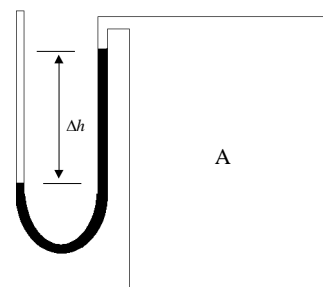


1. Exprima:
  - a) 110 kPa em torr.
  - b) 0.997 bar em atmosferas
  - c)  $2.15 \times 10^4$  Pa em atmosferas.
  - d) 723 torr em pascais
  - e)  $5 \text{ nm}^2$  em  $\text{m}^2$
2. A massa molar da mioglobina (uma proteína armazenadora de oxigénio) é 16.1 kDa. Quantas moléculas existem numa amostra contendo 1 g de mioglobina.
3. Um glóbulo vermelho possui tipicamente uma massa de 33 pg e contém  $3 \times 10^8$  moléculas de hemoglobina. Sabendo que a hemoglobina é um tetrâmero de moléculas de mioglobina ( $M_{\text{mioglobina}} = 16.1 \text{ kDa}$ ), determine a massa do glóbulo vermelho que é devida à hemoglobina.
4. Um cilindro com um volume de  $250 \text{ cm}^3$  e massa 0.74 kg foi cheio com dióxido de carbono a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , passando então a pesar 1.04 kg. Admitindo que se trata de um gás perfeito, qual a pressão de gás no interior do cilindro expressa em Pa e em atm?
5. Calcule a pressão na fossa do Mindanau, uma região dos oceanos próxima das Filipinas. Admita que nessa zona a profundidade é igual 11.5 km e que a densidade média da água do mar é  $1.10 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

6. A Figura 1 representa uma incubadora (A) cuja pressão é medida com um manómetro contendo água. O desnível observado no manómetro à temperatura de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , é  $\Delta h = 5 \text{ cm}$ . Sabendo que a pressão atmosférica é igual a 758 torr qual a pressão no interior da incubadora em kPa? Admita que a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$   $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 0.9982 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  e  $\rho(\text{Hg}) = 13.579 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

**Figura 1**

7. O óxido nítrico (NO) é um gás que apresenta uma importante actividade biológica. Essa actividade é muito abrangente, estendendo-se, por exemplo, à regulação endógena do fluxo sanguíneo, à mediação de defesas contra processos inflamatórios e à neurotransmissão. Para estudar a acção neurotransmissora do NO recolheu-se uma amostra num reservatório com  $250 \text{ cm}^3$  de volume. Verificou-se que a  $19.5 \text{ }^\circ\text{C}$  a pressão registada no reservatório era 24.5 kPa. Nestas condições:
  - a) Qual a quantidade em moles de NO recolhida?
  - b) Quantas moléculas existem dentro do reservatório?
8. A densidade de um composto gasoso à temperatura de 330 K e à pressão de 25.5 kPa é igual a  $1.23 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Qual a massa molar do composto?
9. O volume de ar que se encontra sob uma campânula de mergulho colocada no convés de um barco é igual a  $3 \text{ m}^3$ . Qual o volume de ar disponível sob a campânula quando esta se encontra a uma profundidade de 50 m. Admita que a densidade da água do mar é igual a  $1.025 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  e que a temperatura é idêntica a 50 m e no convés do barco.

**10.** Use a distribuição de Maxwell para estimar a fracção de moléculas de  $N_2$  que à temperatura de 500 K possuem velocidades entre  $290-300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Discuta se essa fracção seria maior ou menor se:

- A temperatura aumentasse para 1000 K.
- Em vez de  $N_2$  a substância em causa fosse uma proteína gasosa com uma massa molar de 16.1 kDa.

Dados:  $M(N_2) = 28.014 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**11.** Calcule para o  $N_2$  a 298.15 K e 1 atm:

- A velocidade média  $\langle v \rangle$ , a velocidade mais provável  $v_{mp}$  e a velocidade quadrática média,  $v_{qm}$ .
- O percurso livre médio.
- A frequência de colisão.

Dados:  $M(N_2) = 28.0135 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  $\sigma(N_2) = 0.43 \text{ nm}^2$ .

**12.** Considere que 1 mol de  $CaCO_3$  se decompõe totalmente de acordo com a equação:



num recipiente fechado com um volume de 1 L, onde inicialmente foi feito vazio. Admitindo que o volume ocupado pelo  $CaO$  é desprezável, calcule a pressão final dentro do recipiente, a 298,15 K e a 500 K usando:

- A equação dos gases perfeitos.
- A equação de van der Waals, sendo para o  $CO_2$   $a = 3.592 \text{ atm}\cdot\text{dm}^6\cdot\text{mol}^{-2}$  e  $b = 4.267 \times 10^{-2} \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- A equação do virial truncada a partir do segundo termo, sendo o segundo coeficiente do virial,  $B$ , do  $CO_2$  dado por:

$$B/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1} = -127 - 288 \left( \frac{298,15}{T} - 1 \right) - 118 \left( \frac{298,15}{T} - 1 \right)^2$$

Equação de van der Waals:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

Equação dos gases reais:

$$pV_m = ZRT$$

sendo o factor de compressibilidade  $Z$  dado por:

$$Z = 1 + \frac{B}{V_m}$$

**13.** Técnicas para manipulação de moléculas isoladas permitiram verificar que a força  $F$  necessária para esticar um dado fragmento de ADN, varia com a extensão resultante,  $\Delta x$ , de acordo com a equação:

$$F = 1.77 \Delta x \quad (2)$$

em que  $F$  vem dada em Newton e  $\Delta x$  em metros por par de bases ( $\text{m}\cdot\text{pb}^{-1}$ ). Calcule o trabalho necessário para provocar uma extensão de  $0.05 \text{ nm}\cdot\text{pb}^{-1}$  num fragmento de DNA com 10000 pares de bases.

14. O sistema representado na Figura 1 consiste num cilindro cujo êmbolo possui massa nula e se desloca sem atrito. Sabendo que o cilindro contém 2 mol de um gás perfeito, à pressão de 0.6 MPa e a 10°C, calcule o trabalho realizado em cada uma das expansões isotérmicas abaixo referidas até uma mesma pressão final de 0.3 MPa. Esboce ainda um diagrama  $p$ - $V$  onde estejam indicados o estado inicial e final de cada transformação e a área correspondente ao trabalho que lhe está associado.

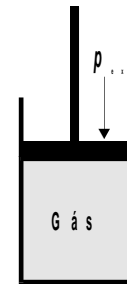


Figura 1

- O gás expande-se contra uma pressão exterior,  $p_{\text{ext}}$ , constante e igual a 0.3 MPa.
- O gás expande-se em dois passos, contra uma pressão exterior  $p_{\text{ext}}$  constante. No primeiro passo  $p_{\text{ext}} = 0.4$  MPa e no segundo  $p_{\text{ext}} = 0.3$  MPa.
- O gás sofre uma expansão isotérmica e reversível.

15. As sequóias gigantes são árvores que na idade adulta chegam a atingir 100 m de altura. Por exemplo, a sequóia conhecida pelo nome de General Sherman, existente no Parque Nacional das Sequóias, na Califórnia, EUA, possui 83 metros de altura e um tronco com um diâmetro de 11.1 m junto ao solo. Calcule o trabalho associado ao transporte de 10 mL de água desde a raiz ao topo (83 m) dessa árvore. Considere que a densidade da água é  $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

16. As diferenças de potencial entre o exterior e o interior das membranas celulares são tipicamente da ordem dos  $-70 \text{ mV}$ .

- Calcule o trabalho associado ao transporte de uma mole de iões  $\text{Ca}^{2+}$  do exterior para o interior da membrana.
- Indique se é a célula (vizinhança) que realiza trabalho sobre o ião (sistema) ou vice-versa.

