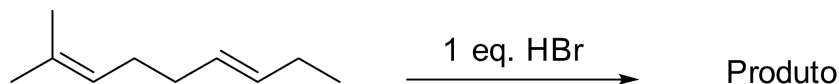


1. Em relação à reação abaixo assinale a alternativa **incorreta**:

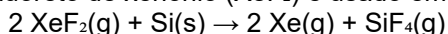


- É uma reação de adição eletrofílica a alcenos.
- É uma reação que forma intermediário carbocatiônico.
- A formação de carbocátions ocorre em meio ácido.
- É um tipo de reação regiosseletiva de Markovinkov.
- Se utilizar um único equivalente de HBr o produto principal adiciona-se na dupla menos substituída porque é a menos impedida estericamente.

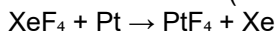
2. Os glicosaminoglicanos são:

- glicoconjugados
- heteropolissacarídeos
- glicoproteínas
- homopolissacarídeos
- glicolipídeos

3. O difluoreto de xenônio (XeF_2) é usado em microeletrônica na corrosão de silício monocristalino:



O tetrafluoreto de xenônio (XeF_4) reage com metais como a platina:



Sobre estrutura de Lewis, geometria/simetria e caráter oxidante/fluorante desses compostos, assinale a alternativa **correta**:

- Ambos os compostos moleculares são agentes oxidantes. No XeF_2 , o Xe é o átomo central com 2 pares de elétrons ligantes e 3 pares de elétrons não ligantes (AX_2E_3); a TRPEV prevê geometria eletrônica trigonal bipiramidal e **forma molecular linear**, com grupo pontual $\text{D}_{\infty\text{h}}$. No XeF_4 , o Xe tem 4 ligações Xe-F e 2 pares não ligantes (AX_4E_2), com geometria eletrônica octaédrica e **forma quadrado-planar** ($\text{D}_{4\text{h}}$).
- XeF_2 é angular ($\text{C}_{2\text{v}}$), não é um agente oxidante na reação com o Si; XeF_4 é tetraédrico (T_d) e não altera o número de oxidação da platina.
- XeF_2 é linear, mas não pode ser agente oxidante porque o xenônio é gás nobre; já XeF_4 é trigonal bipiramidal e apenas coordena à superfície de Pt, sem mudança de número de oxidação.
- XeF_2 e XeF_4 são sólidos iônicos com Xe^{2+} ; nas reações com Si e Pt o número de oxidação do xenônio permanece constante, logo não são reações redox.
- Em XeF_2 o xenônio possui carga formal 0 enquanto no XeF_4 ele é -4 ; por isso, em ambos os casos o xenônio é agente redutor e o Si é o agente oxidante na corrosão controlada (etching) na microeletrônica.

4. Podemos classificar os glicídios em três grupos principais: monossacarídeos, dissacarídeos e polissacarídeos. Marque a alternativa em que encontramos apenas glicídios formados pela união de dois monossacarídeos:

- amido e celulose
- sacarose e celulose
- frutose e glicose
- celulose e glicogênio
- sacarose e lactose

5. Considerando o efeito da temperatura no comportamento de um gás real e no fator de compressibilidade (Z), qual das seguintes afirmações está **correta**?

- O desvio de Z em relação à unidade ($Z=1$), torna-se mais acentuado à medida que a temperatura do gás aumenta.
- Em temperaturas extremamente baixas, o termo de volume finito das moléculas (b) da equação de van der Waals domina o comportamento do gás, resultando em Z sempre maior que 1.

c) A Temperatura de Boyle (T_B) é a temperatura específica em que o fator de compressibilidade (Z) de um gás real é igual a 1, em todas as pressões possíveis.

d) O aumento da temperatura do gás real aproxima seu comportamento do de um gás ideal, fazendo com que Z se aproxime de 1.

e) Acima da Temperatura Crítica (T_C), embora o gás não possa ser liquefeito apenas por compressão, ele mantém Z constante, igual a 1, independentemente da pressão aplicada.

