

**Nº identificação:**

**Nome:** \_\_\_\_\_

- Toda a resolução desta avaliação deverá ser feita no período de no máximo 3 horas. Após o período referido, a avaliação entregue não será considerada.
- **NÃO** escreva o seu nome nas folhas de avaliação, apenas na folha de rosto.
- **A prova é composta de duas partes, A e B. Responda TODAS as questões da parte A e 5 questões, de sua livre escolha, da parte B.** Indique claramente nas folhas de resposta qual a questão que está sendo respondida.
- A prova deve ser feita a caneta (azul ou preta).
- Será permitido o uso de calculadora.
- Durante a realização da avaliação não será permitido nenhum tipo de auxílio ou anotação, seja ele de consulta impressa, escrita, eletrônica ou pessoal.
- Não será permitido o uso de aparelhos eletrônicos: celulares, tablets, notebooks, etc.
- Responda as questões da parte A na mesma folha da questão. Utilize uma folha por questão para resposta da parte B; caso mais de uma questão seja respondida na mesma folha, todas serão desconsideradas.

**Nº identificação:**

**Nome:** \_\_\_\_\_

Nº identificação:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																														
1	<b>H</b> Hidrogênio 1,00794	<b>TABELA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS</b>																<b>He</b> Hélio 4,002602																														
2	<b>Li</b> Lítio 6,941	<b>Be</b> Berílio 9,012182											<b>B</b> Boro 10,81	<b>C</b> Carbono 12,01	<b>N</b> Nitrogênio 14,01	<b>O</b> Oxigênio 16	<b>F</b> Flúor 19	<b>Ne</b> Neônio 20,1797																														
3	<b>Na</b> Sódio 22,98977	<b>Mg</b> Magnésio 24,305											<b>Al</b> Alumínio 26,98	<b>Si</b> Silício 28,09	<b>P</b> Fósforo 30,97	<b>S</b> Enxofre 32,06	<b>Cl</b> Cloro 35,45	<b>Ar</b> Argônio 39,948																														
4	<b>K</b> Potássio 39,0983	<b>Ca</b> Cálcio 40,078	<b>Sc</b> Escândio 44,96	<b>Ti</b> Titânio 47,88	<b>V</b> Vanádio 50,94	<b>Cr</b> Cromo 52	<b>Mn</b> Manganês 54,94	<b>Fe</b> Ferro 55,85	<b>Co</b> Cobalto 58,93	<b>Ni</b> Níquel 58,71	<b>Cu</b> Cobre 63,54	<b>Zn</b> Zinco 65,37	<b>Ga</b> Gálio 69,72	<b>Ge</b> Germânio 72,59	<b>As</b> Arsênio 74,92	<b>Se</b> Selênio 78,96	<b>Br</b> Bromo 79,91	<b>Kr</b> Criptônio 83,798																														
5	<b>Rb</b> Rubídio 85,4678	<b>Sr</b> Estrôncio 87,62	<b>Y</b> Ítrio 88,91	<b>Zr</b> Zircônio 91,22	<b>Nb</b> Nióbio 92,91	<b>Mo</b> Molibdênio 95,94	<b>Tc</b> Técncio 98,91	<b>Ru</b> Rutênio 101,07	<b>Rh</b> Ródio 102,91	<b>Pd</b> Paládio 106,4	<b>Ag</b> Prata 107,87	<b>Cd</b> Cádmio 112,4	<b>In</b> Índio 114,82	<b>Sn</b> Estanho 118,69	<b>Sb</b> Antimônio 121,75	<b>Te</b> Telúrio 127,6	<b>I</b> Iodo 126,9	<b>Xe</b> Xenônio 131,293																														
6	<b>Cs</b> Césio 132,9055	<b>Ba</b> Bário 137,327	<b>Lu</b> Lutécio 174,97	<b>Hf</b> Háfnio 178,49	<b>Ta</b> Tântalo 180,95	<b>W</b> Tungstênio 183,85	<b>Re</b> Rênio 186,2	<b>Os</b> Osmio 190,2	<b>Ir</b> Iridio 192,22	<b>Pt</b> Platina 195,09	<b>Au</b> Ouro 196,97	<b>Hg</b> Mercúrio 200,59	<b>Tl</b> Tálio 204,37	<b>Pd</b> Chumbo 207,19	<b>Bi</b> Bismuto 208,98	<b>Po</b> Polônio 210	<b>At</b> Astató 210	<b>Rn</b> Radônio (222)																														
7	<b>Fr</b> Frâncio 223,0197	<b>Ra</b> Rádio 226,0254	<b>Lr</b> Laurêncio 262,1	<b>Rf</b> Rutherfordório 262,1	<b>Db</b> Dúbnio 261,11	<b>Sg</b> Seabórgio 263,12	<b>Bh</b> Bóhrnio 262,12	<b>Hs</b> Hássio 265	<b>Mt</b> Meitnério 266	<b>Ds</b> Darmstádio 281	<b>Rg</b> Roentgênio 272	<b>Cn</b> Copernício 277	<b>Uut</b> Ununtrio 289	<b>Uuq</b> Ununquádio 289	<b>Uup</b> Ununpêntio 292	<b>Uuh</b> Ununhexio 292																																
			<table border="1"> <tr> <td>Lantanídeos 6</td> <td><b>La</b> Lantânio 138,91</td> <td><b>Ce</b> Cério 140,12</td> <td><b>Pr</b> Praseodímio 140,91</td> <td><b>Nd</b> Neodímio 144,24</td> <td><b>Pm</b> Promécio 146,92</td> <td><b>Sm</b> Samário 150,35</td> <td><b>Eu</b> Európio 151,96</td> <td><b>Gd</b> Gadolínio 157,25</td> <td><b>Tb</b> Térbio 158,92</td> <td><b>Dy</b> Disprósio 162,5</td> <td><b>Ho</b> Hólmio 164,93</td> <td><b>Er</b> Érbio 167,26</td> <td><b>Tm</b> Túlio 168,93</td> <td><b>Yb</b> Ítérbio 173,04</td> </tr> <tr> <td>Actinídeos 7</td> <td><b>Ac</b> Actínio 227,03</td> <td><b>Th</b> Tório 232,04</td> <td><b>Pa</b> Protactínio 231,04</td> <td><b>U</b> Urânio 238,03</td> <td><b>Np</b> Neptúnio 237,05</td> <td><b>Pu</b> Plutônio 239,05</td> <td><b>Am</b> Americio 241,06</td> <td><b>Cm</b> Cúrio 247,07</td> <td><b>Bk</b> Berquílio 249,08</td> <td><b>Cf</b> Califórnio 251,08</td> <td><b>Es</b> Einstênio 254,09</td> <td><b>Fm</b> Férmio 257,1</td> <td><b>Md</b> Mendelívio 258,1</td> <td><b>No</b> Nobélio 255</td> </tr> </table>																Lantanídeos 6	<b>La</b> Lantânio 138,91	<b>Ce</b> Cério 140,12	<b>Pr</b> Praseodímio 140,91	<b>Nd</b> Neodímio 144,24	<b>Pm</b> Promécio 146,92	<b>Sm</b> Samário 150,35	<b>Eu</b> Európio 151,96	<b>Gd</b> Gadolínio 157,25	<b>Tb</b> Térbio 158,92	<b>Dy</b> Disprósio 162,5	<b>Ho</b> Hólmio 164,93	<b>Er</b> Érbio 167,26	<b>Tm</b> Túlio 168,93	<b>Yb</b> Ítérbio 173,04	Actinídeos 7	<b>Ac</b> Actínio 227,03	<b>Th</b> Tório 232,04	<b>Pa</b> Protactínio 231,04	<b>U</b> Urânio 238,03	<b>Np</b> Neptúnio 237,05	<b>Pu</b> Plutônio 239,05	<b>Am</b> Americio 241,06	<b>Cm</b> Cúrio 247,07	<b>Bk</b> Berquílio 249,08	<b>Cf</b> Califórnio 251,08	<b>Es</b> Einstênio 254,09	<b>Fm</b> Férmio 257,1	<b>Md</b> Mendelívio 258,1	<b>No</b> Nobélio 255
Lantanídeos 6	<b>La</b> Lantânio 138,91	<b>Ce</b> Cério 140,12	<b>Pr</b> Praseodímio 140,91	<b>Nd</b> Neodímio 144,24	<b>Pm</b> Promécio 146,92	<b>Sm</b> Samário 150,35	<b>Eu</b> Európio 151,96	<b>Gd</b> Gadolínio 157,25	<b>Tb</b> Térbio 158,92	<b>Dy</b> Disprósio 162,5	<b>Ho</b> Hólmio 164,93	<b>Er</b> Érbio 167,26	<b>Tm</b> Túlio 168,93	<b>Yb</b> Ítérbio 173,04																																		
Actinídeos 7	<b>Ac</b> Actínio 227,03	<b>Th</b> Tório 232,04	<b>Pa</b> Protactínio 231,04	<b>U</b> Urânio 238,03	<b>Np</b> Neptúnio 237,05	<b>Pu</b> Plutônio 239,05	<b>Am</b> Americio 241,06	<b>Cm</b> Cúrio 247,07	<b>Bk</b> Berquílio 249,08	<b>Cf</b> Califórnio 251,08	<b>Es</b> Einstênio 254,09	<b>Fm</b> Férmio 257,1	<b>Md</b> Mendelívio 258,1	<b>No</b> Nobélio 255																																		

