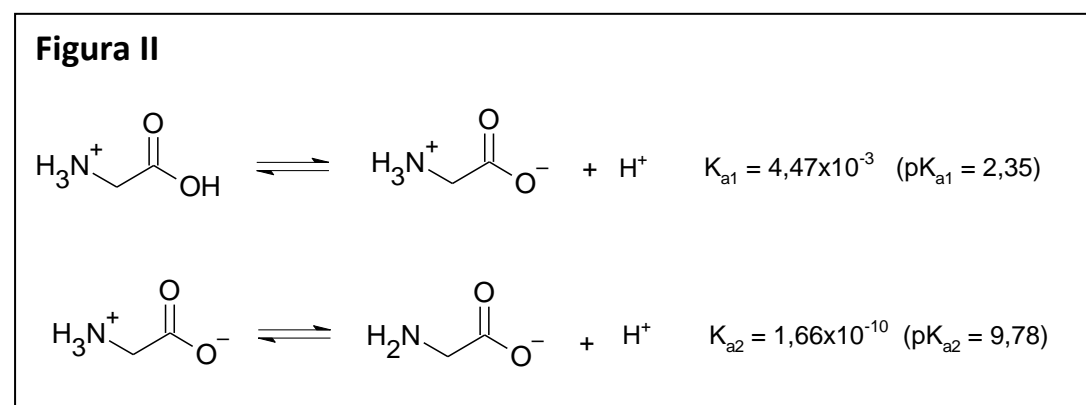
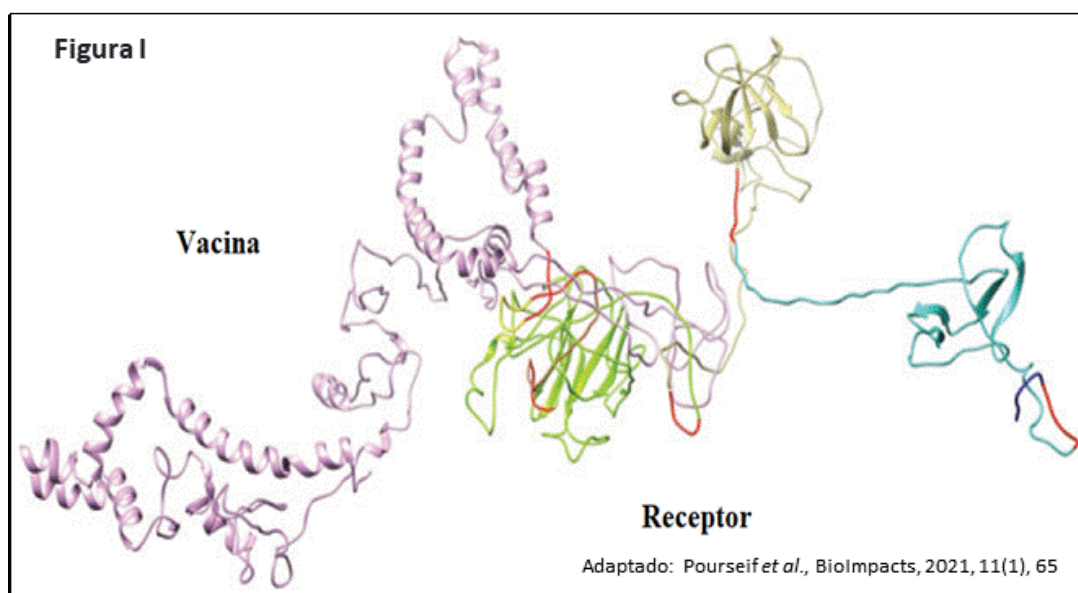


## QUESTÃO 1

A urgência imposta pela atual pandemia de Covid-19 reduziu de forma significativa o tempo necessário para a produção de vacinas. Pesquisas com RNA mensageiro (mRNA) iniciadas na década de noventa, poderosas ferramentas de modelagem molecular e bioinformática foram a chave para este grande avanço. A vacina de mRNA contém uma cópia sintética de parte do código genético do coronavírus. Este mRNA faz com que nossas células produzam uma proteína característica do vírus e isto serve de alerta para o sistema imunológico. A **figura I** mostra a interação que ocorre entre a vacina do tipo mRNA e o receptor no sistema imunológico. Esta interação ocorre principalmente devido as ligações de hidrogênio entre os aminoácidos presentes na estrutura da vacina e do receptor. Um destes aminoácidos é a Glicina, que em meio aquoso apresenta os equilíbrios mostrados na **figura II**.



Considerando as informações fornecidas acima e os conceitos fundamentais dos sistemas aquosos ácido-base, avalie as afirmações a seguir.

- I) Em valores de pH abaixo de  $\text{p}K_{a1}$  a espécie predominante da Glicina está totalmente desprotonada.
- II) A espécie anfiprótica (zwitterion) da Glicina apresenta carga total zero.

III) Para valores de pH maiores do que  $pK_{a2}$  a espécie predominante da Glicina está totalmente protonada.

IV) O pH do ponto isoelétrico da Glicina é 6,06.

É **correto** apenas o que se afirma em:

(a) I e II

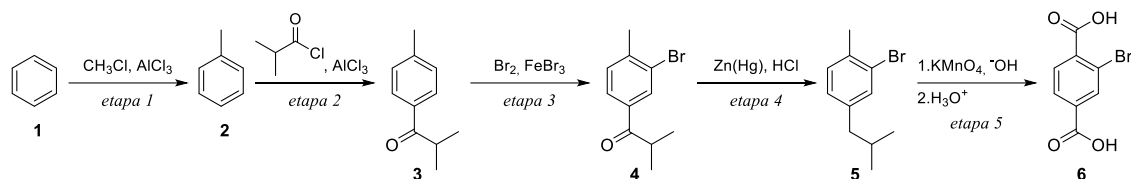
(b) II e III

(c) II e IV

(d) I, III e IV

## QUESTÃO 2

Observe a sequência de síntese a seguir e assinale as alternativas abaixo como verdadeiras (V) ou falsas (F).



(F) O composto **2** é menos reativo que o composto **1** devido ao impedimento estérico exercido pelo grupamento  $-\text{CH}_3$ . Dessa forma, a reação de alquilação descrita na *etapa 1* é altamente seletiva, levando, preferencialmente, ao composto monossustituído.

(F) A inserção do grupamento acila no composto **2** (*etapa 2*) ocorre, preferencialmente, na posição *para* devido ao maior número de estruturas de ressonância apresentado pelo íon arênio, tornando este intermediário mais estável do que aqueles formados a partir da entrada do grupamento acila nas posições *orto* ou *meta* em relação ao grupamento  $-\text{CH}_3$ .

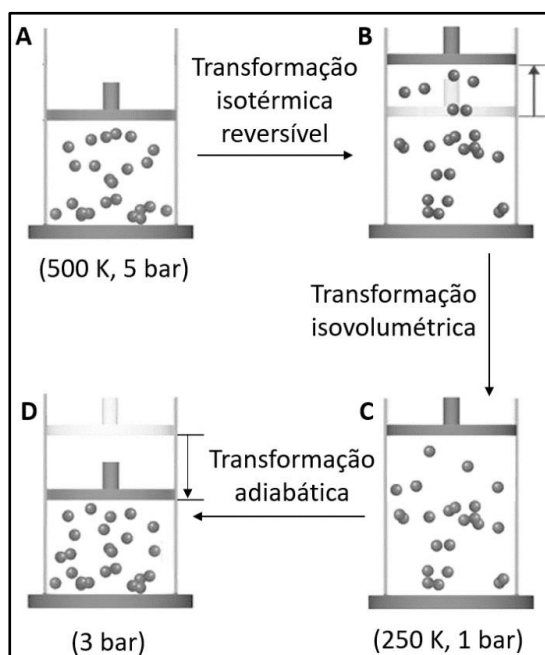
(F) O produto formado na *etapa 5* não condiz com a estrutura **6** apresentada, visto que a reação de oxidação se dará apenas no grupamento metila, e não no grupamento isobutila.