17. Considere a seguinte reacção:

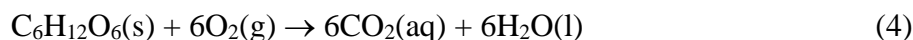


- Demonstre que, a uma dada temperatura, a respectiva entalpia de reacção padrão pode ser calculada com base nas entalpias de formação padrão do reagente e dos produtos.
- Com base nos dados da Tabela 1, calcule a entalpia ( $\Delta_r H_m^\circ$ ), a energia interna ( $\Delta_r U_m^\circ$ ), o calor ( $q$ ) e o trabalho ( $w$ ) associados à reacção (3), se ela ocorrer a 500 K. Admita que as capacidades caloríficas do reagente e dos produtos não variam com a temperatura e que o  $\text{CO}_2$  se comporta como um gás perfeito. Admita ainda que os volumes ocupados pelo  $\text{CaCO}_3$  e pelo  $\text{CaO}$  são desprezáveis face ao volume do  $\text{CO}_2$ .
- Indique, justificando, se nas condições da alínea anterior a reacção é endotérmica ou exotérmica.

Tabela 1 - Entalpias de formação padrão e capacidades caloríficas a 298 K

	$C_{p,m}^\circ / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-\Delta_f H_m^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{CaCO}_3(\text{cr, calcite})$	81.88	1206.9
$\text{CaO}(\text{cr})$	42.80	635.09
$\text{CO}_2(\text{g})$	37.11	393.51

18. a) Com base nos dados da Tabela 2, e sabendo que a entalpia de dissolução do  $\text{CO}_2(\text{g})$  em água é igual a  $-19.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  calcule a variação de entalpia padrão associada à reacção de oxidação da glucose a 298 K (Nota: todos os dados do problema se referem a esta temperatura):



b) Quando os organismos vivos metabolizam a glucose, aproximadamente 50% da entalpia posta em jogo pode ser utilizada para promover processos químicos essenciais à vida ou para produzir trabalho mecânico. Admitindo que 25% do valor da entalpia associada à ingestão de 1 mol de glucose pode ser utilizado para escalar uma montanha, qual a altura que uma pessoa com uma massa de 70 kg consegue escalar.

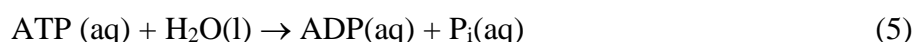
c) Qual seria a entalpia da reacção se a glucose se encontrasse inicialmente a  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ?

d) Qual seria a entalpia da reacção se ela ocorresse em condições isotérmicas a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ ?

Tabela 2 - Entalpias de formação padrão e capacidades caloríficas a 298 K

	$-\Delta_f H_m^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$C_{p,m}^\circ / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$	$1273.3 \pm 1.1$	219.2
$\text{O}_2(\text{g})$		29.355
$\text{CO}_2(\text{g})$	$393.51 \pm 0.13$	37.11
$\text{CO}_2(\text{aq})$		75.3
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$285.830 \pm 0.040$	75.291

19. 100 mL de uma solução de ATP 0.2 M são misturados com um enzima ATPase num vaso calorimétrico, a 298 K e à pressão de 1 bar. Na sequência da mistura a temperatura do vaso calorimétrico aumenta 1.48 K e a ATP é hidrolisada, formando-se adenosina difosfato (ADP) e fosfato ( $\text{P}_i$ ):

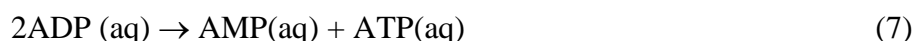


a) Admitindo que o equivalente energético do calorímetro é igual a  $418 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$  qual será a entalpia da reacção de hidrólise da ATP?

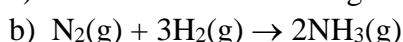
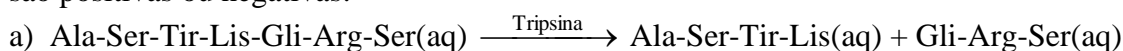
b) Nas mesmas condições a hidrólise da ADP:



que gera adenosina monofosfato (AMP) e fosfato tem uma entalpia de reacção igual a  $-28.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Calcule a entalpia da reacção:



20. Sem realizar cálculos preveja, justificando, se as entropias das reacções seguintes são positivas ou negativas:



**21.** Um peixe nada num aquário a 20 °C e, como resultado do seu metabolismo, transfere 120 J sob a forma de calor para a água circundante. Qual a variação de entropia da água.

**22.** Determine a entropia molar padrão,  $S_m^\circ$ , do azoto a 298,15 K, com base nos seguintes dados:

0–10 K	$C_{p,m}^\circ / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 5.76 \times 10^{-3} \cdot T^3$
10–35.61 K	$\langle C_{p,m}^\circ \rangle = 19.88 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
	$\Delta_{\text{trs}} H_m^\circ (35.61 \text{ K}) = 228.97 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$
35.61–63.14 K	$\langle C_{p,m}^\circ \rangle = 40.82 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
	$\Delta_{\text{fus}} H_m^\circ (63.14 \text{ K}) = 721.06 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$
63.14–77.32 K	$\langle C_{p,m}^\circ \rangle = 56.32 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
	$\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ (77.32 \text{ K}) = 5.56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
77.32–298.15 K	$\langle C_{p,m}^\circ \rangle = 29.04 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

**23.** Calcule as variações de entropia no sistema, na vizinhança e total associadas a:  
 a) Expansão isotérmica e reversível de 10 mol de um gás perfeito à temperatura de 600 K, sendo a pressão inicial 30 atm e a pressão final 2 atm.  
 b) Expansão livre de 10 mol de um gás perfeito entre 30 atm e 2 atm, à temperatura de 600 K.

**24.** As variações de entalpia e entropia de uma reacção que ocorre num organismo vivo a 37°C são respectivamente  $\Delta_r H_m = -125 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $\Delta_r S_m = -126 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  
 a) Calcule a variação de energia de Gibbs da reacção.  
 b) A reacção será espontânea?  
 c) Calcule a variação de entropia no sistema, na vizinhança e no universo.

**25.** Admita que a variação de energia de Gibbs para hidrólise do fosfato de acetilo em condições fisiológicas é  $\Delta_r G_m = -42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Se o fosfato de acetilo for obtido conjugando a sua reacção de síntese com a reacção de hidrólise da ATP, qual o número mínimo de moléculas de ATP que será necessário envolver no processo? Tenha em atenção que no caso da hidrólise da ATP  $\Delta_r G_m = -31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**26.** Admita que dentro de uma célula com um raio de 10  $\mu\text{m}$  são hidrolisadas  $10^6$  moléculas de ATP por segundo.  
 a) Calcular a potência por  $\text{m}^3$  da célula.  
 b) Uma bateria de computador possui tipicamente uma potência de 15 W e um volume de  $100 \text{ cm}^3$ . Compare as potências por  $\text{m}^3$  da bateria e da célula.

**27.** O enxofre pode cristalizar nas formas ortorrômbica ( $\alpha$ ) ou monoclinica ( $\beta$ ). Com base nos dados da Tabela 3 indique:

- Qual dos dois polimorfos do enxofre é mais estável à pressão de 1 bar e à temperatura de 298.15 K? Justifique.
- Qual a variação de pressão necessária para tornar o enxofre monoclinico mais estável que o ortorrômbico a 298.15 K? [ $M(S) = 32.06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ].
- Será que um aumento de temperatura pode tornar o enxofre monoclinico mais estável do que o ortorrômbico à pressão de 1 bar? No caso afirmativo, a que temperatura ocorrerá a transição de fase?

Tabela 3 - Energia de Gibbs de formação padrão, entropia e densidade do enxofre nas fases ortorrômbica e monoclinica a 298.15 K.

Fase	$\Delta_f G_m^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_m^\circ / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Ortorrômbica ( $\alpha$ )	0	31.8	2.070
Monoclinica ( $\beta$ )	0.10	32.6	1.957

**28.** A variação da temperatura de transição entre o enxofre ortorrômbico ( $\alpha$ ) e o enxofre monoclinico ( $\beta$ ) com a pressão é a indicada na Tabela 4. Calcule a entalpia dessa transição sabendo que a variação de volume molar que lhe está associada a 1 atm é  $\Delta_{\text{trs}} V_m = 8.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Tabela 4 - Variação da temperatura de transição  $S(\alpha) \rightarrow S(\beta)$  com a pressão.