6. Quanto à estrutura de proteínas, qual alternativa é **verdadeira**?

a) As estruturas secundárias são estabilizadas por vários tipos de interações fracas.

b) As ligações covalentes no esqueleto polipeptídico estabelecem restrições à estrutura.

c) A estabilidade da hélice α depende exclusivamente de ligações de hidrogênio entre átomos das cadeias laterais.

d) Proteínas globulares sofrem um processo chamado de envelhecimento proteico no curso da aquisição da estrutura tridimensional, devido ao colapso hidrofóbico, com $\Delta G > 0$.

e) Proteínas oligoméricas apresentam estruturas terciárias.

7. Um fármaco quiral é comercializado na sua forma racêmica (50% de cada um dos enantiômeros), porém somente um deles é responsável pela sua atuação terapêutica benéfica. Com base nas informações assinale a alternativa **correta**:

a) Por ser um fármaco quiral que contém 50% de cada enantiômero, só pode conter um único centro estereogênico em sua estrutura.

b) O excesso enantiomérico do fármaco quiral comercializado é de 50% para cada enantiômero.

c) O fármaco comercializado em sua forma de racemato, que tem efeitos colaterais ao paciente, deve ser especificado na bula do medicamento.

d) O fármaco pode ser comercializado na sua forma racêmica, porém é impossível saber qual enantiômero é responsável pela atuação terapêutica benéfica.

e) Nenhuma das alternativas é correta.

8. Em laboratório, foram purificadas quatro substâncias diferentes, cujas características são dadas a seguir:

I. Polissacarídeo de reserva encontrado em grande quantidade no fígado de vaca.

II. Polissacarídeo estrutural encontrado em grande quantidade na parede celular de células vegetais.

III. Dissacarídeo encontrado em abundância na cana de açúcar.

IV. Polissacarídeo abundante no meio extracelular.

As substâncias I, II, III e IV são, respectivamente:

a) glicogênio, pectina, maltose, peptideoglicanos

b) amido, celulose, frutose, peptideoglicanos

c) amido, pectina, maltose, proteoglicanos

d) glicogênio, celulose, frutose, peptideoglicanos

e) glicogênio, celulose, sacarose, proteoglicanos

9. Qual é o ponto de congelamento de uma solução aquosa contendo 10% em massa de metanol (CH_3OH) e 20% em massa de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)? Considere as massas molares para C: $12,01 \text{ g mol}^{-1}$, H: $1,01 \text{ g mol}^{-1}$, O: $16,00 \text{ g mol}^{-1}$ e para a água, $K_f = 1,86 \text{ }^\circ\text{C kg mol}^{-1}$.

a) $19,82 \text{ }^\circ\text{C}$

b) $21,72 \text{ }^\circ\text{C}$

c) $-19,82 \text{ }^\circ\text{C}$

d) $-21,72 \text{ }^\circ\text{C}$

e) $-16,20 \text{ }^\circ\text{C}$

10. Se $\Delta G = -118,7 \text{ J}$, quando $10,0 \text{ g}$ de H_2O líquida a $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ muda para um sólido, qual é a pressão de vapor do gelo a $-10 \text{ }^\circ\text{C}$, sabendo que a pressão de vapor da H_2O líquida a $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ é de $2,149 \text{ mmHg}$? Dados: $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

a) $2,00 \text{ mmHg}$

b) $1,52 \text{ mmHg}$

c) $1,41 \text{ mmHg}$

d) $2,21 \text{ mmHg}$

e) $1,95 \text{ mmHg}$

11. Em uma solução contendo o ácido fraco HA, o valor de K_a é $3,5 \times 10^{-6}$. Ao diluir a solução duas vezes, o grau de ionização α :

a) Diminui, pois a concentração de H^+ aumenta.

b) Permanece constante, pois K_a não depende da concentração.

c) Aumenta, pois a diluição desloca o equilíbrio para a ionização.

d) Torna-se zero, pois o ácido deixa de ionizar.

e) Diminui, pois o pH diminui com a diluição.

12. Sobre as membranas, todas as afirmativas são verdadeiras, exceto:

a) Bicamadas lipídicas são estruturas compostas principalmente de glicerofosfolipídeos e esfingolipídeos.

b) As proteínas integrais de membrana podem ou não estar envolvidas com o transporte de moléculas polares através da membrana.

c) quando aquecidas a 30°C bactérias sintetizam lipídeos de membrana mais provavelmente com ácidos graxos insaturados.

d) Os glicolipídeos são constituintes importantes de membranas celulares, juntamente com as glicoproteínas.

e) A bicamada lipídica que compõe a membrana plasmática da célula é assimétrica.