(V) A inversão na ordem das *etapas 3* e *4* não levará a uma mudança na estrutura do produto final **6**.

### QUESTÃO 3

Os processos de expansão e compressão gasosa apresentam grande importância tecnológica e permitiram o desenvolvimento de áreas tais como a refrigeração, medicina, processamento de alimentos, produção de plásticos, dentre outras. A figura abaixo mostra algumas transformações de estados sofridas por 2 mols de um gás perfeito monoatômico ( $C_v = (3/2)R$ ).

*Representação esquemática dos processos de expansão e compressão de um gás perfeito.*



Marque **abaixo** a(s) alternativa(s) **correta(s)**:

- (a) A pressão em B é 2 bar**
- (b) A temperatura em D é 520 K**
- (c)  $\Delta H(C \rightarrow D) \rightarrow 690 \text{ (Kelvin mol)} \times R$**
- (d)  $\Delta U(B \rightarrow C) \rightarrow 375 \text{ (Kelvin mol)} \times R$**

#### QUESTÃO 4

O gás carbônico é um importante subproduto da produção do etanol nas destilarias. Esse gás liberado na fermentação pode ser utilizado em inúmeras aplicações industriais, tais como: carbonatação de bebidas (cervejas, refrigerantes e água), produção de gelo seco, jateamento de peças metálicas, tratamento de efluentes líquidos, produção de fertilizantes, e bicarbonato de sódio. Para produção do bicarbonato de sódio o gás carbônico é borbulhado em uma solução aquosa de hidróxido de sódio para neutralização parcial.

**(a) Escreva** a equação balanceada para a reação de neutralização parcial que ocorre entre o gás carbônico e a solução aquosa de hidróxido de sódio.

**(b) Calcule** a concentração ( $\text{g L}^{-1}$ ) de bicarbonato de sódio em uma solução cujo pH é 7,8 para uma concentração de  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  de  $1320,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Dados  $\text{pKa}_1 = 6,351$  e  $\text{pKa}_2 = 10,329$ .



**Critério de Correção**

Equação	balanceamento	Pontuação
Correta	Correto	100%
Incorreta	Incorreta	0%

**(b)  $71,0\text{g L}^{-1}$**

**Critério de Correção**

Expressão $\text{Ka}_1$	Transformação C em M	Calculo conc bicarb	Pontuação
Errada	Errada	Errada	0%
Errada	Certa	Errada	20%
Certa	Errada	Errada	30%
Certa	Certa	Errada	50%
Certa	Certa	Certa	100%

## QUESTÃO 5

Ácidos que apresentam ionização completa em água são denominados de ácidos fortes, não havendo distinção entre suas forças ácidas nesse meio. Porém, quando dissolvidos em solventes não aquosos mais ácidos que a água, é possível criar uma ordem de acidez baseando-se na função de acidez de Hammett ( $H_0$ ). Resumindo, quanto mais negativo o valor de  $H_0$  mais forte é o ácido.

Ácido	Fórmula molecular	$H_0$
Ácido fluorídrico	HF	-11,0
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-11,9
Ácido perclórico	HClO <sub>4</sub>	-13,0
HX	?	-13,0 < $H_0$ < -15,6
Ácido fluorossulfônico	HSO <sub>3</sub> F	-15,6

Baseando-se na tabela acima e nos seus conhecimentos sobre teorias ácido-base, indique se cada afirmação é **verdadeira** (V) ou **falsa** (F).

(F) Em uma solução de ácido sulfúrico puro, o ácido perclórico agiria como uma base segundo Brønsted-Lowry.

(F) Na reação  $HF + HX \rightleftharpoons H_2F^+ + X^-$  podemos classificar a espécie HX como um ácido por ambas as teorias de Brønsted-Lowry e de Lewis.

(V) A reação  $HClO_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + ClO_4^-$  não ocorreria em meio aquoso, pois  $H_3O^+$  é a espécie mais ácida possível tendo água como solvente.

(V) O ácido fluorídrico pode ser considerado um composto anfótero segundo Brønsted-Lowry.

(F) Das possíveis estruturas para HX, o ácido clórico (HClO<sub>3</sub>) é um composto aceitável.

**Justifique** sua resposta referente a essa última afirmação.

**De acordo com o intervalo de valores de  $H_0$  para a espécie X na tabela, esta deve ser mais ácida que o ácido perclórico. No entanto, o HClO<sub>4</sub> é mais ácido que o HClO<sub>3</sub>, pois apresenta mais átomos de oxigênio ligados ao átomo central, atraindo mais a densidade eletrônica da ligação O-H, o que facilita a dissociação do hidrogênio em H<sup>+</sup> para a solução.**

### Critério de Correção

Obs1: Se justificarem a maior acidez do HClO<sub>4</sub> em termos da maior estabilização da carga negativa por ressonância na base conjugada, também é válido.

Obs2: Se justificarem dizendo apenas que o HClO<sub>4</sub> é mais ácido, dar metade dos pontos.

## QUESTÃO 6

Uma célula de combustível utiliza a energia química de uma substância combustível para produzir energia elétrica de maneira limpa e eficiente. Se o hidrogênio é o combustível, a água, a eletricidade e o calor são os únicos produtos. Esse tipo de célula pode funcionar indefinidamente, desde que seja alimentada por uma fonte de hidrogênio e outra de oxigênio, ambos gasosos. A eficiência teórica ( $\eta$ ) de uma célula de combustível pode ser calculada pela expressão abaixo:

$$\eta = \frac{\Delta_r G^\ominus}{\Delta_r H^\ominus}$$

Os itens abaixo devem ser respondidos utilizando **SOMENTE** os dados numéricos fornecidos nessa questão.

(a) Determine o valor da entalpia padrão de combustão do gás hidrogênio,  $\Delta_c H^\ominus(\text{H}_2, \text{g})$  a 298 K. Considere que nessas condições ocorra a formação de água no **estado líquido** e que os valores das capacidades caloríficas sejam independentes da temperatura.

$$\Delta_c H^\ominus(\text{H}_2, \text{g}, 298 \text{ K}) = \Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}, 298 \text{ K}) + C_p^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) (\Delta T) - \Delta_{\text{vap}} H^\ominus(\text{H}_2\text{O}, 373 \text{ K}) + C_p^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) (\Delta T)$$

$$\Delta_c H^\ominus(\text{H}_2, \text{g}, 298 \text{ K}) = -241,8 + 33,6 \cdot 10^{-3} (373 - 298) - 40,66 + 75 \cdot 10^{-3} (298 - 373)$$

$$\Delta_c H^\ominus(\text{H}_2, \text{g}, 298 \text{ K}) = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Valor: 10 pontos

(b) Determine o valor da eficiência teórica de uma célula de combustível operando a 298 K

$$\eta = \Delta_r G^\ominus / \Delta_r H^\ominus \quad \eta = -237 / -286$$

$$\eta = 0,83$$

Valor: 10 pontos

Dados:

$\Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$ a 298 K: $-241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}} H^\ominus(\text{H}_2\text{O})$ a 373 K: $40,66 \text{ kJ mol}^{-1}$
$C_p^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 33,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$C_p^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\Delta_r G^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$ a 298 K = $-237 \text{ kJ mol}^{-1}$	

## QUESTÃO 7

A solubilidade de um precipitado pode ser aumentada pela adição de um ligante capaz de formar complexos estáveis com um dos íons do precipitado. Considere os sulfatos dos cátions  $M^{2+}$  apresentados na tabela a seguir, juntamente com seus valores de constante do produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ). A solubilidade desses sulfatos pode ser aumentada pela adição de EDTA, sendo as constantes de dissociação ( $K_d$ ) dos complexos também apresentadas na tabela.

Cátion $M^{2+}$	$K_{ps}$ de $MSO_4$	$K_d$ de $MY^{2-}$
$Pb^{2+}$	$2,3 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-18}$
$Sr^{2+}$	$2,7 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-9}$
$Ca^{2+}$	$2,4 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-9}$
$Ba^{2+}$	$1,0 \times 10^{-10}$	$1,7 \times 10^{-8}$

Considerando os dados apresentados, complete cada lacuna, nas frases que se seguem, com a fórmula das espécies que tornam a afirmação **correta**.