$p/\text{atm}$	1	100	360	610	850
$t/^\circ\text{C}$	95.5	100	110	120	130

**29.** A variação da pressão de vapor da água líquida com a temperatura entre 405 K e a temperatura do ponto triplo, é dada por ( $p$  em MPa):

$$\ln p = 11.548 - \frac{5163.1}{T}$$

Para a água sólida a variação de pressão de vapor entre a temperatura do ponto triplo e 259 K é dada por ( $p$  em MPa):

$$\ln p = 15.103 - \frac{6146.6}{T}$$

Determinar:

- A temperatura e a pressão do ponto triplo
- As entalpias de fusão e de vaporização, bem como a entropia de sublimação da água à temperatura do ponto triplo.

**30.** A concentração de oxigênio na água necessária à existência de vida aquática é  $4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Qual o valor mínimo da pressão parcial de  $\text{O}_2$  na atmosfera que permite atingir esta concentração a 298.15 K? Note que para o  $\text{O}_2$  a constante de Henry referente à água é  $K_{\text{O}_2} = 3.30 \times 10^7 \text{ torr}$ . Assuma que a densidade da solução é  $\rho_{\text{sol}} = 1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

**31.** Os nossos pulmões contêm tipicamente 6 L de ar. Imagine que durante a inspiração esse volume sofre um aumento de 500 mL, encontrando-se o gás no final do processo a 37°C e à pressão de 1 atm. Admitindo que o ar é uma mistura gasosa perfeita constituída por 76% de N<sub>2</sub>, 23% de O<sub>2</sub> e 1% de Árgon (percentagens molares):

- Qual a pressão parcial de oxigénio no interior dos pulmões no final da inspiração?
- Será que nessas condições, a quantidade de oxigénio solúvel no sangue é suficiente para saturar a hemoglobina (Hb)? Admita que o sangue contém apenas oxigénio, hemoglobina e água.

Dados:  $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  $M(\text{Hb}) = 64400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  $K_{\text{O}_2} = 3.3 \times 10^7 \text{ Torr}$ . Concentração de Hb no sangue: 15g/100mL. Condições de saturação:  $5.3 \times 10^{-5} \text{ mol}$  de O<sub>2</sub> por grama de Hb. Densidade do sangue:  $\rho = 1.05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

**32.** Uma proteína anticongelante foi detectada no plasma sanguíneo de um peixe da Antártida. Observou-se, posteriormente, que uma solução aquosa com uma concentração dessa proteína igual a  $10 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$  apresentava um abaixamento crioscópico de  $1.1 \times 10^{-3} \text{ K}$ . Com base no resultado obtido era de prever que a proteína fosse a lizosima cuja massa molar é igual a 14500 Da?

Dados: Admita que a densidade da solução aquosa de proteína é igual a  $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Para a água:  $M = 18.0153 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T_{\text{fus}} = 273.15 \text{ K}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H_m^0 = 6.02 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**33.** As células vivas contêm água com muitas espécies dissolvidas, nomeadamente iões.

- Calcular a pressão osmótica de uma solução aquosa de cloreto de sódio, NaCl, de concentração 0.15M a 27 °C.
- Qual seria a pressão osmótica de uma solução aquosa de um soluto não-iónico como a sacarose, com a mesma concentração e à mesma temperatura?

**34.** Medidas de pressão osmótica de soluções de um enzima em água a 298.15 K, conduziram aos valores indicados na Tabela 5, onde  $c$  representa a concentração e  $h$  a altura da coluna de solução que equilibra a pressão osmótica. Será que o enzima pode ser a lizosima cuja massa molar é igual a 14.5 kDa? Admita que densidade da solução é  $\rho = 0.9998 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

Tabela 5 - Pressão osmótica de soluções aquosas de um enzima (expressa em termos da altura da coluna de solução) em função da concentração.

$c/\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	1.00	2.00	4.00	7.00	9.00
$h/\text{cm}$	0.28	0.71	2.01	5.17	8.00

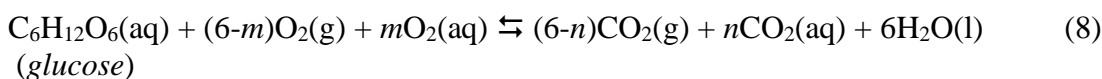
**35.** Qual a composição das fases em equilíbrio e qual a sua proporção quando uma mistura contendo 0.59 mol de hexano (Hx) e 0.41 mol de nitrobenzeno (N) é mantida a 290 K. A “tie-line” correspondente corta a curva de solubilidade a  $x_{\text{N}} = 0.38$  e  $x_{\text{N}} = 0.74$ .

**36.** A mistura de hexano e perfluorhexano (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>+C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>) apresenta miscibilidade parcial abaixo de 22.7 °C. A fracção molar correspondente à temperatura crítica de solubilidade superior é  $x(\text{C}_6\text{F}_{14}) = 0.355$ . A 22.0 °C verifica-se que para as duas fases em equilíbrio  $x'(\text{C}_6\text{F}_{14}) = 0.24$  e  $x''(\text{C}_6\text{F}_{14}) = 0.48$  e a 21.5 °C as correspondentes fracções molares são  $x'(\text{C}_6\text{F}_{14}) = 0.22$  e  $x''(\text{C}_6\text{F}_{14}) = 0.51$ .

- Esboce o digrama de fases ( $T$ - $x$ ) da mistura.

b) Descreva as transformações que ocorrem quando o perfluorhexano é sucessivamente adicionado a uma quantidade fixa de hexano a (i) 23 °C e (ii) 22 °C.

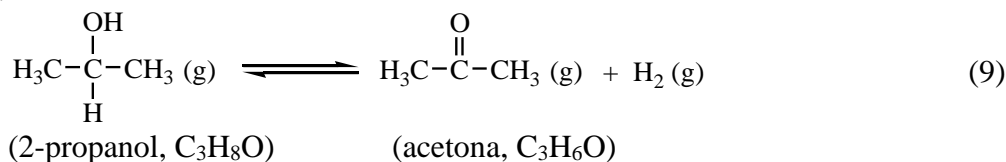
37. Deduza a equação que dá a energia de Gibbs da reacção:



em função da composição e obtenha a correspondente expressão para a constante de equilíbrio admitindo que: (i) a solução aquosa de glucose é real; (ii) as soluções aquosas de oxigénio e CO<sub>2</sub> são diluídas; (iii) O oxigénio e o CO<sub>2</sub> gasosos comportam-se como uma mistura gasosa perfeita.

38. Qual o valor da constante de equilíbrio para uma reacção em que  $\Delta_r G_m^\circ = 0$ ?

39. A constante de equilíbrio da reacção de deshidrogenação do 2-propanol em fase gasosa:



dada em termos de pressões parciais obedece à seguinte equação entre 418 K e 492 K:

$$\ln K_p = -\frac{7048.4}{T} + 14.824$$

a) Calcule o valor de  $K_p$  a 455 K. Calcule também o correspondente valor de  $K_c$  admitindo que a mistura reaccional está contida num recipiente com um volume de 2 L.

b) Um aumento da pressão total provocado pela introdução no sistema de um gás inerte será favorável ou desfavorável à ocorrência da reacção? Justifique.

c) Calcule a entalpia da reacção.

d) Admita que o resultado obtido na alínea anterior se refere a 455 K. Considerando que os valores das capacidades caloríficas molares dados abaixo não variam com a temperatura preveja a entalpia de formação do 2-propanol gasoso a 298 K.

