação. Como no caso do arsênio tais distâncias internucleares são maiores, o processo de aproximação do nucleófilo é facilitado, permitindo uma menor barreira de ativação, como pode ser inferido indiretamente através das maiores taxas de reação em comparação com os equivalentes de fósforo.

*Nota: Muitos participantes argumentaram com base nas diferentes energias de ligação P-O e As-O, no entanto esses são fatores termodinâmicos e não permitem a racionalização de observações cinéticas sobre a reação.*

**D.**

A partir da inferência das velocidades de reação dos compostos de arsênio frente a nucleófilos em relação a equivalentes de fósforo, como discutido no item anterior, é esperado que o derivado de arsênio da molécula de DNA seja muito mais suscetível frente a adição de nucleófilos, como, por exemplo, em processos de hidrólise. Por consequência tal macromolécula apresentaria uma estabilidade muito menor. Porém como seu funcionamento é dependente de sua integridade estrutural, a manutenção dos processos bioquímicos em formas de vida baseado em arsênio é muito mais improvável do que de formas de vida baseada em fósforo.

## Questão 014 – Ciclo de Born-Haber

**A.**

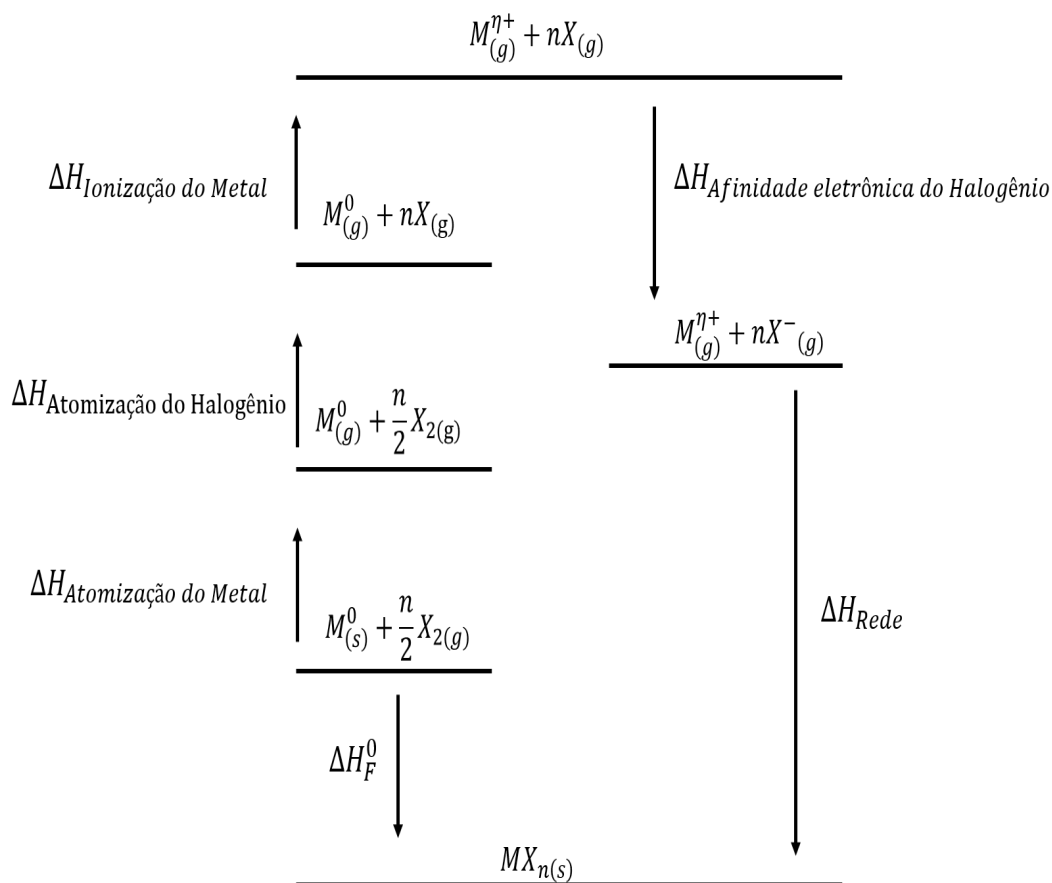
Avaliando os parâmetros expostos na tabela, observa-se que para o aumento do raio iônico de um dos íons há uma diminuição do  $\Delta H_{\text{rede}}$ , além de que para um aumento no valor absoluto da carga há um acréscimo no  $\Delta H_{\text{rede}}$ . Isso se deve a relação entre a carga e raio, adotada no modelo de ligação iônica (atração eletrostática). Para o AgBr, devemos perceber que ambos íons possuem carga baixa, além de possuírem raio iônico grande, o que confere um caráter covalente apreciável para a ligação, muito mais notável do que nos outros compostos listados.