13. Considere os sistemas ácidos abaixo:

Ácido sulfúrico 100%: $H_0 \approx -12$.

“Magic acid” $\text{HSO}_3\text{F/SbF}_5$ ($\approx 1:1$): $H_0 \approx -23$.

Ácido fluoroantimônico HF/SbF_5 : H_0 até ~ -28 , dependendo da composição.

A função de acidez de Hammett (H_0) é usada para medir a força de ácidos muito fortes em meios concentrados e não aquosos.

Nesses meios, o pH deixa de ser uma boa medida.

Sobre superácidos de antimônio, acidez de Brønsted–Lowry em sólidos e solventes não aquosos, e a função H_0 , assinale a alternativa **correta**.

a) A definição de Brønsted–Lowry só vale em solução aquosa diluída; em superfícies sólidas e em superácidos como HF/SbF_5 só se pode falar em acidez de Lewis, não em doação de prótons.

b) Superácidos são definidos por terem $\text{pH} < 0$; como o pH da mistura HF/SbF_5 é impossível de medir, ela não pode ser classificada como superácido, apesar de seu H_0 muito negativo.

c) Como SbF_5 é um ácido de Lewis muito forte, ele já é por si só um superácido de Brønsted, dispensando qualquer componente prótico, por isso, sua acidez é melhor descrita por pH que por H_0 .

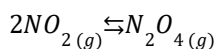
d) Em sólidos como os hidrogenofosfatos de Ti(IV) e Hf(IV) (tipo $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hf}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), os grupos $-\text{PO}_3\text{H}$ na estrutura não são ácidos de Brønsted.

e) Magic acid ($\text{HSO}_3\text{F/SbF}_5$) e o sistema HF/SbF_5 são exemplos de superácidos de Brønsted–Lewis, com H_0 mais negativo que o do H_2SO_4 100%. Ambos apresentam um componente de Brønsted que doa H^+ e um componente de Lewis (SbF_5) que estabiliza o ânion conjugado, aumentando enormemente a acidez.

14. A determinação de Fe em amostras de solo pode ser feita por método espectrofotométrico a partir da complexação de íons Fe^{3+} com SCN^- , formando um complexo vermelho intenso, utilizando-se da estratégia de derivatização química. A curva de calibração correspondente ao complexo apresenta equação $y = 1200,8x$. Considerando que o caminho óptico da célula utilizada é igual a 10 cm, o coeficiente de absorvidade molar do complexo em $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ em questão é:

- 120,08
- 1200,8
- 12,00
- 24,00
- 2400,2

15. Calcule a constante de equilíbrio (K_p) para a reação a 298 K:

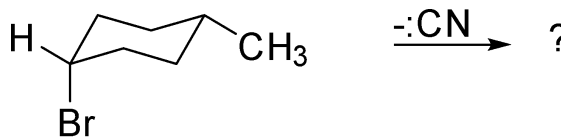


Considerando uma mistura inicial de 3 mols de NO_2 e 4 mols de N_2O_4 sob uma pressão total de 2 atm a 298 K, calcule a quantidade de mols de cada gás no equilíbrio. Os valores de K_p , $n(\text{NO}_2)$ e $n(\text{N}_2\text{O}_4)$ são, respectivamente:

Dados: $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $\Delta G_f^\theta(\text{NO}_2) = 51,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta G_f^\theta(\text{N}_2\text{O}_4) = 97,9 \text{ kJ mol}^{-1}$

- $K_p = 5,67$, $n(\text{NO}_2) = 1,49 \text{ mol}$ e $n(\text{N}_2\text{O}_4) = 3,76 \text{ mol}$
- $K_p = 6,67$, $n(\text{NO}_2) = 1,49 \text{ mol}$ e $n(\text{N}_2\text{O}_4) = 4,76 \text{ mol}$
- $K_p = 6,67$, $n(\text{NO}_2) = 2,49 \text{ mol}$ e $n(\text{N}_2\text{O}_4) = 2,76 \text{ mol}$
- $K_p = 4,67$, $n(\text{NO}_2) = 2,49 \text{ mol}$ e $n(\text{N}_2\text{O}_4) = 4,76 \text{ mol}$
- $K_p = 6,67$, $n(\text{NO}_2) = 3,49 \text{ mol}$ e $n(\text{N}_2\text{O}_4) = 4,76 \text{ mol}$