**Dados:**

$$1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2} = 1 \text{ J m}^{-3} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$$

$$1 \text{ bar} = 105 \text{ kPa ou } 0,986923 \text{ atm ou } 750,062 \text{ torr}$$

$$R = 8,31451 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 0,0831451 \text{ dm}^3.\text{bar.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$q = (\text{massa})(\text{calor específico})(\Delta T)$$

## PARTE A – OBRIGATÓRIA

**1A** - A soda cáustica, NaOH, é preparada comercialmente pela reação de carbonato de sódio com cal apagada, Ca(OH)<sub>2</sub>.

- Apresente a reação química para a obtenção da soda cáustica através da reação de carbonato de sódio com hidróxido de cálcio em excesso.
- Quantos gramas de soda cáustica podem ser obtidos tratando-se 250 g de carbonato de sódio com hidróxido de cálcio?

**2A** – Determine as cargas dos íons entre parênteses [ou colchetes] nas seguintes fórmulas:

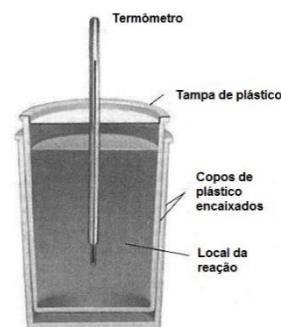
- |  |   |
|--|---|
| a. Na <sub>2</sub> (MnO <sub>4</sub> )                 | b. H <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]            |
| c. NaCd <sub>2</sub> (P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) | d. Na <sub>2</sub> (B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ) |
| e. Ca <sub>3</sub> (CoF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>    | f. Mg <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  |
| g. (UO <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub>                   | h. (SbO) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               |

**3A** - Muitos compostos orgânicos não se dissolvem facilmente em água, como aqueles que compõem o petróleo, uma mistura de hidrocarbonetos que, ao se misturar a um corpo de água, forma uma película na superfície ao invés de se dissolver. Um dos componentes do petróleo, o pentano, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, apresenta uma fração molar em uma solução aquosa saturada de apenas 0,00003. Por outro lado, compostos orgânicos como o álcool metílico, o álcool etílico e o etileno glicol são facilmente dissolvidos em água. Usando os seus conhecimentos de química fundamental e de interações soluto-solvente:

- Apresente as fórmulas estruturais dos compostos orgânicos: pentano, álcool etílico, álcool metílico e etileno glicol.
- Explique a baixa solubilidade do pentano e a alta solubilidade do álcool metílico, do álcool etílico e do etileno glicol em água.