Dados:  $C_{p,m}^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 28.8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $C_{p,m}^\circ(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}, \text{g}) = 74.9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $C_{p,m}^\circ(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}, \text{g}) = 88.7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta_f H_m^\circ(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}, \text{g}) = -217.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 298 K,

40. Estime a composição de uma solução em que glucose-6-fosfato (G6P) e frutose-6-fosfato (F6P) se encontram em equilíbrio a  $T = 298.15 \text{ K}$ ,  $I = 0.25$  e  $\text{pH} = 7$ . Construa um gráfico que ilustre o modo como a espontaneidade da reacção varia com a composição da mistura reaccional. Para esta reacção, nas condições acima indicadas  $\Delta_r G_m^\circ = 3.19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

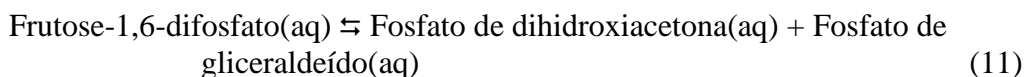
41. Considere a reacção,



a 37°C e num meio de força iónica  $I = 0.25$  e  $\text{pH} = 7$ . Com base nos valores da Tabela 6 que se referem à temperatura de 298.15 K:



- a) Determine a constante de equilíbrio da reacção quando  $t = 37^\circ\text{C}$ ,  $I = 0.25$  e  $\text{pH} = 7$ . Admita que a variação da entalpia da reacção e da força iónica com a temperatura podem ser ignoradas.
- b) A reacção será espontânea se, nas condições anteriores, as concentrações de ATP, ADP, Glucose e Glucose-6-fosfato numa dada célula forem respectivamente  $8 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $1 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $4.8 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  e  $8.5 \times 10^{-5} \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ?
- c) Verifique se a reacção entre a glucose e o ATP é adequada para promover o processo:

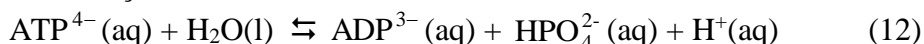


para o qual  $\Delta_r G_m^\ominus = 13.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  a  $t = 37^\circ\text{C}$ ,  $I = 0.25$  e  $\text{pH} = 7$ ?

Tabela 6 - Entalpias e energias de Gibbs de formação a  $T = 298.15 \text{ K}$ ,  $I = 0.25$  e  $\text{pH} = 7$

	$-\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-\Delta_f G_m^\ominus / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
ATP(aq)	3616.92	2292.50
ADP(aq)	2627.24	1424.70
Glucose(aq)	1267.12	426.71
Glucose-6-fosfato(aq)	2279.30	1318.92

42. Considere a reacção de hidrólise do  $\text{ATP}^{4-}$ :



Com base nos dados da tabela abaixo indicada, que se referem a  $I = 0$  e  $T = 298.15 \text{ K}$ :

- a) Calcule a constante de equilíbrio da reacção a  $298.15 \text{ K}$ ,  $I = 0$ .
- b) Calcule a constante de equilíbrio da reacção a  $298.15 \text{ K}$  e  $I = 0.25$ .
- c) Verifique se o aumento do pH do meio de 0 para 7 favorece a reacção?

Tabela 7 - Entalpias e entropias de formação a  $T = 298.15 \text{ K}$ ,  $I = 0$  e  $\text{pH} = 0$

	$-\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-\Delta_f S_m^\ominus / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{ATP}^{4-}(\text{aq})$	3619.21	2854.64
$\text{ADP}^{3-}(\text{aq})$	2626.54	2416.27
$\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$	1299.00	680.53
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	285.83	163.14
$\text{H}^+(\text{aq})$	0	0

43. Um eléctrodo de vidro mergulhado numa solução de força iónica  $I = 0.25$  a  $37^\circ\text{C}$  deu como leitura  $\text{pH} = 4.7$ .

- a) Qual a concentração molar de  $\text{H}^+$  correspondente?
- b) Qual o erro relativo cometido se o coeficiente de actividade do ião  $\text{H}^+$ ,  $\gamma_{\text{H}^+}$ , fosse ignorado? Considere que o erro relativo ( $u_r$ ) é dado por  $u_r = |(\text{pH} - \text{pH}_c)/\text{pH}| \times 100\%$ , onde  $\text{pH}$  e  $\text{pH}_c$  são, respectivamente, os valores de pH dados em termo de actividade e concentração.

Admita que para um ião de carga  $z_i$ :

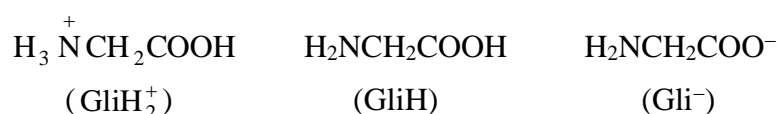
$$\log \gamma_i = -\frac{0.52 z_i^2 I^{1/2}}{1 + 1.6 I^{1/2}}$$

44. Em algumas aplicações médicas é necessário conhecer o pH de um meio aquoso a 37 °C. A essa temperatura  $K_w = 2.5 \times 10^{-14}$ . Nessas condições para a água pura quais os valores de:

- a)  $[H^+]$  e pH.  
b)  $[OH^-]$  e pOH.

45. Estime o pH e a fracção de ácido acético não dissociado ( $CH_3COOH$ ), numa solução 0.15 M em  $CH_3COOH$ . Note que para o ácido acético  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ .

46. O aminoácido glicina pode estar presente em solução aquosa nas seguintes formas:



- a) Deduza a equação que permite calcular a fracção de  $GliH_2^+$  presente em solução,  $f(GliH_2^+)$ , em função de  $[H^+]$ .  
b) Sabendo que para a glicina  $pK_{a1} = 2.35$  e  $pK_{a2} = 9.60$ , esboce qualitativamente o gráfico que mostra a variação das concentrações de  $GliH_2^+$ ,  $GliH$  e  $Gli^-$  em função do pH.

47. Considere a titulação de 50 mL de HCl 0.05 M com NaOH 0.1 M:

- a) Calcule o pH da mistura reaccional após a adição dos seguintes volumes de base: (i) 0 mL; (ii) 24.5 mL; (iii) 25 mL; (iv) 25.5 mL.  
b) Qual o volume de base adicionado quando  $pH = 4.0$ ?

48. Calcule o pH da mistura reaccional durante a titulação de 50 mL de ácido acético ( $CH_3COOH$ ) 0.05 M com NaOH 0.1 M, após a adição dos seguintes volumes de base: a) 0 mL; b) 24.5 mL; c) 25 mL; d) 25.5 mL. Admita que  $pK_a(CH_3COOH) = 4.56$ .

49. Com base nos dados da Tabela 8 preveja a zona de pH óptima para utilização de cada uma das seguintes soluções tampão, admitindo idênticas concentrações molares para o ácido e a base conjugada:

- a) ácido láctico/lactato de sódio; b) ácido benzóico/benzoato de sódio; c) hidrogenofosfato de potássio/fosfato de potássio; d) hidrogenofosfato de potássio/dihidrogenofosfato de potássio, e) hidroxilamina/cloreto de hidroxilamónio.

Tabela 8 - Constantes de acidez e basicidade a  $T = 298.15$  K

		$pK_a$	$pK_b$
ácido láctico	$CH_3CH(OH)COOH$	3.08	10.92
ácido benzóico	$C_6H_5COOH$	4.19	9.81
ácido fosfórico	$H_3PO_4$	2.12 ( $pK_{a1}$ ) 7.21 ( $pK_{a2}$ ) 12.67 ( $pK_{a3}$ )	
hidroxilamina	$NH_2OH$	6.03	7.97

50. Com base nos dados da Tabela 9:

- a) Estime as solubilidades em água de: (i) BaSO<sub>4</sub>; (ii) Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; (iii) Fe(OH)<sub>3</sub>; (iv) Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.  
 b) Estime as solubilidades das seguintes substâncias nas soluções aquosas indicadas:  
 (i) AgBr em NaBr 1.4×10<sup>-3</sup> M; (ii) MgCO<sub>3</sub> em Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1.1×10<sup>-5</sup> M; (iii) PbSO<sub>4</sub> em CaSO<sub>4</sub> 0.1 M; (iv) Ni(OH)<sub>2</sub> em NiSO<sub>4</sub> 2.7×10<sup>-5</sup> M.