16. Qual o produto da reação do íon cianeto com substrato abaixo?



1-bromo-4-metilciclo-hexano

- cis*-1-bromo-4-metilciclo-hexano (1-axial-4-equatorial)
- cis*-1-ciano-4-metilciclo-hexano (1-axial-4-equatorial)
- trans*-1-ciano-4-metilciclo-hexano (1-equatorial-4-equatorial)
- trans*-1-ciano-4-metilciclo-hexano (1-axial-4-equatorial)
- trans*-1-ciano-4-metilciclo-hexano (1-equatorial-4-axial)

17. Sobre os lipídios, é **incorreto** afirmar que:

- O colesterol participa da composição química das membranas das células animais e é precursor de hormônios.
- O colesterol é encontrado em alimentos de origem tanto animal como vegetal, como por exemplo, manteigas, margarinas, óleos de soja, milho, etc.
- Nas células vegetais predominam os lipídeos de cadeia insaturada, pois estes lipídeos apresentam menor T_f em relação aos saturados, uma vantagem para os vegetais.
- O que difere os óleos de gorduras é a presença de insaturações na cadeia de hidrocarbonetos, levando a estruturas estereoquimicamente distintas.

e) Os triacilgliceróis são lipídeos predominantemente apolares, devido à esterificação tripla do glicerol.

18. Uma certa reação de segunda ordem do tipo $2A \rightarrow \text{produtos}$, tem uma constante de velocidade de $12 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Se a reação for iniciada com 0,40 mol de A em um frasco de 5,0 L, quanto restará no frasco após 2,0 h de reação?

- $3,4 \times 10^{-4} \text{ mol}$
- $6,9 \times 10^{-4} \text{ mol}$
- $6,9 \times 10^{-3} \text{ mol}$
- $3,4 \times 10^{-2} \text{ mol}$
- $3,4 \times 10^{-3} \text{ mol}$

19. Uma amostra de soro fisiológico foi preparada pipetando-se 5,00 mL da amostra e diluindo para 100,00 mL. Uma alíquota de 25,00 mL dessa solução foi titulada com AgNO_3 0,01000 M, consumindo 19,25 mL.

Calcule a concentração de Cl^- na amostra original.

- a) 0,0308 mol L^{-1}
- b) 0,154 mol L^{-1}
- c) 0,770 mol L^{-1}
- d) 0,00308 mol L^{-1}
- e) 0,0154 mol L^{-1}

20. Para uma reação de primeira ordem do tipo $A \rightarrow B + C$, a concentração inicial de A foi de 0,35 mol L^{-1} . Após 30 segundos, a concentração de A medida foi de 0,31 mol L^{-1} . A constante de velocidade e o tempo de meia-vida para a reação são, respectivamente:

- a) $k_t = 4,05 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e $t_{1/2} = 1,71 \times 10^2 \text{ s}$
- b) $k_t = 4,65 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e $t_{1/2} = 1,51 \times 10^2 \text{ s}$
- c) $k_t = 3,05 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ e $t_{1/2} = 1,71 \times 10^{-2} \text{ s}$
- d) $k_t = 4,05 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e $t_{1/2} = 1,51 \times 10^2 \text{ s}$
- e) $k_t = 4,05 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ e $t_{1/2} = 1,71 \times 10^3 \text{ s}$

21. Quanto aos ácidos nucleicos, é possível afirmar que:

- a) As duas cadeias de polinucleotídeos helicoidais são paralelas, o que significa dizer que suas ligações 5' e 3' fosfodiéster seguem a mesma direção.
- b) As forças envolvidas na ligação entre as duas cadeias da dupla hélice do DNA são estabelecidas entre os grupos fosfato e são forças de van der Waals.
- c) As bases são a parte hidrofóbica da dupla hélice de DNA e por isso, localiza-se na região interna, enquanto o grupo fosfato e a pentose são grupos hidrofílicos que ficam na periferia.
- d) O RNAr pode se apresentar enovelado em dupla fita como o DNA.
- e) A combinação de uma base com uma pentose constitui o nucleotídeo.