(a) Em água pura o **CaSO<sub>4</sub>** é o sulfato mais solúvel e o **BaSO<sub>4</sub>** é o menos solúvel.

Opções: PbSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>

(b) Quanto à estabilidade dos complexos, o **PbY<sup>2-</sup>** é o mais estável e **BaY<sup>2-</sup>** é o menos estável.

Opções: PbY<sup>2-</sup>, SrY<sup>2-</sup>, CaY<sup>2-</sup>, BaY<sup>2-</sup>

(c) Entre os complexos, o **PbY<sup>2-</sup>** é o que tem a maior constante de formação.

Opções: PbY<sup>2-</sup>, SrY<sup>2-</sup>, CaY<sup>2-</sup>, BaY<sup>2-</sup>

(d) O **PbSO<sub>4</sub>** é o sulfato que mais facilmente se dissolve com a adição de EDTA dentre os apresentados na tabela.

Opções: PbSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>

(e) O **BaSO<sub>4</sub>** é o sulfato que mais dificilmente se dissolve com a adição de EDTA.

Opções: PbSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>

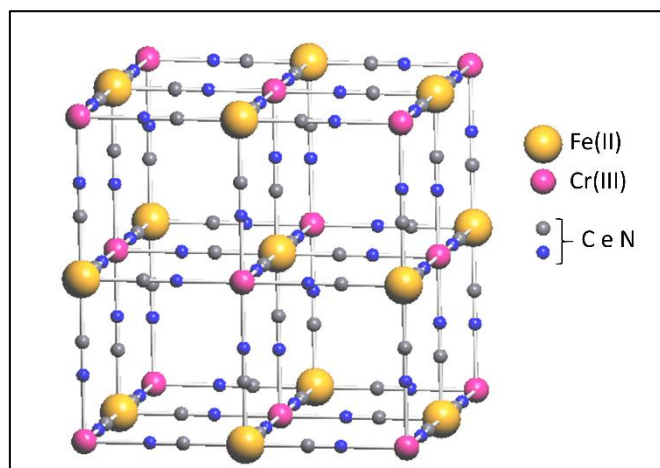
### Critério de Correção

Espécie indicada	Pontuação
Correta	100%
Incorreta	0%



### QUESTÃO 8

Íons ferro e íons cianeto podem formar uma série de compostos que se organizam em arranjos tridimensionais cúbicos, como o conhecido “Azul da Prússia”. Um outro exemplo é o composto vermelho-tijolo obtido pela mistura de soluções de sais de Fe(II) e hexacianidocromato(III) de potássio, convertendo-se em um composto verde escuro sob aquecimento. O composto vermelho e o verde são isômeros, apresentando a estrutura cúbica representada abaixo:



Analisando-se uma porção linear desses arranjos, teremos a seguinte disposição dos átomos:

...Fe<sup>II</sup>-NC-Cr<sup>III</sup>-CN-Fe<sup>II</sup>-NC-Cr<sup>III</sup>-... (composto vermelho)

...Fe<sup>II</sup>-CN-Cr<sup>III</sup>-NC-Fe<sup>II</sup>-CN-Cr<sup>III</sup>-... (composto verde)

**Assinale** a alternativa correta que correspondente ao **tipo de isomeria** presente nesses compostos e **aos valores** de energia de estabilização do campo cristalino para o Cr(III) e para o Fe(II) no composto verde, respectivamente:

(a) Isomeria de coordenação; 4 Dq; 24 Dq – 2P

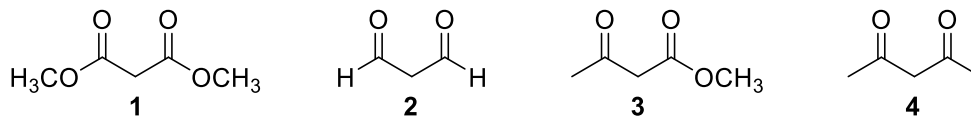
(b) Isomeria de coordenação; 20 Dq; 24 Dq – 3P

(c) **Isomeria de ligação; 12 Dq; 24 Dq – 2P**

(d) Isomeria de ligação; 12 Dq – P; 24 Dq – 2P

## QUESTÃO 9

Os compostos 1,3-dicarbonílicos abaixo apresentam os seguintes valores de  $pK_a$ : 8,9; 11,8; 4,5 e 10,7 (não, necessariamente, nesta ordem).



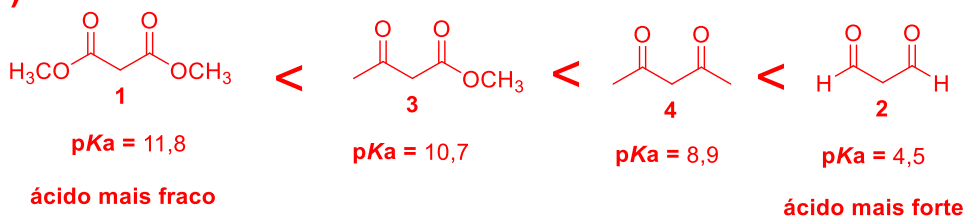
Considerando-se as características estruturais de cada composto, responda as questões a seguir.

(a) Atribua os valores de  $pK_a$  8,9; 11,8; 4,5 e 10,7 (não, necessariamente, nesta ordem) a cada composto e coloque-os em ordem crescente de acidez.

(b) Explique a diferença de acidez observada entre os compostos 1 e 4.

(c) Indique qual dos compostos reagirá com bicarbonato de sódio,  $\text{NaHCO}_3$  ( $pK_a \text{H}_2\text{CO}_3 = 6,5$ ) de modo que o equilíbrio da reação esteja deslocado no sentido de formação dos produtos. **Justifique sua resposta.**

a)



Critério de Correção

- 1) Não associou corretamente (0%)
- 2) Associou corretamente, mas colocou na ordem errada (50%)
- 3) Associou a metade corretamente e colocou estes dois compostos na ordem correta (50%)
- 4) Associou corretamente um ou dois mas não colocou na ordem correta, ganhou 0,5 por composto.
- 5) Associou corretamente e colocou em ordem decrescente de acidez com o sinal (maior ou menor) correto (100%)

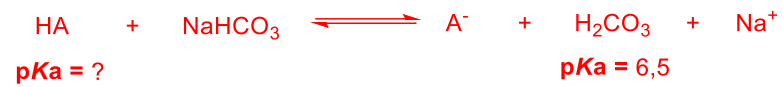
(b)

O composto 1 apresenta um grupo  $\text{OCH}_3$  ligado a cada carbonila. Esse grupo retira densidade eletrônica por eletronegatividade, mas **doa mais efetivamente por ressonância**, aumentando a densidade eletrônica de ambas as carbonilas e diminuindo a acidez dos dois hidrogênios  $\alpha$ . O composto 4 apresenta um grupo  $\text{CH}_3$  ligado em cada carbonila. Esse grupo doa densidade eletrônica por hiperconjugação, aumentando a densidade eletrônica das carbonilas, porém, com menor eficiência que o grupo  $\text{OCH}_3$  do composto 1. Conseqüentemente, as carbonilas do composto 4 possuem densidade eletrônica menor, e, portanto, os dois hidrogênios  $\alpha$  entre as carbonilas são mais ácidos.