Tabela 9 - Constantes de solubilidade a T = 298.15 K

	$K_s$		$K_s$
AgBr	7.7×10 <sup>-13</sup>	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.3×10 <sup>-18</sup>
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6.2×10 <sup>-12</sup>	MgCO <sub>3</sub>	1.0×10 <sup>-5</sup>
BaSO <sub>4</sub>	1.1×10 <sup>-10</sup>	Ni(OH) <sub>2</sub>	6.5×10 <sup>-18</sup>
Fe(OH) <sub>3</sub>	2.0×10 <sup>-39</sup>	PbSO <sub>4</sub>	1.6×10 <sup>-8</sup>

51. Preveja a solubilidade do HgCl<sub>2</sub> em água a 298.15 K, sabendo que a essa temperatura  $\Delta_f G_m^\circ(\text{HgCl}_2, \text{s}) = -178.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f G_m^\circ(\text{Hg}^{2+}, \text{aq}) = 164.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $\Delta_f G_m^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq}) = -131.23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

52. A condutividade molar de uma solução aquosa de ácido acético 0.01 M é 1.65 mS·m<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup>. Sabendo que as condutividades iônicas do hidrogênio e do íon acetato são, respectivamente,  $\lambda_{\text{H}^+} = 34.96 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4.09 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ , calcule a constante de acidez do ácido acético.

53. A velocidade,  $s$ , a que a proteína albumina do soro bovino se move através da água sob a influência de um campo elétrico foi determinada em função do pH, tendo conduzido aos resultados indicados na Tabela 10. Determine o ponto isoelétrico da proteína.

Tabela 10 – Influência do pH na velocidade,  $s$ , a que a proteína albumina do soro bovino se move através da água sob influência de um campo elétrico a 298.15 K

$s/\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	0.50	0.18	-0.25	-0.65	-0.90	-1.25
pH	4.20	4.56	5.20	5.65	6.30	7.00

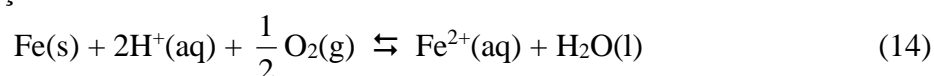
54. A reacção:



é um dos passos da cadeia de oxidações-reduções que constituem a respiração.

- a) Identifique as duas semi-reacções em que a reacção (13) pode ser decomposta.  
 b) A quais delas correspondem os potenciais padrão de redução  $E^\circ = -0.11 \text{ V}$  e  $E^\circ = 0.695 \text{ V}$ , que se referem a 298.15 K. Justifique.  
 c) Escreva a notação de uma célula galvânica adequada para estudar a reacção (13).  
 d) Será que a reacção é espontânea a 298.15 K, quando  $[\text{NADH}] = 0.015 \mu\text{M}$ ,  $[\text{NAD}^+] = 10 \mu\text{M}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{H}^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$  e  $p_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ MPa}$ ?

55. A reacção:



é importante na corrosão do ferro em meio ácido. Sabendo que  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}) = -0.447 \text{ V}$  e  $E^\circ(\text{H}^+, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}) = 1.229 \text{ V}$ :

- a) Calcule a constante de equilíbrio da reacção (14) e verifique se a composição de equilíbrio é favorável à formação de produtos.  
 b) Qual o efeito de um aumento de pH sobre a energia de Gibbs da reacção?

**56.** O potencial de redução do par redox  $\text{NAD}^+/\text{NADH}$ , que corresponde à semi-reacção de eléctrodo



toma o valor  $E^\circ = -0.11 \text{ V}$ , a  $25^\circ\text{C}$  e no estado padrão termodinâmico convencional.

- a) A que pH se refere o valor de  $E^\circ$  acima referido?  
 b) Calcule o valor  $E^\oplus$  correspondente ao estado padrão biológico.

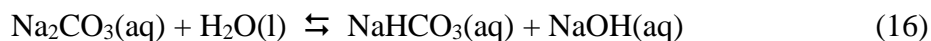
**57.** Um eléctrodo de hidrogénio pode, em princípio, ser usado para monitorizar variações de concentração de ácidos fracos em meios biológicos. Considere um eléctrodo de hidrogénio mergulhado numa solução de ácido láctico a  $25^\circ\text{C}$  e à pressão de 1 bar. Estime a variação de potencial observada quando a concentração da solução muda de  $5.0 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  para  $25.0 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , sabendo que  $K_a = 8.4 \times 10^{-4}$ .

**58.** A constante de solubilidade do  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  é igual a  $1.3 \times 10^{-37}$  a  $298 \text{ K}$ . Calcule:

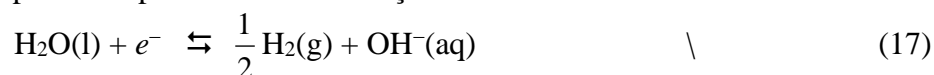
- a) A solubilidade do  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .  
 b) o potencial da célula  $\text{Pt}(\text{s})|\text{H}_2(\text{g})|\text{HCl}(\text{aq}, \text{pH} = 0)||\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{aq}, \text{satd})|\text{Ca}(\text{s})$

**59.** O equilíbrio entre os iões carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) e hidrogenocarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) em águas naturais tem uma enorme importância ecológica. Sabendo que a  $298 \text{ K}$ ,  $\Delta_f G_m^\circ(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq}) = -527.81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $\Delta_f G_m^\circ(\text{HCO}_3^-, \text{aq}) = -586.77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ :

- a) Estime o potencial padrão do par  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2$ .  
 b) Calcule o potencial padrão da célula correspondente à reacção:



sabendo que o potencial padrão da semi reacção de eléctrodo:



a  $298 \text{ K}$  e no estado padrão termodinâmico é  $E^\circ = -0.8277 \text{ V}$ . Preveja se no equilíbrio a reacção estará deslocada para o lado dos produtos ou dos reagentes.

- c) Escreva a equação de Nernst para a célula electroquímica correspondente à equação (16).  
 d) Preveja e calcule a variação de potencial da célula associada à mudança de pH do meio para 7.  
 e) Calcule o valor de  $\text{p}K_a$  para o  $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ .

**60.** O estudo cinético da reacção de hidrólise da glucose em solução aquosa conduziu aos seguintes resultados:

$t/\text{min}$	0	60	130	180	240	300
$[\text{glucose}]/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	1.000	0.807	0.630	0.531	0.427	0.345

- a) Mostre que a reacção é de 1ª ordem e determine a respectiva constante de velocidade.  
 b) Calcule o tempo de semi-transformação.

**61.** Um estudo da velocidade inicial ( $v_0$ ) da reacção da glucose com um enzima conduziu aos seguintes resultados:

$[\text{Glucose}]_0/\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$	1.00	1.54	3.12	4.02
$v_0/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$	5.0	7.6	15.5	20.0

Sabendo que a concentração do enzima é em todos os casos igual a  $1.34 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  calcule:

- A ordem parcial da reacção relativamente à glucose.
- A constante de velocidade efectiva da reacção.

**62.** O estudo cinético da reacção:



conduziu aos seguintes resultados:

$[\text{I}]_0 \times 10^5/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	1.0	6.0	1.0
$[\text{Ar}]_0 \times 10^3/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	1.0	1.0	10
$v_0 \times 10^4/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$	8.7	31.3	86.9

onde  $v_0$  representa a velocidade inicial da reacção,  $[\text{I}]_0$  a concentração inicial de I e  $[\text{Ar}]_0$  a concentração inicial de argon. Determine a constante de velocidade e as ordens parciais da reacção em relação a I e Ar.

**63.** O tempo de semi-transformação de uma dada reacção de 1ª ordem é 5000 s a 325 K e 1000 s a 335 K. Calcule a constante de velocidade a cada uma das temperaturas atrás indicadas bem como a energia de activação da reacção.

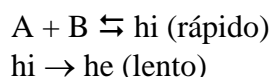
**64.** A presença de um catalisador permitiu baixar de 60 para 40  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  a energia de activação de uma reacção realizada a 600 °C:

- Qual foi o aumento na velocidade da reacção?
- A que temperatura é que a reacção catalisada tem a mesma velocidade que a reacção não catalizada a 600 °C?