22. O óxido nítrico (NO) é um radical importante em bioinorgânica, com ação bactericida e interação com hemoproteínas.

Sobre sua estrutura eletrônica, propriedades magnéticas, ligação a mioglobina/hemoglobina e detecção por FTIR/Raman no ar, assinale a alternativa **correta**:

- a) NO tem 10 elétrons de valência com $S=3/2$, todos emparelhados, é diamagnético e não se liga ao ferro heme da mioglobina/hemoglobina.
- b) NO tem 11 elétrons de valência, com um elétron desemparelhado em orbital π^* anti-ligante (portanto, é um radical paramagnético), e o estiramento N–O é permitido em FTIR e em Raman, permitindo a detecção de NO no ar por ambas as técnicas.
- c) Por ser uma molécula diatômica homonuclear, o estiramento N–O é inativo em FTIR, e o NO só pode ser detectado no ar por espectroscopia eletrônica (UV-Vis), não vibracionais.
- d) A regra de seleção para Raman exige centro de inversão; como NO não o possui, o modo N–O é

proibido em Raman e só pode ser observado em FTIR.

e) O caráter bactericida de NO está ligado ao fato de ser diamagnético e de suas vibrações N–O serem inativas tanto em FTIR quanto em Raman.

23. Na titulação de Mg^{2+} com EDTA, usando indicador NET (negro de eriocromo T), o pH é mantido em 10. O motivo correto é:

- a) Em pH menor, o EDTA precipita com Mg^{2+} .
- b) Em pH menor, o EDTA protonado possui menor constante condicional de formação com Mg^{2+} .
- c) Em pH maior, o NET forma complexo mais estável que Mg-EDTA .
- d) O pH afeta apenas a cor do indicador.
- e) O pH controla somente a força iônica, não a especiação do EDTA.

24. Sobre cinética enzimática assinale a alternativa **incorreta**:

- a) A velocidade de reações catalisadas por enzimas é proporcional à concentração de substrato até que se alcança um platô onde se observa a velocidade máxima.
- b) Na chamada velocidade máxima observa-se uma cinética de ordem Zero.
- c) As enzimas chamadas alostéricas apresentam uma curva de velocidade (V) versus concentração de substrato ([S]), com perfil de uma sigmoide, devido ao processo de cooperatividade.
- d) A cinética enzimática parte do pressuposto que a reação se encontra no estado estacionário onde as concentrações do substrato e da enzima são iguais e constantes, formando o complexo ES.
- e) As enzimas chamadas de "Michaelianas" apresentam curvas de V versus [S] com perfil de uma hipérbole retangular.

25. Os seguintes dados foram obtidos para um composto a 520 nm, usando cubeta de 1,00 cm de caminho ótico:

Concentração (mol L^{-1})	Absorbância
$2,00 \times 10^{-5}$	0,214
$4,00 \times 10^{-5}$	0,430
$6,00 \times 10^{-5}$	0,642
$8,00 \times 10^{-5}$	0,860

Determine o coeficiente de absorvidade molar (ϵ).

- a) $1,0 \times 10^3$
- b) $5,0 \times 10^3$
- c) $1,0 \times 10^4$
- d) $5,0 \times 10^4$
- e) $1,0 \times 10^5$

26. Sobre a reação de esterificação de Fischer é **incorreto** afirmar:

- a) É uma reação irreversível.
- b) É uma reação catalisada em meio ácido.
- c) A reação de esterificação de Fischer ocorre via substituição nucleofílica no carbono acílio.
- d) É uma reação utilizada na indústria para a síntese de ésteres e aromas.
- e) A reação ocorre entre um ácido carboxílico e um álcool em meio ácido e sob refluxo.

27. O cátion metilmercúrio CH_3Hg^+ é um ácido mole de Lewis.

Considere as bases R-S^- , R-Se^- e R-Te^- (derivadas de R-SH , R-SeH e R-TeH).

Use a Teoria HSAB, a relação dureza-gap HOMO-LUMO e o aumento do raio de $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$.