Critério de Correção

Se justificar apenas com ressonância das carbonilas (menos 1,0)

**(c)**



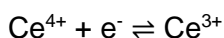
Para que o equilíbrio acima esteja deslocado para a direita, é necessário que o  $\text{pK}_a$  de HA seja menor que 6,5. Portanto, apenas o composto **2** ( $\text{pK}_a = 4,5$ ) irá reagir com o  $\text{NaHCO}_3$

**Critério de Correção**

- 1) Escolha correta e justificativa errada (50%)
- 2) Composto errado com o  $\text{pK}_a$  correto e justificativa correta (50%)

## QUESTÃO 10

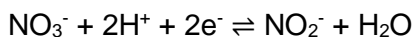
O nitrito de sódio é utilizado como inibidor de corrosão em alguns tipos de fluidos de arrefecimento. Seu teor nesses fluidos é comumente determinado por volumetria de oxirredução com uma solução de  $Ce^{4+}$  previamente padronizada com oxalato de sódio. A seguir são apresentadas as semi-reações de redução e seus potenciais padrão.



$$E^{\circ} = +1,44 \text{ V (em } H_2SO_4 \text{ 1,0 mol L}^{-1}\text{)}$$



$$E^{\circ} = -0,49 \text{ V}$$



$$E^{\circ} = +0,94 \text{ V}$$

**Responda** as questões a seguir sobre essa determinação.

**(a) Indique** a espécie redutora na padronização da solução de  $Ce^{4+}$ .

**(b) Indique** a espécie oxidante na titulação do fluido de arrefecimento

**(c) Calcule** a concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ ) padronizada da solução de  $Ce^{4+}$  se forem gastos 5,00 mL da solução de  $Ce^{4+}$  na titulação de 0,0536 g de  $Na_2C_2O_4$ .

**(d) Calcule** a concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de  $NaNO_2$  se forem gastos 4,00 mL de uma solução de  $Ce^{4+}$   $0,050 \text{ mol L}^{-1}$  na titulação de 10,00 mL de fluido de arrefecimento.

### Dados:

Massa molar do  $Na_2C_2O_4 = 134,0 \text{ g mol}^{-1}$

Massa molar do  $NaNO_2 = 69,0 \text{ g mol}^{-1}$

**(a) oxalato,**

**(b)  $Ce^{4+}$ ,**

**(c)  $0,160 \text{ mol L}^{-1}$ ,**

**(d)  $690,0 \text{ mg L}^{-1}$**

### Critério de Correção

#### Questões a e b

Espécie indicada	Pontuação
Correta	100%
Incorreta	0%

#### Questão c

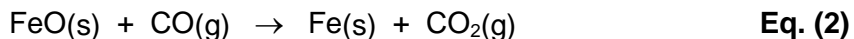
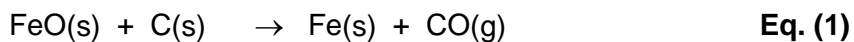
Estequiometria	Volume	Pontuação
Correta	Correto	100%
Correta	Incorreto	50%
Incorreta	Correto	20%
Incorreta	Incorreto	0%

#### Questão d

Estequiometria	Conversão de C para mg/L	Pontuação
Correta	Correta	100%
Correta	Não converteu unidades	80%
Correta	Incorreta	50%
Incorreta	Correta	20%
Incorreta	Incorreta	0%

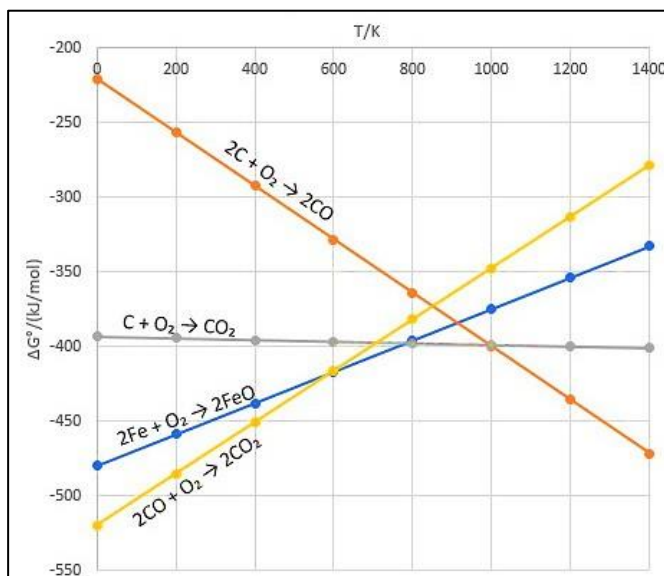
## QUESTÃO 11

A produção de ferro a partir da redução de seus óxidos na presença de carbono foi um dos primeiros processos desse tipo desenvolvido em larga escala. As equações químicas abaixo representam essa produção, que pode ocorrer pela redução do FeO através de uma reação com carbono Eq. (1) ou com monóxido de carbono Eq. (2):



O diagrama mostrado abaixo apresenta os valores das variações da energia de Gibbs molar padrão em função da temperatura das reações de alguns compostos envolvidos na produção de ferro. Considere que a produção de ferro seja controlada termodinamicamente.

*Diagrama de energia de Gibbs molar padrão em função da temperatura para diversas reações químicas.*



Sobre o processo de produção de ferro e com base no diagrama mostrado, **analise** as afirmações numeradas de **I a IV** e marque a alternativa **CORRETA** dentre as opções dadas abaixo:

- (I) O aumento da temperatura favorece a espontaneidade da reação de combustão incompleta do carbono, já que essa reação apresenta  $\Delta S^0 > 0$ .
- (II) A produção de ferro metálico segundo as equações (1) e (2) acima é termodinamicamente espontânea a 500K.
- (III) Abaixo de 800 K, a redução de FeO pela conversão do carbono a CO<sub>2</sub> é espontânea.
- (IV) Acima de 900K, a redução de FeO pela conversão do carbono a CO é espontânea.

- (a) As afirmativas I e IV são verdadeiras**
- (b) As afirmativas I, II e III são verdadeiras**
- (c) As afirmativas II e III são verdadeiras**
- (d) As afirmativas II, III e IV são verdadeiras**

## QUESTÃO 12

Em uma tentativa recente de desenvolver um método livre de reagentes para a identificação do vírus Sars-CoV-2, *Yousefi* e colaboradores da Universidade de Toronto (*J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 1722) desenvolveram um sensor eletroquímico baseado em um anticorpo ligado a uma porção de DNA, que, por sua vez, está ancorado em uma nanopartícula de ouro **(a)**. Ligado ao DNA, tem-se moléculas de ferroceno **(c)** que, ao ser reduzida, é atraída pela superfície da partícula de ouro, como indicado na figura (a-b, adaptada de *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 1722). O tempo ( $\tau$ ) desse movimento depende se o anticorpo está ligado ou não ao vírus. Sobre o ferroceno e a sua forma reduzida por dois elétrons, avalie as seguintes afirmações como **verdadeiras** (V) ou **falsas** (F).

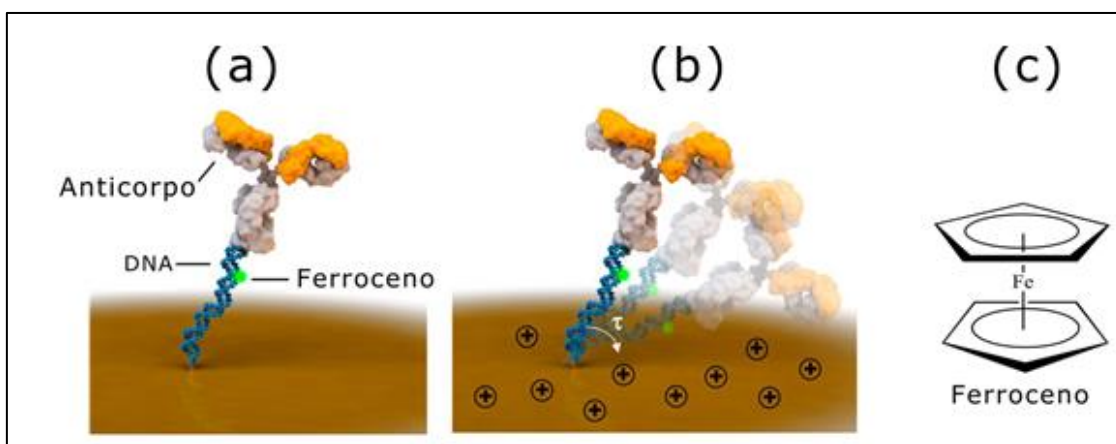


Figura adaptada de *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 1722.