**65.** A constante de velocidade para a decomposição de uma dada substância A é igual a  $1.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  a 20 °C e  $3.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  a 50 °C.

- Determine os parâmetros da equação de Arrhenius da reacção.
- Se a concentração inicial de A for igual a  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , qual será a respectiva concentração ao fim de 5 min se a reacção tiver lugar a 30 °C?

**66.** Considere o seguinte mecanismo para a renaturação de uma dupla-hélice ( $h_i$  = hélice instável;  $h_e$  = hélice estável) a partir dos seus fragmentos A e B:



Deduza a equação de velocidade para a formação da dupla-hélice ( $h_e$ ) e exprima a constante de velocidade da reacção global em termos das constantes de velocidade dos vários passos elementares.

67. O estudo da cinética de uma reacção catalisada por um enzima conduziu aos seguintes resultados:

[S]/mmol·dm <sup>-3</sup>	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
$v/\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ s}^{-1}$	1.1	1.8	2.3	2.6	2.9

onde [S] representa a concentração de substrato e  $v$  a velocidade da reacção. Sabendo que nessas experiências a concentração de enzima foi  $[E] = 12.5 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , determine a constante de Michaelis-Menten e a velocidade máxima da reacção.

68. O estudo da cinética da hidrólise de ATP catalisada por um enzima ATP-ase cuja concentração era  $[\text{ATP-ase}] = 20 \text{ nmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , conduziu aos seguintes resultados:

[ATP]/ $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	0.60	0.80	1.40	2.00	3.00
$v/\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ s}^{-1}$	0.81	0.97	1.30	1.47	1.69

determine a constante de Michaelis-Menten e a velocidade máxima da reacção.

69. Os resultados abaixo indicados foram obtidos para uma reacção de enzimólise (i) na ausência de inibidor e (ii) na presença de um inibidor com concentração  $[I] = 15 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Verifique se a inibição é competitiva ou não competitiva e calcule a constante de inibição  $K_I$ .

	[S]/mmol·dm <sup>-3</sup>	1.0	3.0	7.0	12.0	18.0
<i>Sem inibidor</i>	$v/\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ s}^{-1}$	0.49	0.95	1.30	1.50	1.60
<i>Com inibidor</i>	$v/\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ s}^{-1}$	0.27	0.52	0.71	0.81	0.86

70. O rendimento quântico global de formação de eteno a partir de 4-heptanona usando luz com um comprimento de onda  $\lambda = 313 \text{ nm}$ , é  $\Phi = 0.21$ . Quantas moléculas de 4-heptanona são destruídas por segundo quando a amostra é irradiada com uma lâmpada de 50W em condições de absorção total.

71. Medidas da adsorção de CO em carvão activado a 273 K conduziram aos seguintes resultados:

$p_{\text{CO}}/\text{torr}$	100	200	300	400	500	600	700
$V/\text{cm}^3$	10.2	18.6	25.5	31.5	36.9	41.6	46.1

em que todos os valores de  $V$  correspondem a 1 atm.

a) Considerando  $\theta = V/V_{\text{mon}}$ , onde  $V_{\text{mon}}$  é o volume correspondente à formação de uma monocamada (cobertura completa da superfície), verifique que os dados se ajustam à isotérmica de Langmuir.

b) Determine  $V_{\text{mon}}$ .

c) Determine a constante  $K = k_a/k_d$ .

72. Medidas de  $K = k_a/k_d$  em função da temperatura para a adsorção de CO em carvão activado permitiram concluir que:

$T/K$	250	273
$K \times 10^3/\text{Torr}^{-1}$	2.7	1.0

Determine a entalpia de adsorção a 273 K.

73. As concentrações de  $K^+$  no exterior e no interior de uma membrana biológica com 4 nm de espessura são respectivamente  $[K^+]_{\text{ex}} = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $[K^+]_{\text{in}} = 0.015 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Sabendo que o potencial intermembranar é  $\Delta\phi = 60 \text{ mV}$ , verifique se a passagem de  $K^+$  do exterior para o interior da membrana é um processo espontâneo a 37 °C.

74. a) Sabendo que o coeficiente de difusão do  $O_2$  no sangue a 298 K é  $D = 2.41 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , quanto tempo demora uma molécula de  $O_2$  a percorrer 2 cm numa amostra de sangue não agitada?

b) Tendo em conta que, de acordo com a Teoria Cinética de Gases,  $D = \lambda \langle v \rangle / 3$ , sendo  $\lambda$  o percurso livre médio e  $\langle v \rangle$  a velocidade média, qual o tempo necessário, para que uma molécula de  $O_2$  gasosa percorra o mesmo espaço à pressão de 1 bar? A secção eficaz de colisão do oxigénio é  $\sigma_{O_2} = 0.40 \text{ nm}^2$ .

75. Quanto tempo é necessário para que uma molécula de t-ARN gerada no núcleo de uma célula atinja as paredes celulares situadas à distância de 1  $\mu\text{m}$ . Admita que o coeficiente de difusão do t-ARN no interior da célula, a 37 °C, é  $D = 1.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

76. Quanto tempo demora uma molécula com um raio de 200 pm a difundir-se através de uma dupla camada fosfolipídica de espessura 0.50 nm, a 37°C, se a viscosidade do meio for  $0.01 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ?

77. O estudo da mobilidade molecular através de fluídos é da maior importância para a discussão de questões nutricionais.

a) Estime o coeficiente de difusão de uma molécula que se desloca dando um passo de 150 pm em cada 1.8 ps.

b) Qual seria o coeficiente de difusão da molécula se o comprimento de cada passo fosse encurtado para  $1/2$  do anterior?

78. Admitindo que o coeficiente de difusão da sacarose em água é  $D = 5.22 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , calcule:

a) O fluxo de moléculas de sacarose através de um gradiente de concentração de  $-0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{m}^{-1}$ .

b) A quantidade de sacarose em moles que atravessa uma área de  $50 \text{ mm}^2$  em 1 min.

79. A variação de concentração de uma dada espécie A entre o exterior e o interior de uma membrana biológica de espessura  $l = 4 \text{ nm}$  é descrita por:

$$C = C_o \exp\left(-\frac{x}{l}\right) \quad (19)$$

onde  $C_o = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  representa a concentração de  $A$  no exterior da membrana e  $x$  é a distância medida a partir da face exterior da membrana. Qual o fluxo,  $J_x$ , da espécie  $A$  correspondente a  $x = 2 \text{ nm}$ , se o coeficiente de difusão de  $A$  no interior da membrana for  $D = 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ?

**80.** Para atravessar um canal iônico, um ião necessita primeiro desembaraçar-se da sua camada de hidratação. Tendo em conta que o coeficiente de difusão de um ião hidratado está relacionado com a sua mobilidade  $u$  através da relação de Einstein:

$$D = \frac{uRT}{zF} \quad (20)$$

onde  $z$  é a carga do ião e  $F$  a constante de Faraday:

a) Estime o coeficiente de difusão  $D$  e o raio hidrodinâmico  $a$  do  $\text{Na}^+$  em água a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  sabendo que nestas condições  $u = 5.19 \times 10^{-8} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$  e  $\eta = 8.91 \times 10^{-4} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

b) Admitindo que o raio iônico do sódio é  $r_{\text{Na}^+} = 102 \text{ pm}$  e que o raio de uma molécula de água é  $r_{\text{H}_2\text{O}} = 140 \text{ pm}$ , estime o número aproximado de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  que são arrastadas pelo catião quando este se desloca em água.



### Notas sobre dimensões e sistemas de unidades

Qualquer grandeza física pode ser caracterizada por *dimensões*. A *unidade* é o valor arbitrário atribuído a uma dimensão. Podem distinguir-se dois tipos de dimensões:

- *Dimensões primárias*, como a massa ( $m$ ), o comprimento ( $L$ ) e o tempo ( $t$ ), etc.
- *Dimensões secundárias*, como a velocidade ( $v$ ), a energia ( $E$ ) e o volume ( $V$ ), que se exprimem em termos das dimensões primárias.