**B.**

- i.  $\text{MgO} > \text{BaO}$ . Magnésio possui raio menor que o bário.
- ii.  $\text{BeCl}_2 > \text{CaCl}_2$ . Cálcio possui raio maior que o berílio.
- iii.  $\text{LiF} > \text{NaF}$ . Lítio possui raio menor que o sódio.

**C.**

Como temos a reação genérica:  $\text{M}_{(s)} + n/2 \text{X}_{2(s)} = \text{MX}_{n(s)}$ , onde  $n$  indica a carga do metal, sendo  $n=+1,+2,+3\dots$ , podemos montar um ciclo de Born-Haber genérico da seguinte forma:



– Equação analítica:

$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_{\text{atomização do metal}} + \frac{n}{2} \Delta H_{\text{atomização do halogênio}} + \Delta H_{\text{ionização total do metal}} + n \Delta H_{\text{afinidade eletrônica do halogênio}} + \Delta H_{\text{rede}}$$

obs:  $\Delta H_{\text{ionização total do metal}}$  é a soma de  $n$  etapas de ionização de um metal  $M$  qualquer.

**D.**

– Solução numérica para  $\Delta H_{\text{ionização total do metal}}$ :

Para  $n=1$ :

$$\Delta H_{\text{ionização total do metal}} = -1123 - (+148) - 1/2(+159) - (-328) - (-2962) = +1939,5 \text{ kJ/mol}$$

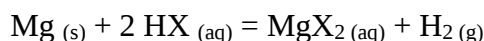
Para  $n=2$ :

$$\Delta H_{\text{ionização total do metal}} = -1123 - (+148) - (+159) - (2x-328) - (-2962) = +2188 \text{ kJ/mol}$$

Para determinar qual é o metal, é necessário ver qual dos elementos possui a primeira energia de ionização igual à +1939,5 kJ/mol ou a soma da primeira com a segunda energia igual à +2188 kJ/mol. Fazendo as contas, observa-se que o metal em questão é o magnésio:

$$\Delta H_{\text{ionização total do magnésio}} = (738 + 1450) \text{ kJ/mol} = +2188 \text{ kJ/mol}$$

Portanto o sal será da forma:  $\text{MgX}_2$ .

**E.**

Pelos valores fornecidos no enunciado:  $p = 1 \text{ bar}$ ,  $V = 17,43 \text{ L}$ ,  $T = 298 \text{ K}$  e  $R = 0,08314 \text{ bar L/mol K}$ , podemos aplicar a seguinte equação para achar o número de mols de  $\text{H}_2$  produzido, e consequentemente o número de mols de  $\text{MgX}_2$  gerado, já que para 1 mol de  $\text{H}_2$  produzido, 1 mol de sal também é gerado:

$$pV = nRT \Leftrightarrow n = \frac{pV}{RT} \Leftrightarrow n = \frac{17,43}{0,08314 \times 298} = 0,7107 \text{ mol de H}_2 \Leftrightarrow 0,7107 \text{ mol de MgX}_2$$

Pela definição, podemos calcular a massa molar a partir do resultado obtido anteriormente, e o valor da massa de sal gerado fornecida no enunciado:

$$\text{Massa molar} = \frac{44,42 \text{ g}}{0,7107 \text{ mol}} = 62,51 \text{ g/mol}$$

Consultando a massa molar do magnésio, podemos achar a massa molar do halogênio X, da seguinte forma:

$$2 \times \text{MM}_x + \text{MM}_{\text{Mg}} = \text{MM}_{\text{sal}} \Leftrightarrow 2 \times \text{MM}_x + 24,305 = 62,51 \Leftrightarrow \text{MM}_x = 19,10 \text{ g/mol}$$

Procurando o elemento que possui massa molar mais próxima de 19,10 g/mol, temos que o ânion presente no sal é o flúor, cuja massa molar é de 18,998 g/mol. Logo o composto é o fluoreto de magnésio,  $\text{MgF}_2$ .

## Questão 015 – História do Número de Avogadro

A.