- (I) O ferroceno é um complexo organometálico de 16 elétrons que, ao ser reduzido, forma um complexo de 18 elétrons.
- (II) O estado de oxidação do Ferro no ferroceno é 0.
- (III) O composto obtido a partir da redução do ferroceno é um complexo de 18 elétrons no átomo de Fe com uma mudança da hapticidade de uma das moléculas do ciclopentadienil de 5 para 3.
- (IV) Caso o Ferro do ferroceno seja substituído por Cr(0), o complexo formado terá carga zero.

**(a) F – F – V – F**

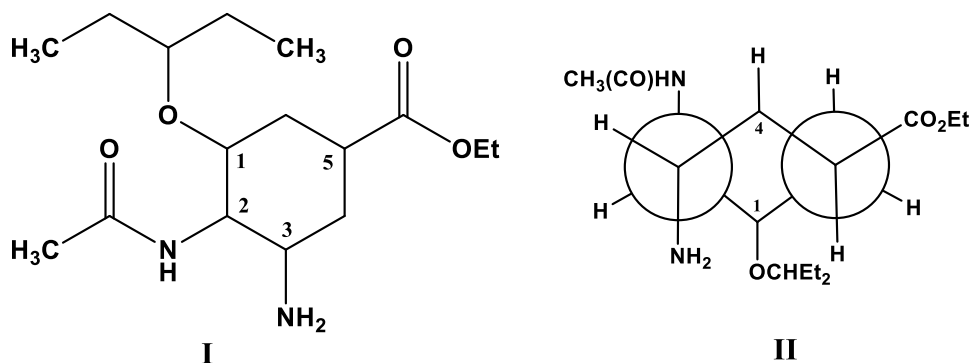
**(b) V – F – V – V**

**(c) F – V – F – V**

**(d) V – V – F – F**

### QUESTÃO 13

O Oseltamivir (Tamiflu) é um antiviral de segunda geração, utilizado no tratamento e prevenção da influenza A e B. Abaixo estão representadas a estrutura plana de um derivado hidrogenado C5-C6 do Tamiflu (I) e a projeção de Newman de uma das conformações desse derivado (II). Baseado em seus conhecimentos sobre estereoquímica e análise conformacional, assinale as afirmações a seguir como **verdadeiras** (V) ou **falsas** (F).

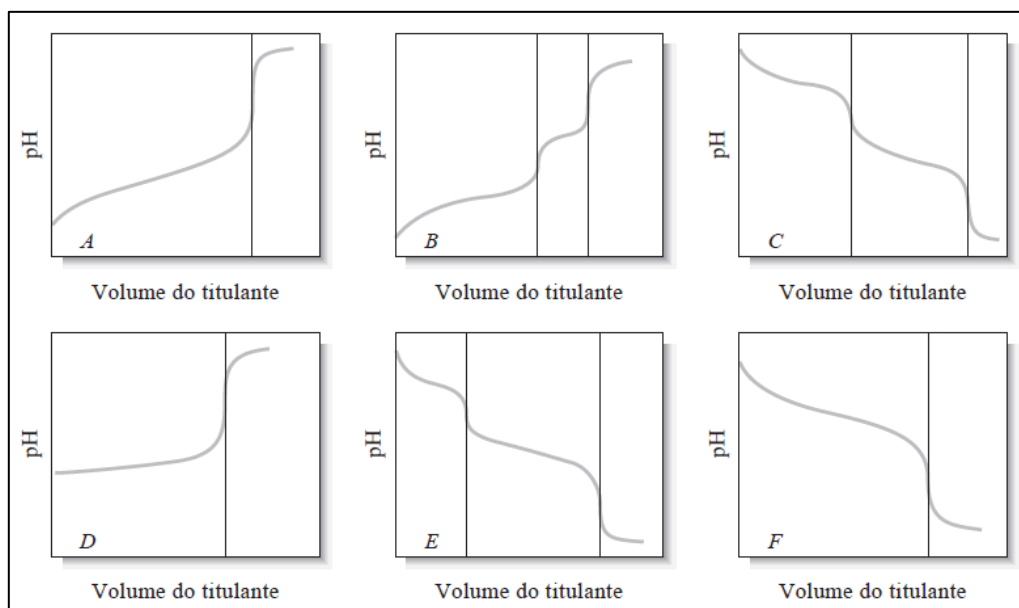


- (V) Pela projeção e Newman (II) é possível saber a configuração absoluta de (I).
- (F) Em teoria, podem existir três estereoisômeros com a mesma configuração relativa da estrutura (II).
- (F) A representação (II) corresponde à conformação cadeira de menor energia do derivado (I).
- (V) O composto com configuração (1R, 2S, 3S, 5S) é um diastereoisômero do composto (II).



### QUESTÃO 14

Considere as figuras e as afirmações que se seguem e marque (V) se julgar **verdadeiro** ou (F) se julgar **falso**:

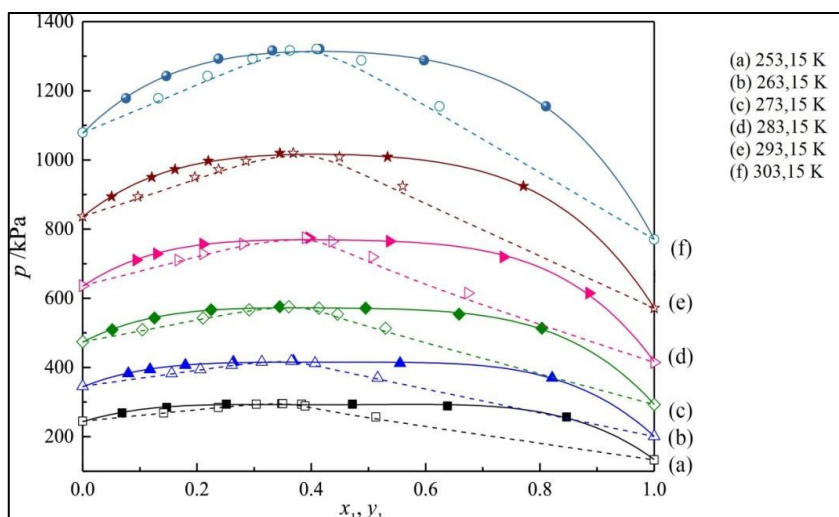


- (F) O esboço de curva apresentado na figura **E** pode representar a titulação de uma solução composta exclusivamente por uma base diprótica com ácido forte.
- (F) Os ácidos fortes titulados no esboço de curva apresentado na figura **B** apresentam concentrações diferentes.
- (V) O esboço de curva apresentado na figura **D** pode representar a titulação de uma solução diluída, composta por uma mistura de ácidos monopróticos fortes com uma base forte.
- (V) O esboço de curva apresentado na figura **A** pode representar a titulação do ácido acético com base forte. Dado:  $pK_a = 4,756$ .
- (F) Toda base diprótica apresenta uma curva de titulação semelhante ao esboço de curva representado na figura **C**.

### QUESTÃO 15

Sistemas de refrigeração industriais consomem anualmente grandes quantidades de substâncias refrigerantes como os hidrofluorcarbonetos (HFCs), que estão associados ao processo de aquecimento global. Uma redução de até dois terços do valor total das quantidades de HFCs utilizados pelos países da União Europeia deverá ocorrer até o ano de 2030. O propano (*R290*) tem sido utilizado como uma substância alternativa aos HFCs nestes sistemas de refrigeração, porém ainda se faz necessária a adição de pequenas quantidades destas substâncias para reduzir o potencial inflamável do hidrocarboneto. Misturas contendo 1,1,1,2-tetrafluoroetano (*R134a*) e propano *R290* têm sido consideradas como alternativas promissoras aos HFCs puros e por isto os diagramas de fase dessas misturas têm sido estudados, como o apresentado na Figura abaixo (Y. Qin *et al. Inter. J. Refrig.*, **2020**, 120, 209).