Os esforços sistemáticos para desenvolver um sistema de unidades universalmente aceite levaram à criação do Sistema Internacional de Unidades, abreviadamente designado por S.I., cujas origens remontam a 1790. Foi neste ano que a Assembleia Nacional Francesa encarregou a Academia das Ciências Francesas da criação de tal sistema. O sistema internacional, que é o sistema de unidades mais largamente aceite hoje em dia, foi evoluindo ao longo dos tempos. A sua forma actual, foi fixada, em 1971, pela Conferência Geral de Pesos e Medidas e inclui as sete dimensões e unidades fundamentais indicadas na Tabela 1.

Tabela 1. Dimensões primárias e unidades do Sistema Internacional

Dimensão	Unidade (abreviatura)
Comprimento	metro (m)
Massa	quilograma (kg)
Tempo	segundo (s)
Temperatura	kelvin (K)
Corrente eléctrica	ampere (A)
Intensidade luminosa	candela (cd)
Quantidade de substância	mole (mol)

#### Nomenclatura de escrita de unidades:

- Os nomes das unidades devem ser escritos com letra minúscula mesmo se derivarem de nomes próprios. Neste caso, porém, a abreviatura da unidade deve escrever-se com letra maiúscula.

Por exemplo, a unidade S.I. de temperatura denominada **kelvin** (e não Kelvin!), em homenagem ao barão “Kelvin de Largs”, William Thomson, tem por abreviatura **K** (e não k!). Thomson (1824-1907), foi um eminente cientista que, entre outras coisas propôs a escala absoluta de temperatura. A denominação do título nobiliárquico provém do rio Kelvin, perto de Glasgow e da pequena cidade escocesa de Largs perto da qual Thomson vivia.

- O nome completo da unidade pode ser escrito no plural, mas a abreviatura deve ser escrita no singular.

Exemplos: 5 metros e não 5 metro  
5 m e não 5 ms

#### Exemplos de unidades S.I. derivadas:

- Força = massa  $\times$  aceleração  $\equiv 1 \text{ N} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$

O peso de um corpo ( $w$ ) também é uma força:

$$w = m \cdot g$$

sendo  $m$  a massa e  $g$  a aceleração da gravidade. Como tal exprime-se em **newton** e não em grama, dependendo assim o seu valor da aceleração da gravidade:

$$g = 9.807 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}, \text{ ao nível do mar e a } 45^\circ \text{ de latitude}$$

$$g = 9.745 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}, \text{ a } 20000 \text{ m de altitude}$$

- Energia = força  $\times$  deslocamento  $\equiv 1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$   
O trabalho, que é uma forma de energia, também se exprime em  $\text{N} \cdot \text{m}$ .

- Pressão =  $\frac{\text{Força}}{\text{Área}} \equiv 1 \text{ Pa} = \frac{1 \text{ N}}{1 \text{ m}^2} = \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$

*Exemplo de teste de consistência de unidades num cálculo:*

Cálculo da quantidade de substância  $n$  a partir da equação dos gases perfeitos, com base no seguintes dados:

Volume,  $V = 10 \text{ m}^3$

Pressão,  $p = 202650 \text{ Pa}$

Temperatura,  $T = 400 \text{ K}$

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{202650(\text{Pa}) \times 10 (\text{m}^3)}{8.31451(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 400(\text{K})} = 609 \text{ mol} \quad (1)$$

(i)  $[\text{J}] \equiv \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ . De facto, J é uma unidade de energia e Energia = Força  $\times$  deslocamento. Pode assim concluir-se que:

$$E = F \cdot x = m \cdot a \cdot x = m \cdot \frac{v}{t} \cdot x = m \cdot \frac{x}{t^2} \cdot x = m \cdot \frac{x^2}{t^2} \Rightarrow [\text{J}] \equiv \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

(ii) Analogamente se deduz que  $[\text{Pa}] \equiv \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ .

Conclui-se assim que em termos dimensionais se tem na equação (1):

$$\frac{(\text{Pa})(\text{m}^3)}{(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(\text{K})} \equiv \frac{(\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2})(\text{m}^3)}{(\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(\text{K})} \equiv \text{mol}$$

ALGUMAS CONSTANTES FÍSICAS FUNDAMENTAIS <sup>a</sup>

Quantidade	Símbolo	Valor <sup>b</sup>
Velocidade da luz no vácuo	$c_0$	$2,99792458 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (exactamente)
Permeabilidade do vácuo	$\mu_0$	$4\pi \times 10^{-7} \text{ N}\cdot\text{A}^{-2}$ ; $\text{H}\cdot\text{m}^{-1}$ (exactamente)
Permitividade do vácuo	$\epsilon_0 = 1/(\mu_0 c_0^2)$	$8,854187817 \dots \times 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$
Constante de Planck	$h$ $\hbar = h/2\pi$	$6,626\ 06957(29) \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ $1,054571726(47) \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
Carga do electrão	$e$	$1,602176565(35) \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante de Avogadro	$N_A, L$	$6,02214129(27) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Unidade de massa atómica	$m_u = \frac{1}{12} m(^{12}\text{C}) = 1 u$	$1,660538921(73) \times 10^{-27} \text{ kg}$
Constante de Faraday	$F = N_A e$	$9,64853365(21) \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
Constante gravitacional	$G$	$6,67384(80) \times 10^{-11} \text{ N}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-2}$
Massa do electrão em repouso	$m_e$	$9,10938291(40) \times 10^{-31} \text{ kg}$
Massa do protão em repouso	$m_p$	$1,672621777(74) \times 10^{-27} \text{ kg}$
Massa do neutrão em repouso	$m_n$	$1,674927351(74) \times 10^{-27} \text{ kg}$
Constante de Boltzmann	$k_B = R/N_A$	$1,3806488(13) \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
Constante dos gases perfeitos	$R$	$8,3144621(75) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ $8,20578 \times 10^{-2} \text{ atm}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Aceleração da gravidade	$g$	$9,8066 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$

<sup>a</sup> P. J. Mohr, B. N. Taylor, D. B. Newell *CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2010*; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2012**, *41*, 1-94.

<sup>b</sup> Os algarismos entre parêntesis representam a incerteza que afecta os dois últimos dígitos. Assim, por exemplo, o valor da constante de Faraday pode escrever-se (96485,3365±0,0021) C·mol<sup>-1</sup>

## PREFIXOS SI

yocto	zepto	atto	f	p	N	μ	m	c	d	k	M	G	T	P	E	Z	Y
y	z	a	fento	pico	nano	micro	mili	centi	deci	quilo	mega	giga	tera	peta	exa	zetta	yotta
10 <sup>-24</sup>	10 <sup>-21</sup>	10 <sup>-18</sup>	10 <sup>-15</sup>	10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>15</sup>	10 <sup>18</sup>	10 <sup>21</sup>	10 <sup>24</sup>

## ALFABETO GREGO

Alfa	Beta	Gama	Delta	Epsilon	Zeta	Eta	Teta	Iota	Capa	Lambdaa	Mu
A	B	Γ	Δ	E	Z	H	Θ	I	K	Λ	M
α	β	γ	δ	ε	ζ	η	θ	ι	κ	λ	μ
Nu	Csi	Omicronn	Pi	Ró	Sigma	Tau	Ipsilon	Fi	Qui	Psi	Ómega
N	Ξ	O	Π	P	Σ	Τ	Υ	Φ	X	Ψ	Ω
ν	ξ	ο	π	ρ	σ, ζ	τ	υ	φ, ϕ	χ	ψ	ω

### FACTORES DE CONVERSÃO PARA UNIDADES DO SISTEMA INTERNACIONAL

A tabela seguinte apresenta as unidades básicas e algumas unidades derivadas do Sistema Internacional de Unidades (SI). A principal vantagem deste sistema é a sua coerência interna, isto é, não são necessários factores de conversão quando se utilizam as unidades básicas (ou as unidades derivadas) do SI.