Nº identificação:

**4A** - Um químico montou um calorímetro improvisado, apresentado na figura a direita, e reagiu 0,500 g de fragmentos de magnésio com 100 mL de uma solução de ácido clorídrico 1,00 mol L<sup>-1</sup>. A temperatura da solução se elevou de 22,2 °C até 44,8 °C.



a. Apresente a reação química entre o magnésio metálico e a solução de ácido clorídrico. Qual gás foi liberado?

b. Qual a variação da entalpia, na reação, por mol de magnésio? (Admita que o calor específico da solução seja 4,20 J/g.K e que a densidade da solução de ácido clorídrico seja 1,00 g/mL). A reação é endotérmica ou exotérmica?

**5A** - O processo de Haber é ainda muito utilizado para a produção do gás amônia e se baseia na reação entre os gases nitrogênio e hidrogênio.

a. Apresente a reação química de obtenção da amônia.

b. Para o desenvolvimento do processo, Haber se baseou na resposta do equilíbrio químico frente a mudanças de condições como a compressão e a variação de temperatura da mistura reacional. Sabendo que a reação de produção da amônia é exotérmica, que ocorre muito lentamente a baixas temperaturas e que a reação direta diminui o número de moléculas no recipiente da reação, marque a(s) alternativa(s) que foram escolhidas por Haber para aumentar o rendimento e a velocidade da reação.

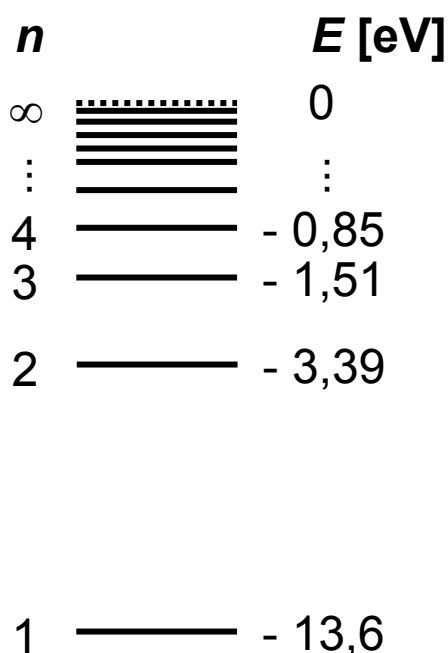
- (i) Aumentou a quantidade da amônia
- (ii) Diminuiu a quantidade de H<sub>2</sub>
- (iii) Aumentou a temperatura
- (iv) Manteve a temperatura a mais baixa possível
- (v) Aumentou a compressão do sistema
- (vi) Diminuiu a compressão do sistema
- (vii) Adicionou um catalisador
- (viii) Congelou a amônia produzida

c. Para a alternativa ou uma das alternativas escolhida no item **b**, explique sua influência sobre o equilíbrio químico da reação de produção da amônia.

**PARTE B – RESOLVA 5 QUESTÕES**

**1B** - Considere a seguinte frase: “um catalisador faz com que uma reação química não espontânea torne-se termodinamicamente espontânea”. Escreva um texto dissertativo discutindo a validade dessa afirmação. No seu texto, aborde o conceito de espontaneidade e quais os fatores que a determinam.

**2B** – Responda as questões que se seguem utilizando o diagrama a esquerda, que mostra os níveis de energia de um elétron num átomo de hidrogênio.



**a.** Considerando apenas as transições entre os níveis 1, 2, 3 e 4, qual delas está associada à emissão do fóton com maior comprimento de onda? Justifique.

**b.** Considerando apenas as transições entre os níveis 1, 2, 3 e 4, qual delas está associada à absorção do fóton com maior frequência? Justifique.

**c.** Suponha que um átomo de hidrogênio seja excitado, de modo que o elétron passe para o nível  $n = 3$ . Calcule o comprimento de onda da luz emitida quando esse átomo retorna ao estado fundamental.

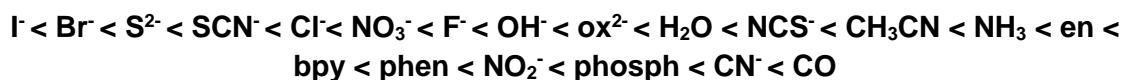
**d.** Calcule a energia de ionização do átomo de hidrogênio em unidades de kJ/mol.

Constantes e conversões: constante de Planck ( $h$ )  $6,4 \times 10^{-34}$  J·s; constante de avogadro ( $N_A$ )  $6,0 \times 10^{23}$ ; constante de Boltzmann ( $k_B$ )  $1,4 \times 10^{-23}$  J·K<sup>-1</sup>; constante dos gases ideais ( $R$ )  $8,3$  J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>; velocidade da luz no vácuo ( $c$ )  $3,0 \times 10^8$  m·s<sup>-1</sup>; massa do elétron ( $m_e$ )  $9,1 \times 10^{-31}$  kg; massa molar do átomo de hidrogênio ( $M_H$ )  $1,0$  g·mol<sup>-1</sup>;  $1$  eV =  $1,6 \times 10^{-19}$  J.

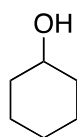
**3B** - Por que muitos complexos ciano de íons divalentes de metal de transição são amarelos, enquanto muitos complexos aquo desses íons são azuis ou verdes?

**4B** - Considerando a série espectroquímica fornecida, proponha o diagrama de orbital molecular dos elétrons do  $\text{Fe}^{3+}$  considerando os seguintes complexos:

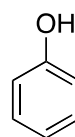
- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ .



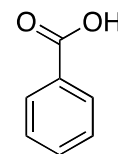
**5B** - As estruturas de cicloexanol, fenol e ácido benzoico são dadas à direita, juntamente com os respectivos valores de  $\text{p}K_a$  destes.



cicloexanol  
 $\text{p}K_a = 16$



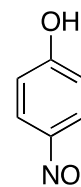
fenol  
 $\text{p}K_a = 10$



ácido benzoico  
 $\text{p}K_a = 4,2$

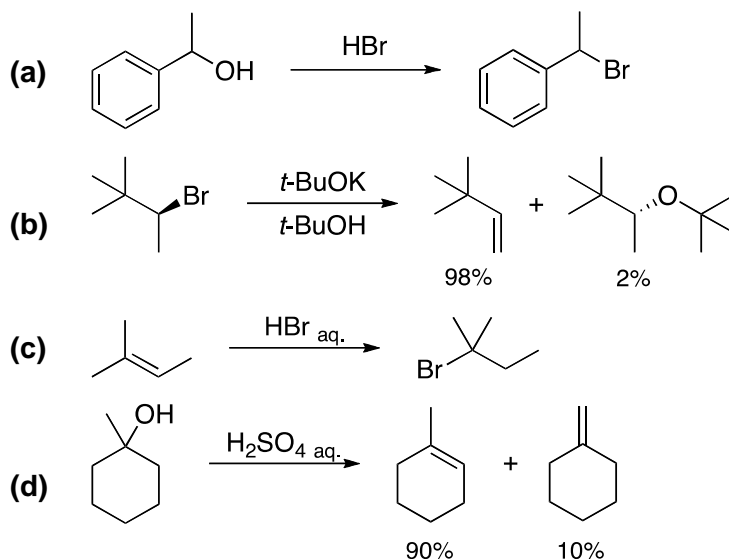
- A acidez de um composto orgânico é geralmente discutida de acordo com a estabilidade de sua base conjugada. Desenhe as estruturas das bases conjugadas de cicloexanol, fenol e ácido benzoico. Quando cabível, forneça todas as estruturas de ressonância destas. Tais estruturas de ressonância podem ser utilizadas para explicar a ordem de acidez desta série de compostos orgânicos?

- O composto 4-nitrofenol (estrutura à direita) é cerca de mil vezes mais ácido do que fenol. Estime o valor de  $\text{p}K_a$  para 4-nitrofenol. Por que tal composto é mais ácido do que fenol?



4-nitrofenol

**6B** - Abaixo estão representadas quatro reações orgânicas, com os respectivos reagentes, produtos e condições de reação. Escolha duas dentre estas quatro reações. Para cada uma das reações escolhidas, desenhe o mecanismo completo de reação, para a formação de todos os seus produtos. Classifique os mecanismos de reação como  $S_N1$ ,  $S_N2$ , E1, E2, AE,  $S_EAr$  ou  $S_NAr$ .



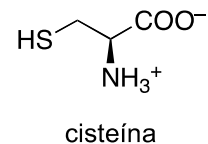
OBS: ao desenhar o mecanismo, utilize setas para indicar o movimento de pares de elétrons.  $S_N1$  = substituição nucleofílica unimolecular,  $S_N2$  = substituição nucleofílica bimolecular, E1 = eliminação unimolecular, E2 = eliminação bimolecular, AE = adição eletrofílica,  $S_EAr$  = substituição eletrofílica aromática;  $S_NAr$  = substituição nucleofílica aromática.

**7B** - Dentre as diversas técnicas existentes para a separação e purificação de proteínas, destacam-se a **eletroforese** e a **focalização isoeletrica**.

- Como funciona a eletroforese? E a focalização isoeletrica? Em sua resposta, não esqueça de incluir qual propriedade está atuando em cada uma dessas técnicas de separação.
- É possível combinar essas duas técnicas em uma única análise, mais eficiente? Justifique.

**8B** - Nenhum organismo eucarioto conhecido é capaz de sobreviver em temperaturas superiores a 60 °C. Entretanto, algumas bactérias **termofílicas** são capazes de viver em ambientes com altas temperaturas. Um exemplo de organismo termofílico bem conhecido é a bactéria *Thermus aquaticus*, encontrada em fontes hidrotermais vulcânicas do Parque Nacional de Yellowstone (EUA). Quando as características de algumas biomoléculas presentes em *T. aquaticus* são comparadas com as respectivas em células humanas, diferenças significativas são observadas:

- a. a enzima **polimerase** de *T. aquaticus* contém até 20% do aminoácido cisteína (estrutura à direita), enquanto que na polimerase humana tal aminoácido está presente, no máximo, até 5%.
- b. a **temperatura de 50% de denaturação** ( $T_m$ ) é de 110 °C para a polimerase de *T. aquaticus*, enquanto que  $T_m = 45$  °C para a enzima humana.
- c. a quantidade relativa de **guanina e citosina**, quando comparada ao total de bases nitrogenadas presentes no DNA, é maior para *T. aquaticus* do que para células humanas.
- d. a quantidade relativa de **ácidos graxos insaturados**, quando comparada ao total de ácidos graxos presentes no organismo, é menor para *T. aquaticus* do que para células humanas.



Por que existem estas diferenças entre certas biomoléculas de *T. aquaticus* e de células humanas? Justifique a resposta para cada um dos itens (a)–(d), levando em consideração o ambiente para o qual tais organismos estão evolutivamente adaptados.

**9B** - Um metabólito pode ser quantificado em urina através da adição de padrão. De forma geral, como o método seria executado e determinada a concentração do metabólito? Cite uma provável razão pela qual a adição de padrão foi utilizada ao invés de uma calibração externa.



**10B** - Para a padronização de uma solução de HCl, uma massa de carbonato de sódio (padrão primário) foi dissolvida em água e titulada com o reagente na presença de um indicador visual.