Diagrama de fases do sistema *R134a* e *R290* obtidos em diferentes temperaturas onde  $x_1$  e  $y_1$  são as frações molares de *R134a*.



Analise as afirmações abaixo numeradas de I a V e marque a alternativa **CORRETA** dentre as opções dadas abaixo:

- (I) As interações favoráveis entre as moléculas de *R134a* e *R290* se tornam mais intensas com o aumento da temperatura das misturas.
- (II) A vaporização da fase líquida contida em um sistema com  $x_2 = 0,4$  a 253,15K ocorre quando a pressão deste é reduzida de 250 kPa para 200 kPa.
- (III) Sistemas contendo quantidades de *R134a* inferiores a frações molares iguais a 0,20 apresentam valores de temperatura de ebulição superiores à do *R290* puro.
- (IV) Misturas com fração molar de *R290* igual a 0,4 a pressão de 1200 kPa apresentam duas fases em equilíbrio estando a fase vapor em maior quantidade.

**(V)** Em misturas contendo  $x_1 = 0,7$  o aumento da pressão de 200 a 1200 kPa leva a uma diminuição da quantidade de sistemas onde as duas fases coexistem em equilíbrio nos diagramas apresentados.

**(a)** As afirmativas I e II são FALSAS.

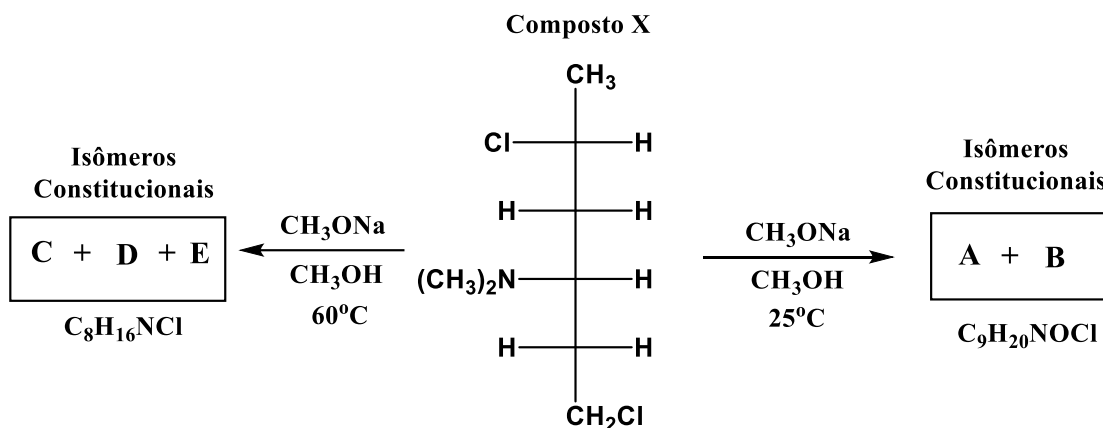
**(b)** As afirmativas III e IV são VERDADEIRAS.

**(c)** As afirmativas IV e V são FALSAS.

**(d) As afirmativas II e IV são VERDADEIRAS.**

### QUESTÃO 16

No esquema mostrado abaixo, o composto **X**, reage com metóxido de sódio ( $\text{CH}_3\text{ONa}$ )/metanol, em duas temperaturas diferentes. Em cada condição é formada majoritariamente uma mistura de isômeros constitucionais. Na temperatura mais baixa o isômero **A** é formado mais rapidamente e na temperatura mais alta o isômero **E** é formado mais lentamente.

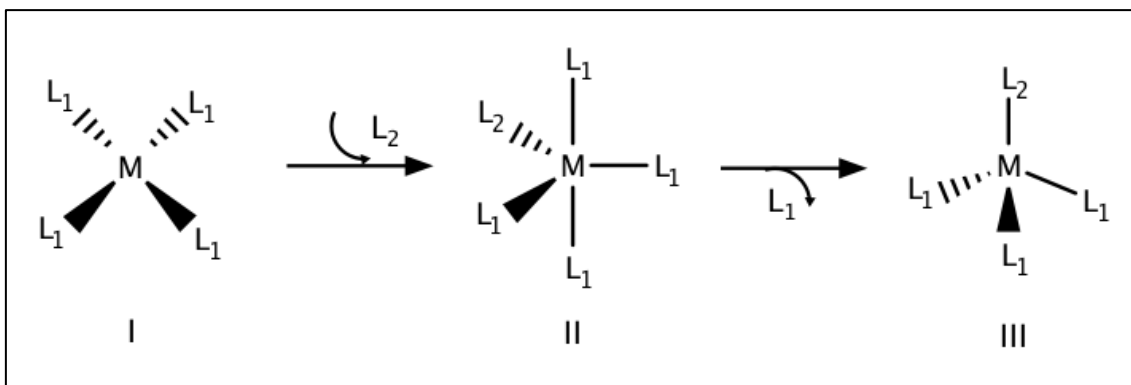


Analisando essas informações, assinale as afirmações a seguir como **verdadeiras** (V) ou **falsas** (F).

- (V) As duas condições reacionais levam a processos bimoleculares.
- (V) Os produtos **A** e **B** possuem, cada um, dois centros de quiralidade com configurações opostas.
- (F) Trocando o metanol por dimetilsulfóxido (DMSO), aumentará a velocidade apenas da reação feita a  $25^\circ\text{C}$ .
- (V) Na condição realizada a  $60^\circ\text{C}$ , é possível formar um quarto composto isomérico, de fórmula  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl}$ .

### QUESTÃO 17

Em uma reação de substituição de ligante em um complexo quadrático plano (I) há a formação de um intermediário de geometria bipirâmide trigonal (II) que, posteriormente, perde um dos ligantes e forma um complexo de geometria tetraédrica (III), como indicado no esquema abaixo. Sabendo que na teoria de ligação de valência os orbitais atômicos vazios do metal são linearmente combinados para formar orbitais híbridos com uma determinada geometria. **Indique** os orbitais híbridos de M nas espécies I, II e III.



(a)  $sp^2d$ ,  $sp^3d$ ,  $sp^3$

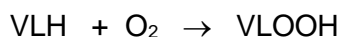
(b)  $sp^3$ ,  $sp^3d$ ,  $spd^2$

(c)  $sp^3d^2$ ,  $spd^2$ ,  $sp^3$

(d)  $sp^3$ ,  $spd^2$ ,  $sp^3d$

### QUESTÃO 18

O processo de inativação do vírus causador da COVID-19 por exposição à radiação ultravioleta (UV) na presença de excesso de oxigênio envolve um mecanismo cinético de pseudo-primeira ordem. Neste processo ocorre a oxidação da camada lipídica que encapsula o ácido nucléico do vírus que é responsável pela aderência, entrada e replicação do vírus nas células humanas. Esta reação de oxidação da camada lipídica da estrutura do vírus (VLH) formando hidroxiperóxido (VLOOH) ocorre segundo a reação abaixo:



O valor do tempo de meia vida deste processo de inativação do vírus SARS-CoV-2 foi estimado por alguns autores como sendo igual a 3960 s. Além disso, o estudo do processo de inativação do vírus H1N1 e SARS-CoV-1, presente em células infectadas, por exposição à radiação de mesmo comprimento de onda mostrou que os tempos de meia-vida destes vírus são iguais a 840 e 4320s, respectivamente. Para estes dois vírus também foi ajustada uma equação cinética de primeira ordem para tempos inferiores a 10 minutos de exposição à radiação (M.L Hitchman, *Future Virol.* **2021**, 15(12), 823).

**Analise** as afirmações de I a IV e **marque** a alternativa **CORRETA** dentre as opções de **(a)** a **(d)**.

**(I)** Na presença de excesso de oxigênio, após 2000 segundos de irradiação com luz UV, a concentração do vírus SARS-CoV-2 é reduzida a 30% do valor da sua concentração inicial.