Das aproximações tomadas, a que mais destoa da realidade é a que o volume de um líquido é igual à soma do volume de todas as moléculas que o compõe. Na verdade, o volume do líquido é maior do que o volume da soma das moléculas que o compõe, ou seja, o termo  $V_1$  da equação utilizada é maior do que deveria ser. As outras aproximações também acarretam erros, já que o modelo dos gases ideais despreza as interações intermoleculares e o volume infinitesimal de cada molécula, e as moléculas não são de fato esferas perfeitas, apesar que essas aproximações não contribuem tanto para o erro no número de Avogadro quanto a primeira aproximação.

B.

Seja  $V_s$  o volume de hélio liberado por segundo e  $N_a$  o Número de Avogadro.

$$V_s = \frac{156 \text{ cm}^3}{1 \text{ ano}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ cm}^3} \cdot \frac{1 \text{ ano}}{364 \text{ dias}} \cdot \frac{1 \text{ dia}}{24 \text{ horas}} \cdot \frac{1 \text{ hora}}{60 \text{ minutos}} \cdot \frac{1 \text{ minuto}}{60 \text{ segundos}} = 4,95 \cdot 10^{-9} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$PV = nRT \Leftrightarrow P \frac{V}{t} = \frac{q}{tN_a} RT$$

Utilizando  $t = 1$  segundo, temos:

$$1 \times 4,95 \cdot 10^{-9} = \frac{1,36 \cdot 10^{11}}{N_a} \cdot R \cdot 273 \Leftrightarrow N_a = R \cdot 7,50 \cdot 10^{21}$$

Substituindo  $R = 0,0821 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ :

$$N_a = 6,16 \cdot 10^{20} \text{ mol}^{-1}$$

*Notas:*

*A unidade do volume indicada no enunciado está errada. O volume liberado por ano correto é de 156 mm<sup>3</sup>, o que resulta em um Número de Avogadro igual a 6,16.10<sup>23</sup>. A prova não informava o valor da constante ideal dos gases, R. Para avaliação da resposta, levar-se em conta o valor de R utilizado. Também será aceito que 1 mol de um gás ideal ocupa 22,4 L.*

C.

Cada vértice do cubo contribui com  $\frac{1}{8}$  de átomo na cela. Cada face contribui com  $\frac{1}{2}$  átomo na cela. Os outros átomos estão inteiramente contidos na cela. Pela imagem da prova, podemos perceber que se encontra 8 átomos nas vértices da cela, 6 átomos em faces da cela, e 4 átomos inteiramente contidos na cela. Sendo assim, a quantidade de átomos contidos na cela unitária Cubica diamante é:

$$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8 \text{ átomos}$$

D.

Seja  $Q_c$  a quantidade de celas unitárias na esfera estudada,  $Q_{Si}$  a quantidade de átomos de átomos de silício na esfera,  $V_c$  o volume de uma cela unitária,  $V_e$  o volume da esfera,  $m_{Si}$  a massa molecular do silício e  $m_e$  a massa da esfera.

$$Q_c \times V_c = V_e \Leftrightarrow Q_c = \frac{431,06 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}{(543,10 \cdot 10^{-12})^3 \text{ m}^3} = 2,6909 \cdot 10^{24} \text{ celas}$$

Já que cada cela contém 8 átomos de silício, a quantidade de átomos de silício na esfera é 8 vezes a quantidade de celas unitárias na esfera, ou seja:

$$Q_{Si} = Q_c \times 8 = 2,1527 \cdot 10^{25} \text{ átomos}$$

Pela definição do Número de Avogadro, e sabendo que a massa molar é numericamente igual ao peso molecular ( $m_e$  expresso em gramas):

$$N_a = \frac{m_{Si} \times Q_{Si}}{m_e} = 6,0220 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

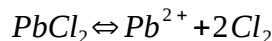
*Nota:*

*A resposta desse item dependia da quantidade de átomos de silício na cela unitária, resposta do item C. Sendo assim, nenhum ponto foi removido para o aluno que tenha errado o fator referente a quantidade de átomos de silício na esfera unitária.*

## Questão 016 – Determinação do Kps de um Composto Iônico

A.

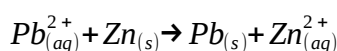
A etapa de filtração é necessária para remover o sal não dissolvido, uma vez que a adição de Zn metálico deslocaria o equilíbrio de solubilidade abaixo.



Dessa forma, após a redução do íon  $Pb^{2+}$  o equilíbrio seria deslocado para a direita, e o Kps determinado seria maior do que o real.

B.