- a. Esboce o perfil esperado da curva de titulação (pH em função do volume do titulante) considerando que o procedimento foi executado até se adicionar um excesso de titulante ao titulado. Indique na curva o(s) ponto(s) de equivalência e como um indicador pode ser escolhido com o auxílio da curva de titulação.
- b. Descreva como é possível obter a(s) constante(s) termodinâmica(s) de basicidade do sistema composto pelas espécies derivadas do íon carbonato.
- c. Se um excesso de HCl fosse adicionado de uma só vez com o padrão primário, qual principal mudança física observada indicaria a presença de íons carbonato? Justifique através das reações químicas envolvidas.

**Nº identificação:**

**Nome:** \_\_\_\_\_

- Toda a resolução desta avaliação deverá ser feita no período de no máximo 3 horas. Após o período referido, a avaliação entregue não será considerada.
- **NÃO** escreva o seu nome nas folhas de avaliação, apenas na folha de rosto.
- **A prova é composta de duas partes, A e B. Responda TODAS as questões da parte A e 5 questões, de sua livre escolha, da parte B.**
- Responda as questões **da parte A na mesma folha da questão.**
- Utilize uma folha por questão para responder a parte B **indique claramente nas folhas de resposta qual a questão da parte B que está sendo respondida.** Caso mais de uma questão seja respondida na mesma folha, **todas serão desconsideradas.**
- A prova deve ser feita a caneta (azul ou preta).
- Será permitido o uso de calculadora.
- Durante a realização da avaliação **não** será permitido o uso de nenhum tipo de auxílio ou anotação, seja ele de consulta impressa, escrita, eletrônica ou pessoal.
- **Não** será permitido o uso de aparelhos eletrônicos: celulares, tablets, notebooks, etc.

**Nº identificação:**

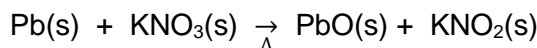
**Nome:** \_\_\_\_\_

Nº identificação: «Nome»

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																														
1	<b>H</b> Hidrogênio 1,00794	<b>TABELA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS</b>																<b>He</b> Hélio 4,002602																														
2	<b>Li</b> Lítio 6,941	<b>Be</b> Berílio 9,012182											<b>B</b> Boro 10,81	<b>C</b> Carbono 12,01	<b>N</b> Nitrogênio 14,01	<b>O</b> Oxigênio 16	<b>F</b> Flúor 19	<b>Ne</b> Neônio 20,1797																														
3	<b>Na</b> Sódio 22,98977	<b>Mg</b> Magnésio 24,305											<b>Al</b> Alumínio 26,98	<b>Si</b> Silício 28,09	<b>P</b> Fósforo 30,97	<b>S</b> Enxofre 32,06	<b>Cl</b> Cloro 35,45	<b>Ar</b> Argônio 39,948																														
4	<b>K</b> Potássio 39,0983	<b>Ca</b> Cálcio 40,078	<b>Sc</b> Escândio 44,96	<b>Ti</b> Titânio 47,88	<b>V</b> Vanádio 50,94	<b>Cr</b> Cromo 52	<b>Mn</b> Manganês 54,94	<b>Fe</b> Ferro 55,85	<b>Co</b> Cobalto 58,93	<b>Ni</b> Níquel 58,71	<b>Cu</b> Cobre 63,54	<b>Zn</b> Zinco 65,37	<b>Ga</b> Gálio 69,72	<b>Ge</b> Germânio 72,59	<b>As</b> Arsênio 74,92	<b>Se</b> Selênio 78,96	<b>Br</b> Bromo 79,91	<b>Kr</b> Criptônio 83,798																														
5	<b>Rb</b> Rubídio 85,4678	<b>Sr</b> Estrôncio 87,62	<b>Y</b> Ítrio 88,91	<b>Zr</b> Zircônio 91,22	<b>Nb</b> Nióbio 92,91	<b>Mo</b> Molibdênio 95,94	<b>Tc</b> Técncio 98,91	<b>Ru</b> Rutênio 101,07	<b>Rh</b> Ródio 102,91	<b>Pd</b> Paládio 106,4	<b>Ag</b> Prata 107,87	<b>Cd</b> Cádmio 112,4	<b>In</b> Índio 114,82	<b>Sn</b> Estanho 118,69	<b>Sb</b> Antimônio 121,75	<b>Te</b> Telúrio 127,6	<b>I</b> Iodo 126,9	<b>Xe</b> Xenônio 131,293																														
6	<b>Cs</b> Césio 132,9055	<b>Ba</b> Bário 137,327	<b>Lu</b> Lutécio 174,97	<b>Hf</b> Háfnio 178,49	<b>Ta</b> Tântalo 180,95	<b>W</b> Tungstênio 183,85	<b>Re</b> Rênio 186,2	<b>Os</b> Osmio 190,2	<b>Ir</b> Iridio 192,2	<b>Pt</b> Platina 195,09	<b>Au</b> Ouro 196,97	<b>Hg</b> Mercúrio 200,59	<b>Tl</b> Tálio 204,37	<b>Pd</b> Chumbo 207,19	<b>Bi</b> Bismuto 208,98	<b>Po</b> Polônio 210	<b>At</b> Astató 210	<b>Rn</b> Radônio (222)																														
7	<b>Fr</b> Frâncio 223,0197	<b>Ra</b> Rádio 226,0254	<b>Lr</b> Laurêncio 262,1	<b>Rf</b> Rutherfordório 262,1	<b>Db</b> Dúbnio 261,11	<b>Sg</b> Seabórgio 263,12	<b>Bh</b> Bóhrnio 262,12	<b>Hs</b> Hássio 265	<b>Mt</b> Meitnério 266	<b>Ds</b> Darmstádio 281	<b>Rg</b> Roentgênio 272	<b>Cn</b> Copernício 277	<b>Uut</b> Ununtrio 289	<b>Uuq</b> Ununquádio 289	<b>Uup</b> Ununpêntio 292	<b>Uuh</b> Ununhécio 292																																
			<table border="1"> <tr> <td>Lantanídeos 6</td> <td><b>La</b> Lantânio 138,91</td> <td><b>Ce</b> Cério 140,12</td> <td><b>Pr</b> Praseodímio 140,91</td> <td><b>Nd</b> Neodímio 144,24</td> <td><b>Pm</b> Promécio 146,92</td> <td><b>Sm</b> Samário 150,35</td> <td><b>Eu</b> Európio 151,96</td> <td><b>Gd</b> Gadolínio 157,25</td> <td><b>Tb</b> Térbio 158,92</td> <td><b>Dy</b> Disprósio 162,5</td> <td><b>Ho</b> Hólmio 164,93</td> <td><b>Er</b> Érbio 167,26</td> <td><b>Tm</b> Túlio 168,93</td> <td><b>Yb</b> Ítérbio 173,04</td> </tr> <tr> <td>Actinídeos 7</td> <td><b>Ac</b> Actínio 227,03</td> <td><b>Th</b> Tório 232,04</td> <td><b>Pa</b> Protactínio 231,04</td> <td><b>U</b> Urânio 238,03</td> <td><b>Np</b> Neptúnio 237,05</td> <td><b>Pu</b> Plutônio 239,05</td> <td><b>Am</b> Americio 241,06</td> <td><b>Cm</b> Cúrio 247,07</td> <td><b>Bk</b> Berquílio 249,08</td> <td><b>Cf</b> Califórnio 251,08</td> <td><b>Es</b> Einstênio 254,09</td> <td><b>Fm</b> Férmio 257,1</td> <td><b>Md</b> Mendelívio 258,1</td> <td><b>No</b> Nobélio 255</td> </tr> </table>																Lantanídeos 6	<b>La</b> Lantânio 138,91	<b>Ce</b> Cério 140,12	<b>Pr</b> Praseodímio 140,91	<b>Nd</b> Neodímio 144,24	<b>Pm</b> Promécio 146,92	<b>Sm</b> Samário 150,35	<b>Eu</b> Európio 151,96	<b>Gd</b> Gadolínio 157,25	<b>Tb</b> Térbio 158,92	<b>Dy</b> Disprósio 162,5	<b>Ho</b> Hólmio 164,93	<b>Er</b> Érbio 167,26	<b>Tm</b> Túlio 168,93	<b>Yb</b> Ítérbio 173,04	Actinídeos 7	<b>Ac</b> Actínio 227,03	<b>Th</b> Tório 232,04	<b>Pa</b> Protactínio 231,04	<b>U</b> Urânio 238,03	<b>Np</b> Neptúnio 237,05	<b>Pu</b> Plutônio 239,05	<b>Am</b> Americio 241,06	<b>Cm</b> Cúrio 247,07	<b>Bk</b> Berquílio 249,08	<b>Cf</b> Califórnio 251,08	<b>Es</b> Einstênio 254,09	<b>Fm</b> Férmio 257,1	<b>Md</b> Mendelívio 258,1	<b>No</b> Nobélio 255
Lantanídeos 6	<b>La</b> Lantânio 138,91	<b>Ce</b> Cério 140,12	<b>Pr</b> Praseodímio 140,91	<b>Nd</b> Neodímio 144,24	<b>Pm</b> Promécio 146,92	<b>Sm</b> Samário 150,35	<b>Eu</b> Európio 151,96	<b>Gd</b> Gadolínio 157,25	<b>Tb</b> Térbio 158,92	<b>Dy</b> Disprósio 162,5	<b>Ho</b> Hólmio 164,93	<b>Er</b> Érbio 167,26	<b>Tm</b> Túlio 168,93	<b>Yb</b> Ítérbio 173,04																																		
Actinídeos 7	<b>Ac</b> Actínio 227,03	<b>Th</b> Tório 232,04	<b>Pa</b> Protactínio 231,04	<b>U</b> Urânio 238,03	<b>Np</b> Neptúnio 237,05	<b>Pu</b> Plutônio 239,05	<b>Am</b> Americio 241,06	<b>Cm</b> Cúrio 247,07	<b>Bk</b> Berquílio 249,08	<b>Cf</b> Califórnio 251,08	<b>Es</b> Einstênio 254,09	<b>Fm</b> Férmio 257,1	<b>Md</b> Mendelívio 258,1	<b>No</b> Nobélio 255																																		