**(II)** A constante de velocidade do processo de desativação do vírus H1N1 é 21% superior ao valor da constante de velocidade deste processo para o SARS-CoV-2, logo a radiação UV é mais eficiente para desativar o vírus SARS-CoV-2 que o H1N1.

**(III)** Dentre todos os vírus estudados o mais resistente ao processo de desativação por irradiação com luz UV é o H1N1.

**(IV)** A energia de ativação do processo de desativação do vírus SARS-CoV-2 é superior ao do vírus H1N1 a 298 K, considerando que na reação de desativação os dois vírus possuem o mesmo fator frequência de colisões.

**(a)** As afirmativas I, III e IV são VERDADEIRAS.

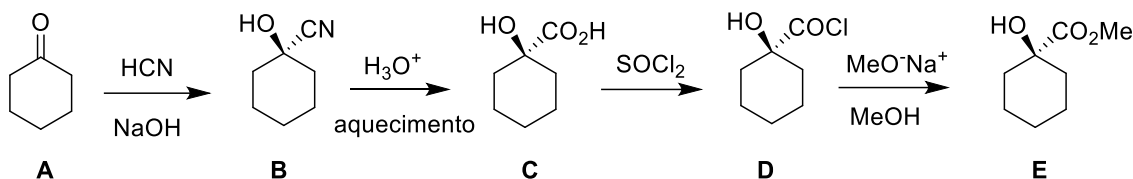
**(b)** As afirmativas I, II e III são FALSAS.

**(c)** As afirmativas I e II são VERDADEIRAS.

**(d) As afirmativas I e IV são VERDADEIRAS.**

### QUESTÃO 19

Considere o esquema de síntese do éster **E**, representado a seguir, para responder à questão. Assinale as afirmações abaixo como **verdadeiras** (V) ou **falsas** (F).



(F) A transformação de **B** em **C** é uma reação de hidratação.

(F) O composto **D** apresenta apenas um centro de quiralidade.

(F) O composto **E** poderia ser obtido diretamente a partir do **C** com MeO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> em MeOH.

(V) O composto **E** sofre adição nucleofílica mais rápido do que o composto **C**.

**Justifique** as alternativas que forem **falsas**.

A transformação de **B** em **C** é uma reação de hidrólise e não de hidratação.

#### Critério de Correção

1-Se falar que é uma reação de hidrólise (100%)

2-Se não falar hidrólise (0%)

3-Se falar que foi uma substituição (0%)

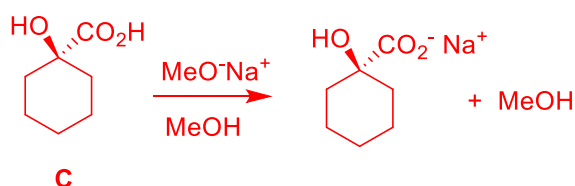
O composto **D** não apresenta nenhum centro de quiralidade, pois não possui nenhum carbono com quatro substituintes diferentes.

#### Critério de Correção

1-Se falar de simetria no carbono ligado a hidroxila (100%)

2-Se falar que nenhum carbono possui quatro grupos diferentes ligados (100%)

Caso o composto **C** fosse tratado com MeO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> em MeOH, ocorreria uma reação de ácido-base entre o MeO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> e o hidrogênio do ácido carboxílico, formando um carboxilado de sódio e não o composto **E**.



**Critério de Correção**

1-Se disser que ocorrerá uma reação ácido-base (100%)

2-Se disser que o  $\text{MeO}^- \text{Na}^+$  irá substituir o OH (0%)



## QUESTÃO 20

Observe a tabela abaixo com os valores de  $10Dq$  para os complexos A, B, C e D. Com base nisso, julgue as sentenças **abaixo** como **verdadeiras** (V) ou **falsas** (F).

Série espectroquímica:  $I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < N_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-}(ox) < H_2O < NCS^- < CH_3CN < py < NH_3 < en < bipy < phen < NO_2^- < PPh_3 < CN^- < CO$

	Complexo	$\Delta (10Dq) / \text{cm}^{-1}$
<b>A</b>	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	22.900
<b>B</b>	$[Co(H_2O)_6]^{3+}$	18.200
<b>C</b>	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	10.200
<b>D</b>	$[Co(NH_3)_4]^{2+}$	5.900

(F) O complexo **D** tem  $10Dq$  equivalente a  $\frac{1}{4}$  do  $10Dq$  de **A**, o que era esperado para número de coordenação 4 (complexo **D**) comparado a número de coordenação 6 (complexo **A**).

(V) Os complexos **A** e **C** demonstram que há influência do estado de oxidação do metal no valor de  $10Dq$ .

(F) O complexo **A** é de spin alto, enquanto que o complexo **B** é de spin baixo.

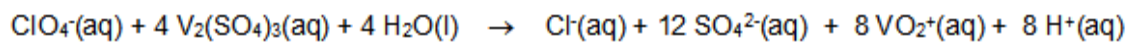
(F) O complexo **C** apresenta os orbitais  $t_{2g}$  totalmente preenchidos, enquanto no complexo **D** eles estão semi-preenchidos.

(F) O complexo que absorve radiação mais próxima da região do violeta é o complexo **D**.

(F) O complexo **B** tem transição  $d-d$  de alta energia e por isso deve absorver radiação próxima do vermelho.

## QUESTÃO 21

Uma porção de 1,998 g de uma amostra contendo  $\text{Cl}^-$  e  $\text{ClO}_4^-$  foi dissolvida em água o suficiente para preparar 250,00 mL de solução. Uma alíquota de 50,00 mL requereu 13,97 mL de  $\text{AgNO}_3$  na concentração de  $0,08551 \text{ mol L}^{-1}$  para titular o  $\text{Cl}^-$ . Uma segunda alíquota de 50,00 mL foi tratada com  $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$  para reduzir o  $\text{ClO}_4^-$  a  $\text{Cl}^-$  segundo a reação que se segue:



A titulação da amostra reduzida requereu 40,12 mL da solução de  $\text{AgNO}_3$ . Considere  $K_{\text{psAgCl}} = 1,8 \times 10^{-10}$  e as afirmações abaixo:

- (I) O percentual m/m de  $\text{Cl}^-$  na amostra é maior que 5%.
- (II) O percentual m/m de  $\text{ClO}_4^-$  na amostra é menor que 20%.
- (III) O  $\text{pAg}$  no ponto de equivalência da primeira titulação é menor que 5,00.
- (IV) O composto  $\text{ClO}_4^-$  atuou como um agente redutor na reação supracitada.

São **falsas** as afirmações

- (a) I e II
- (b) II e IV**
- (c) III e IV
- (d) I e III

## QUESTÃO 22

Quando células de uma dada planta são colocadas dentro de um recipiente contendo uma massa (m), em gramas, de NaCl dissolvido em 0,50 L de água deionizada, a uma temperatura de 6,00 °C observa-se que estas se mantêm flácidas, ou seja, a solução é considerada isotônica. Essa mesma solução congela a uma temperatura de (-1,20 °C).