No SI, a massa é expressa em quilograma, a força em newton e a pressão em newton por metro quadrado (pascal). Usa-se, normalmente, um prefixo nas unidades SI (ver tabela anterior).

#### UNIDADES BÁSICAS E DERIVADAS DO SI.

Quantidade	Unidade SI	Símbolo
<b>Unidades Básicas</b>		
Comprimento	metro	m
Massa	quilograma	kg
Tempo	segundo	S
Corrente eléctrica	ampere	A
Temperatura termodinâmica	kelvin	K
Quantidade de substância	mole	mol
Intensidade luminosa	candela	cd
<b>Unidades Derivadas</b>		
Força	newton ( $\text{kg m s}^{-2}$ )	N
Energia, trabalho, calor	joule ( $\text{N m} = \text{kg m}^2 \text{s}^{-2} = \text{Pa m}^3$ )	J
Pressão	pascal ( $\text{N m}^{-2} = \text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$ )	Pa
Potência	watt ( $\text{J s}^{-1}$ )	W
Volume	metro cúbico	$\text{m}^3$
Densidade	quilograma/metro cúbico	$\text{kg m}^{-3}$

### ALGUNS FACTORES DE CONVERSÃO <sup>a</sup>

---

1 Dalton (Da)	$1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
1 Ångstrom (Å)	$= 10^{-10}$ metros (m) $= 0,1$ nanómetros (nm) $= 100$ picómetros (pm)
1 atmosfera (atm)	$= 760$ torr $= 760$ mm Hg (a $0^\circ\text{C}$ e num local onde a aceleração da gravidade é igual a $9,807 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ ) $= 1,01325$ bar $= 101325$ Pascal (Pa) $= 14,69595$ psia
1 caloria (cal)	$= 4,184$ Joule (J)
1 electrão-Volt (eV)	$= 96,485309 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1 $\text{cm}^{-1}$	$= 1,19626583 \times 10^{-2} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1 hartree	$= 2625,49999 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1 hertz (Hz)	$= 3,99031329 \times 10^{-13} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1 Coulomb (C)	$= 2,99796 \times 10^9$ esu de carga eléctrica

---

<sup>a</sup> esu = unidades electrostáticas do sistema cgs.

### FÓRMULAS DE CONVERSÃO ENTRE AS PRINCIPAIS ESCALAS DE TEMPERATURA

As fórmulas de conversão entre as escalas de temperatura cujas unidades são o Kelvin (K), o grau Celsius ( $^\circ\text{C}$ ), o grau Fahrenheit ( $^\circ\text{F}$ ) e o grau Rankine ( $^\circ\text{R}$ ) são dadas na seguinte tabela:

I \ II	$^\circ\text{C}$	K	$^\circ\text{F}$	$^\circ\text{R}$
$^\circ\text{C}$	1	$\text{K}-273,15$	$(\text{F}-32)/1,8$	$(\text{R}-491,67)/1,8$
K	$\text{C}+273,15$	1	$(\text{F}+459,67)/1,8$	$\text{R}/1,8$
$^\circ\text{F}$	$1,8\text{C}+32$	$1,8\text{K}-459,67$	1	$\text{R}-459,67$
$^\circ\text{R}$	$1,8\text{C}+491,67$	$1,8\text{K}$	$\text{F}+459,67$	1

I - Escala do valor inicial, II - Escala para que se pretende a conversão.

## MASSAS ATÔMICAS PADRÃO (2013)

Número atômico	Nome	Símbolo	Massa atômica	Número atômico	Nome	Símbolo	Massa atômica
1	Hidrogênio	H	1.008	59	Praseodímio	Pr	140.91
2	Hélio	He	4.0026	60	Neodímio	Nd	144.24
3	Lítio	Li	6.94	61	Promécio	Pm	[145]
4	Berílio	Be	9.0122	62	Samário	Sm	150.36
5	Boro	B	10.81	63	Európio	Eu	151.96
6	Carbono	C	12.011	64	Gadolínio	Gd	157.25
7	Azoto	N	14.007	65	Térbio	Tb	158.93
8	Oxigênio	O	15.999	66	Disprósio	Dy	162.50
9	Flúor	F	18.998	67	Hólmio	Ho	164.93
10	Néon	Ne	20.180	68	Érbio	Er	167.26
11	Sódio	Na	22.990	69	Túlio	Tm	168.93
12	Magnésio	Mg	24.305	70	Itérbio	Yb	173.05
13	Alumínio	Al	26.982	71	Lutécio	Lu	174.97
14	Silício	Si	28.085	72	Háfnio	Hf	178.49
15	Fósforo	P	30.974	73	Tântalo	Ta	180.95
16	Enxofre	S	32.06	74	Tungstênio	W	183.84
17	Cloro	Cl	35.45	75	Rénio	Re	186.21
18	Argon	Ar	39.948	76	Ósmio	Os	190.23
19	Potássio	K	39.098	77	Iródio	Ir	192.22
20	Cálcio	Ca	40.078	78	Platina	Pt	195.08
21	Escândio	Sc	44.956	79	Ouro	Au	196.97
22	Titânio	Ti	47.867	80	Mercúrio	Hg	200.59
23	Vanádio	V	50.942	81	Tálio	Tl	204.38
24	Crômio	Cr	51.996	82	Chumbo	Pb	207.2
25	Manganês	Mn	54.938	83	Bismuto	Bi	208.98
26	Ferro	Fe	55.845	84	Polônio	Po	[209]
27	Cobalto	Co	58.933	85	Astato	Ac	[210]
28	Níquel	Ni	58.693	86	Rádion	Rn	[222]
29	Cobre	Cu	63.546	87	Frâncio	Fr	[223]
30	Zinco	Zn	65.38	88	Rádio	Ra	[226]
31	Gálio	Ga	69.723	89	Actínio	Ac	[227]
32	Germânio	Ge	72.630	90	Tório	Th	232.04
33	Arsênio	As	74.922	91	Protactínio	Pa	231.04
34	Selênio	Se	78.971	92	Urânio	U	238.03
35	Bromo	Br	79.904	93	Neptúnio	Np	[237]
36	Kriptônio	Kr	83.798	94	Plutônio	Pu	[244]
37	Rubídio	Rb	85.468	95	Americio	Am	[243]
38	Estrôncio	Sr	87.62	96	Cúrio	Cm	[247]
39	Ítrio	Y	88.906	97	Berquélío	Bk	[247]
40	Zircônio	Zr	91.224	98	Califórnio	Cf	[251]
41	Nióbio	Nb	92.906	99	Einsteinio	Es	[252]
42	Molibdênio	Mo	95.95	100	Férmio	Fm	[257]
43	Tecnécio	Tc	[98]	101	Mendelévio	Md	[258]
44	Rutênio	Ru	101.07	102	Nobélio	No	[259]
45	Ródio	Rh	102.91	103	Laurêncio	Lr	[262]
46	Paládio	Pd	106.42	104	Ruterfórdio	Rf	[261]
47	Prata	Ag	107.87	105	Dúbnio	Db	[262]
48	Cádmio	Cd	112.41	106	Sibórguio	Sg	[266]
49	Índio	In	114.82	107	Bório	Bh	[264]
50	Estanho	Sr	118.71	108	Hássio	Hs	[277]
51	Antimônio	Sb	121.76	109	Meitnério	Mt	[268]
52	Telúrio	Te	127.60	110	Ununflío	Uun	[281]
53	Iodo	I	126.90	111	Ununúnio	Uuu	[272]
54	Xénon	Xe	131.29	112	Unúnbio	Uub	[285]
55	Césio	Cs	132.91	114	Ununquádium	Uuq	[289]
56	Bário	Ba	137.33	116	Ununhexio	Uuh	
57	Lantânio	La	138.91	118	Ununóctio	Uuo	
58	Cério	Ce	140.12				

J. Meija, T. B. Coplen, M. Berglund, W. A. Brand, P. De Bièvre, M. Gröning, N. E. Holden, J. Irrgeher, R. D. Loss, T. Walczyk, T. Prohaska *Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report); Pure Appl. Chem.* 2016, 88 265-291.