## PARTE A – OBRIGATÓRIA

**1A** - Calcular o rendimento teórico (em gramas) de nitrito de potássio quando 24,0 g de nitrato de potássio são aquecidos com um excesso de chumbo e ocorre a reação:



**2A** – De o nome aos compostos - HCl, HF e HI - e os organize em ordem crescente de acidez.

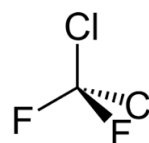
**3A** – Sabendo o valor do  $K_{ps}$  do sulfato de bário  $1,1 \times 10^{-10}$  e do  $K_{ps}$  do carbonato de bário  $5,1 \times 10^{-9}$  calcular:

(a) Calcule a solubilidade do sulfato de bário e do carbonato de bário e os coloque em ordem crescente de solubilidade. Apresente os equilíbrios químicos.

(b) Qual a concentração (g/L) de  $\text{Ba}^{2+}$  provenientes da solubilização do sulfato e do carbonato de bário?

**4A** – Usando apenas a tabela periódica, apresentada no início da prova, classifique os seguintes elementos em ordem crescente de energia de ionização: Br, F, Ga, K e Se. Explique simplificada a ordem apresentada.

**5A** - Os clorofluorocarbonetos foram usados como substâncias refrigerantes nos últimos cinquenta anos, mas sua utilização está diminuindo no mundo inteiro, por causa da destruição do ozônio atmosférico. Desenhe a estrutura de Lewis do diclorodifluorometano,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , também conhecido como Freon-12<sup>®</sup> da DuPont.