**Calcule:**

(a) A massa de NaCl na solução. Dê o resultado em gramas (2 casas decimais).

$$\Delta T = (273,15 - 271,95) \text{K} = 1,2 \text{ K} \quad i = 1 + \alpha(q-1) = 1 + 1(2-1) = 2$$

$$\Delta T = K_c \cdot b \cdot i = (1,86 \text{ K} \cdot \text{kg/mol} \times b \times 2) ; \text{ então } b = 0,3226 \text{ mol/kg (Valor 3 pontos)}$$

$$\text{Massa de água contida em 0,5L solução: } \rho (\text{H}_2\text{O}, 6^\circ\text{C}) = 0,99997 \text{ g/cm}^3 = m_{\text{H}_2\text{O}} \times 0,5 \times 10^3 \text{ cm}^3; \text{ então } m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,499985 \text{ kg}$$

**Valor 3 pontos**

Se  $b = 0,3226 \text{ mol/Kg}$  então em 0,499985 kg a massa de NaCl contida na solução é igual a:  $m_{\text{NaCl}} = (0,3226 \text{ mol/Kg} \times 0,499985 \text{ kg} \times 58,44 \text{ g/mol}) = 9,4275 \text{ g}$

Resposta:  $m_{\text{NaCl}} = 9,43 \text{ g}$

**Valor 4 pontos**

(b) A pressão osmótica da solução ( $\Pi$ ). Dê o resultado em atm (2 casas decimais).

$$B = \{9,43 \text{g} / (58,44 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,5 \text{L})\} = 0,3227 \text{ mol/L}$$

$$\Pi = [B]RTi \text{ então, } \Pi = \{(0,3227 \text{ mol/L}) \times (8,20574 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (279,15 \text{K}) \times (2)\} \\ = 14,78 \text{ atm}$$

Resposta:  $\Pi = 14,78 \text{ atm}$

**Valor 10 pontos**

**Dados:**

Constante crioscópica da água,  $K_c = 1,86 \text{ K.kg/mol}$

Massa Molar NaCl = 58,44 g/mol

$\rho (\text{H}_2\text{O}, 6 \text{ }^\circ\text{C}) = 0,99997 \text{ g/cm}^3$

## QUESTÃO 23

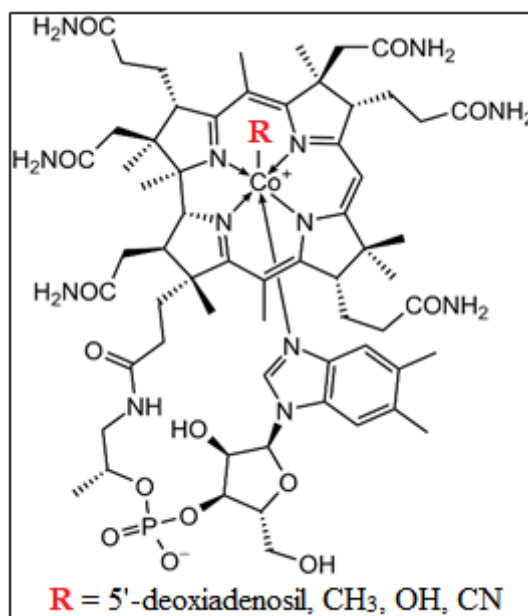
Leia o texto abaixo e responda.

Série espectroquímica:  $I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < N_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-}(ox) < H_2O < NCS^- < CH_3CN < py < NH_3 < en < bipy < phen < NO_2^- < PPh_3 < CN^- < CO$

**Hidroxocobalamina é utilizada como antídoto em casos de intoxicação por cianeto.**

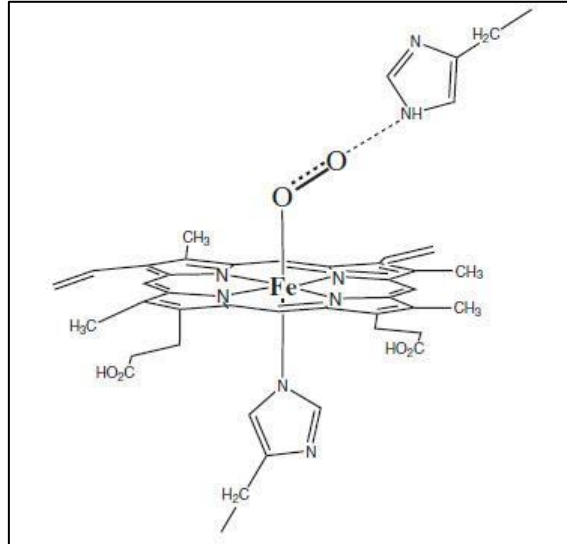
*(texto adaptado extraído de Emergency Physicians Monthly, publicado em 16/02/2016)*

O uso de hidroxocobalamina para desintoxicação de cianeto foi aprovado na França em 1996, e nos EUA em 2006. No Brasil, foi utilizado nas vítimas atingidas pelo incêndio da boate Kiss em 2013. A toxicidade do cianeto pode ocorrer a partir de uma gama de exposições diferentes, incluindo inalação de fumaça de plásticos queimados em incêndios domésticos, ingestão intencional em tentativas de suicídio e exposições industriais entre indivíduos que trabalham nas indústrias de joalheria, fotografia, metalurgia ou têxtil. Pequenas doses de cianeto podem levar ao óbito. A hidroxocobalamina (Figura abaixo, R=OH) tem um átomo de cobalto central que se liga aos íons cianeto, formando cianocobalamina (vitamina B12) (Figura abaixo, R=CN), que é atóxico e excretado pelos rins.



Outro tipo de intoxicação perigosa é causada por monóxido de carbono por meio da inalação de fumaça que comumente ocorre em lugares fechados com lareiras ou motores a combustível. Tal intoxicação leva à falta de oxigenação e desmaio seguido de morte. Isto ocorre porque a inalação do monóxido de carbono induz a metemoglobinemia, que consiste na hemoglobina com  $Fe^{3+}$  que se liga ao CO de forma

tão eficaz que impede a redução a  $\text{Fe}^{2+}$  e a consequente ligação ao  $\text{O}_2$ , causando a interrupção do transporte de  $\text{O}_2$  da corrente sanguínea para os tecidos.



*Estrutura da hemoglobina consiste em um complexo de Ferro(II) ligado ao grupo heme(N4) e completa o octaedro com uma histidina e a molécula de  $\text{O}_2$ .*

**Utilizando argumentos** da Teoria do Orbital Molecular (TOM), **explique** se a cobalamina poderia ser utilizada como antídoto para intoxicação por monóxido de carbono.

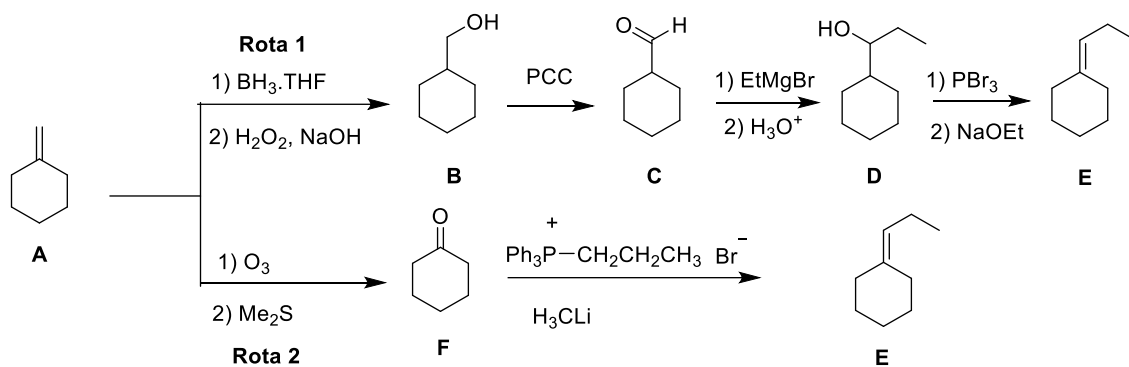
Com base na TOM e na ligação química entre o centro metálico (Co) e o ligante (CO) conclui-se que esta ligação é favorável devido ao ligante ser um receptor “pi” o que favorece a ligação com  $\text{Co}^{3+}$  ( $d^6$ ) em detrimento do  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ ) assim como observado para o  $\text{CN}^-$  que possui a mesma característica (estão próximos na série espectroquímica).

**Critério de Correção**

Descontos de 50% da questão foram feitos com base em erros durante a redação da resposta.

### QUESTÃO 24

Considere as duas rotas de síntese do alceno **E** representadas, no esquema a seguir, para responder à questão. **Assinale** as afirmações abaixo como **verdadeiras** (V) ou **falsas** (F).



- (F) O composto **B** é um produto Markovnikov.
- (F) A transformação de **B** em **C** poderia ser realizada com  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ .
- (V) O composto **E** é obtido juntamente com outro regioisômero minoritário.
- (F) A Rota 1 deve ser mais eficiente para a obtenção do alceno **E**.