Dada a equação global de oxido-redução:



Temos como  $n$  a quantidade de zinco oxidado e igual à quantidade de plumbato reduzido, em mols. Pode-se, portanto, escrever:

$$n \cdot 207,2 + \left(\frac{15}{65,38} - n\right) \cdot 65,38 = 15,1148 \text{ g}$$

Onde o primeiro e o segundo termo do lado esquerdo da equação correspondem à massa total de chumbo precipitado e zinco em excesso, respectivamente.

Resolvendo para  $n$  temos:

$$n = 8,08 \cdot 10^{-4} \text{ mols}$$

Pode-se então, calcular as concentrações:

$$[Pb_{(aq)}^{+2}] = \frac{8,08 \cdot 10^{-4}}{0,05} = 0,01617 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[Cl_{(aq)}^-] = 2 \cdot [Pb_{(aq)}^{+2}] = 0,03234 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

O Kps é dado por:

$$Kps = [Cl_{(aq)}^-]^2 \cdot [Pb_{(aq)}^{+2}] = 0,03234^2 \cdot 0,01617 = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

C.

O sal formado é o Cloreto de Zinco (II) ( $ZnCl_2$ ), seguindo a estequiometria das reações, temos que  $n$  mols desse sal serão formados. A massa é encontrada multiplicando  $n$  pela massa molar do sal.

$$Massa = 8,08 \cdot 10^{-4} \cdot 136,28 = 0,11 \text{ g}$$

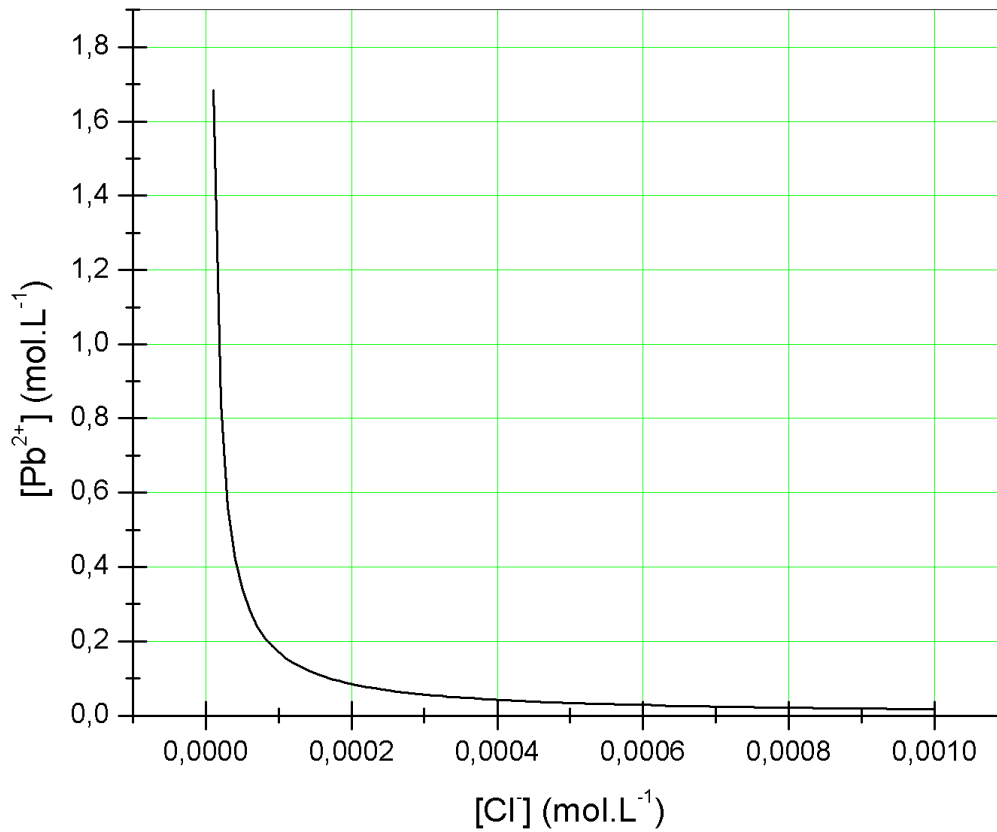


D.

A função que representa o produto de solubilidade pode ser escrita na forma:

$$K_{ps} = [Cl^-]_{(aq)}^2 \cdot [Pb^{2+}]_{(aq)}$$

O gráfico dessa função será:



E.

A temperatura é o fator ambiental que pode influenciar o experimento. Dada que a dissolução é endotérmica, o aumento da temperatura aumentará a capacidade da água de dissolver o sal, alterando o produto de solubilidade.