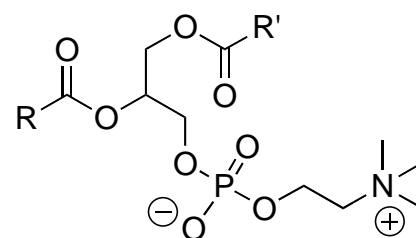


**PARTE B – RESOLVA 5 QUESTÕES**

**1B** - Proteínas são macromoléculas poliméricas formadas por resíduos de aminoácidos, sendo que a função exercida por uma dada proteína está intimamente relacionada à estrutura desta no ambiente biológico.

- (a) Defina, brevemente, o que são as estruturas **primária**, **secundária** e **terciária** de uma proteína.
- (b) Qual é o tipo de ligação existente entre os resíduos de aminoácido que compõem uma proteína?
- (c) As estruturas secundária e terciária de uma proteína são largamente definidas pela identidade da cadeia lateral dos resíduos de aminoácidos que a compõem. Discorra a respeito de duas interações moleculares importantes para a estruturação secundária e/ou terciária de uma proteína, incluindo em sua resposta um comentário sobre a exotermicidade relativa entre ambas.

**2B** – A **fosfatidilcolina** (estrutura a direita) é um fosfolípídio presente em membranas biológicas. A mesma é formada por um esqueleto de glicerol contendo dois ésteres graxos e um grupo fosfocolina, ligado por uma ligação fosfoéster. Uma maneira de se medir a estabilidade de membranas biológicas é determinar a temperatura de transição ( $T_g$ ) entre os estados cristalino e fluido de membranas, que seria o parâmetro correspondente à temperatura de fusão de um sólido.



*Fosfatidilcolina*

Com base nestas informações e justificando suas respostas:

- (a) Usando um desenho meramente ilustrativo, represente a estrutura de uma bicamada lipídica formada por fosfatidilcolina em meio aquoso, indicando quais são as interações intermoleculares atuantes nesse sistema anfifílico.
- (b) Fosfolípídios, quando em meio aquoso, formam bicamadas lipídicas. Já outras moléculas anfifílicas, como ácidos graxos, são capazes de formar estruturas organizadas chamadas **micelas**, também quando em meio aquoso. Qual diferença estrutural faz com que estes dois tipos de moléculas se arranjam em estruturas organizadas diferentes?
- (c) Desenhe a estrutura completa de todas as possíveis fosfatidilcolinas formadas com ácido palmítico,  $H_3C(CH_2)_{14}CO_2H$ , e/ou ácido palmitoleico, que é o ácido palmítico com uma insaturação entre os carbonos 9 e 10. Ordene tais fosfolípídios na ordem de aumento de  $T_g$  de suas membranas.

**3B** - No laboratório, foi preparado 100 mL de uma solução de carbonato de sódio  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ . DADOS:  $\text{H}_2\text{CO}_3$ :  $K_{a1} = 4,3 \times 10^{-7}$ ;  $K_{a2} = 5,6 \times 10^{-11}$   $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$

- Determine o pH da solução.
- Calcule o valor do pH após a adição de 25 mL de hidrogenocarbonato de sódio  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Explique essa variação com relação ao pH obtido no item **a**.
- As soluções dos itens **a** e **b** estão tamponadas? Em caso afirmativo, qual a faixa de tamponamento? Justifique as suas afirmações.

**4B** - O íon  $\text{Cu(I)}$  forma um composto de coordenação com o 4,4'-dicarboxi-2,2'-biquinolinato ( $\text{BQA}^{2-}$ ), com máximos de absorção em 300 nm e 560 nm. A solução apresenta coloração púrpura e a sensibilidade é cinco vezes maior na região ultravioleta. Para a determinação espectrofotométrica de íons  $\text{Cu(II)}$  em urina, o analito foi reduzido a  $\text{Cu(I)}$  pelo ácido ascórbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ), gerando também o ácido dehidroascórbico ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ ) e dois íons  $\text{H}^+$ . Posteriormente, foi formado o  $[\text{Cu(BQA)}_2]^{3-}$ .

Sabendo que:  $\text{LD} = 3 \text{ s}_B / m$  e  $\text{s}_B$ : desvio padrão do branco;  $m$ : coeficiente angular da curva analítica.

- Escreva e classifique os equilíbrios químicos envolvidos no método para a determinação de  $\text{Cu(II)}$  em urina.
- Explique o que é limite de detecção (LD) e indique se o método apresentará maior LD se forem obtidos sinais em 300 nm ou 560 nm, justificando a resposta.
- Devido à complexidade da amostra (alta concentração de compostos orgânicos), existe uma região do espectro eletromagnético mais adequada para o monitoramento da formação do complexo? Justifique.

**5B** – Calcule as variações de energia livre de Gibbs, entropia e entalpia quando 1 mol de hexano é misturado a 1 mol de heptano a uma temperatura ( $T$ ) de 298 K. Trate essa mistura binária como uma solução ideal e considere que, nessas condições:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i,$$

onde  $\mu$  é o potencial químico do componente na mistura,  $\mu^\circ$  é o potencial químico do componente puro, e  $x$  é sua fração molar na mistura. O subscrito  $i$  indica que a expressão é válida para cada componente individual da mistura. Considere a constante dos gases ideais ( $R$ ) como  $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

**6B** - Considere os seguintes pares redox e seus respectivos potenciais padrão de redução:  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  (+0,34V) e  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  (-0,76V). Com esses dados, responda os itens a seguir.

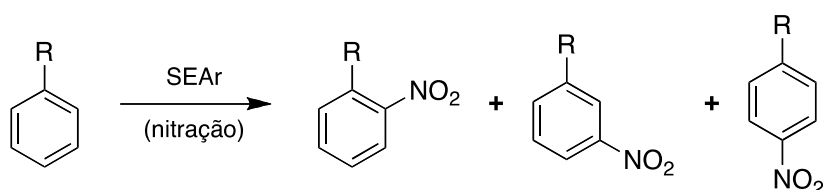
- Esquematize uma célula galvânica formada por esses pares redox, indicando todos os seus componentes.
- Escreva as semi-reações de oxidação e redução, bem como a reação global que descreve o funcionamento dessa célula.
- Qual será a diferença de potencial gerada por essa célula nas condições padrão? Desconsidere efeitos de queda ôhmica.
- Se os dois eletrodos forem conectados por um fio condutor, qual será o sentido do fluxo de elétrons? Justifique sua resposta.
- O que ocorrerá com as concentrações de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  durante o funcionamento da célula galvânica? Em que ponto a corrente cessará?
- Suponha que a célula galvânica seja montada com  $\text{CuSO}_4$  na concentração de 1 mol/L e  $\text{ZnCl}_2$  na concentração de 0,01 mol/L. Assim que a célula começar a funcionar, a diferença de potencial medida será maior, menor ou igual em módulo à diferença medida nas condições padrão? Justifique sua resposta argumentativamente ou utilizando equações.

**7B** - Qual afirmativa está incorreta? Justifique sua resposta.

- Um complexo de spin alto resulta de um ligante de campo forte.
- O desdobramento das energias dos orbitais d resulta de diferentes interações entre os orbitais d e os ligantes.
- A teoria do campo cristalino considera a ligação entre o átomo ou íon central e os ligantes enormemente eletrostática.
- As espécies paramagnéticas contêm elétrons desemparelhados.
- A série espectroquímica ordena os ligantes de acordo com suas habilidades para desdobrar o nível de energia dos orbitais d.

**8B** - Use a Teoria dos Orbitais Moleculares para prever a ordem de ligação e o número de elétrons desemparelhados nos seguintes compostos: NO, CO e  $\text{CO}_2$ .

**9B** - Dentre os diversos mecanismos clássicos de reações orgânicas, o de Substituição Eletrofílica Aromática (SEAr) possui posição de destaque, em vista de sua utilidade sintética e importância histórica em estudos mecanísticos. A reação de SEAr também ocorre com derivados de benzeno monossustituído como reagente, sendo que nesse caso há a formação de produtos polissustituídos. Dependendo da identidade do substituinte presente no benzeno monossustituído, este pode ativar ou desativar o anel aromático frente à SEAr, bem como definir a posição que o segundo substituinte irá ocupar no reagente de partida. A tabela abaixo fornece dados de velocidade relativa ( $v_{rel}$ ) e distribuição dos produtos formados, quando benzenos monossustituídos reagem com o íon nitrônio ( $\text{NO}_2^+$ ) em uma reação de **nitração** via SEAr.

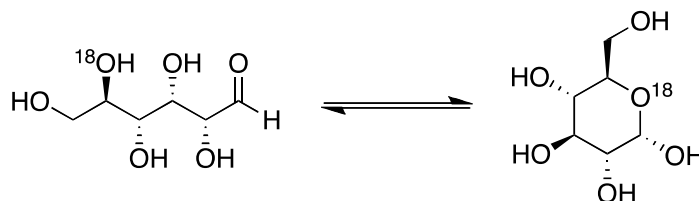


R	$v_{rel}$	Porcentagem de produto formado		
		% <sub>orto</sub>	% <sub>meta</sub>	% <sub>para</sub>
OH	$1,0 \times 10^3$	40	2	58
CH <sub>3</sub>	$2,5 \times 10^1$	58	4	38
H	1 (referência)	–	–	–
CF <sub>3</sub>	$2,6 \times 10^{-5}$	6	91	3
NO <sub>2</sub>	$6,0 \times 10^{-8}$	5	93	2

- Para a reação de SEAr entre o íon nitrônio ( $\text{NO}_2^+$ ) e benzeno, classifique tais espécies como nucleofílica e/ou eletrofílica.
- Qual o significado de um substituinte ser ativante ou desativante do anel aromático? Considerando os dados fornecidos, quando  $\text{R} = \text{CH}_3$ , este substituinte é ativante ou desativante?
- Considerando os dados fornecidos, quando fenol ( $\text{R} = \text{OH}$ ) reage por SEAr em condições de nitração, uma maior quantidade de produtos com substituintes com orientação *orto* e *para* é formada. Desenhe o mecanismo desta transformação e, usando estruturas de ressonância, explique por que o grupo OH é um substituinte *orto/para* dirigente.
- Considerando os dados fornecidos, quando nitrobenzeno ( $\text{R} = \text{NO}_2$ ) reage por SEAr em condições de nitração, uma maior quantidade de produto com substituintes com orientação *meta* é formada. Desenhe o mecanismo desta transformação e, usando estruturas de ressonância, explique por que o grupo  $\text{NO}_2$  é um substituinte *meta* dirigente.



**10B** - A  $\alpha$ -(D)-glicose é um monossacarídeo que apresenta função importante no metabolismo em quase todos os organismos vivos. Sabe-se que existe uma forma linear da glicose e outra forma cíclica (um hemiacetal), que coexistem em solução num equilíbrio. Para se estudar o mecanismo deste processo, estudou-se um derivado de glicose contendo um isótopo de oxigênio-18 ( $O^{18}$ ) em um grupo hidroxila na posição determinada de acordo com o esquema abaixo. Este isótopo foi identificado também na forma cíclica, posicionado conforme indicado no mesmo esquema.



- (a) Identifique o grupo eletrofílico e o nucleofílico na forma linear da  $\alpha$ -(D)-glicose. Forneça o nome das funções orgânicas às quais tais grupos pertencem.
- (b) Proponha um mecanismo para a formação da forma cíclica, quando esta adição intramolecular ocorre catalisada por ácido (ou seja,  $H^+$ ), mostrando todas as etapas intermediárias (ignore a estereoquímica). Identifique a etapa limitante de velocidade da reação.
- (c) Obtiveram-se os seguintes valores de energia de ativação para a etapa limitante de velocidade desta reação:  $\Delta H^\ddagger = 12,4 \text{ kcal mol}^{-1}$  e  $\Delta S^\ddagger = -38 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Estes resultados estão condizentes com o mecanismo proposto? Justifique sua resposta.