Assinale a alternativa correta sobre afinidade (ΔH de ligação Hg-E , onde $\text{E}=\text{S, Se, Te}$) e bioacumulação em proteínas do cabelo.

a) Descendo $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$, a dureza das bases aumenta e elas ficam **mais duras**, por isso CH_3Hg^+ prefere ligantes oxigenados da queratina, e não grupos tiol (R-SH) do cabelo.

b) Na série $\text{R-SH} \rightarrow \text{R-SeH} \rightarrow \text{R-TeH}$, o raio e a polarizabilidade de $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$ **umentam**, o gap HOMO-LUMO diminui e as bases R-E^- ficam **mais moles**. Sendo CH_3Hg^+ um ácido **mole**, a ligação Hg-E fica mais forte (ΔH de ligação mais negativa) com bases moles, e a alta afinidade por tiolatos de cisteína na queratina ajuda a explicar a bioacumulação de metilmercúrio no cabelo.

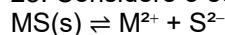
c) Como CH_3Hg^+ é um ácido mole, ele evita bases moles; por isso, sua afinidade por R-S^- , R-Se^- e

R-Te^- é baixa e a bioacumulação em cabelo é pequena.

d) A dureza das bases R-E^- não depende nem do raio do calcogênio nem do gap HOMO-LUMO; assim, a Teoria HSAB não ajuda a explicar a afinidade de CH_3Hg^+ por grupos tiol no cabelo.

e) A afinidade de CH_3Hg^+ por ligantes tiolados não se relaciona com dureza química; ela depende apenas da solubilidade do metilmercúrio em lipídios do couro cabeludo.

28. Considere o equilíbrio:



com $K_{ps} = 1,00 \times 10^{-18}$. Calcule a solubilidade:

(i) em água pura

(ii) em solução contendo $[\text{S}^{2-}] = 0,10 \text{ M}$

a) (i) $1,0 \times 10^{-9} \text{ M}$; (ii) $1,0 \times 10^{-17} \text{ M}$

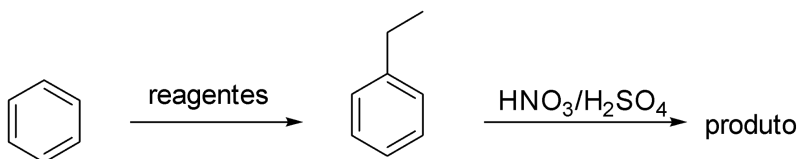
b) (i) $1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$; (ii) $1,0 \times 10^{-8} \text{ M}$

c) (i) $1,0 \times 10^{-12} \text{ M}$; (ii) $1,0 \times 10^{-10} \text{ M}$

d) (i) $1,0 \times 10^{-9} \text{ M}$; (ii) $1,0 \times 10^{-11} \text{ M}$

e) (i) $1,0 \times 10^{-18} \text{ M}$; (ii) $1,0 \times 10^{-16} \text{ M}$

29. Quais reagentes e o produto formados na reação abaixo?



a) reagentes: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ e OH^- ; produto: 1-etil-4-nitrobenzeno

b) reagentes: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ e OH^- ; produto: 1-nitro-4-etilbenzeno

c) reagentes: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ e AlCl_3 ; produto: 1-nitro-4-etilbenzeno

d) reagentes: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ e AlCl_3 ; produto: 1-etil-4-nitrobenzeno

e) reagentes: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ e AlCl_3 ; produto: 1-etil-2-nitrobenzeno

30. O fluoreto de cálcio (CaF_2) e o sulfeto de zinco (ZnS) são sólidos iônicos.

O ZnS existe em dois polimorfos: $\alpha\text{-ZnS}$ (blenda de zinco, cúbica) e $\beta\text{-ZnS}$ (wurtzita, hexagonal).

Para ambos, Zn^{2+} e S^{2-} ocupam sítios tetraédricos, mas a constante de Madelung (M) da wurtzita é ligeiramente maior que a da blenda.

Sobre energia de retículo, dureza, ponto de fusão, solubilidade em água, constante dielétrica do solvente e M , assinale a alternativa **correta**.

a) A Constante de Madelung depende da simetria do sistema cristalino. Para o mesmo par de íons, um M ligeiramente maior (como no caso do $\beta\text{-ZnS}$, 1,64132) torna a energia de retículo mais negativa (mais estável termodinamicamente).

b) A constante de Madelung depende apenas da carga dos íons, portanto, $\alpha\text{-ZnS}$ e $\beta\text{-ZnS}$ têm o mesmo M e mesma energia de retículo, e eventuais diferenças de dureza não podem estar ligadas à estrutura cristalina.

c) A solubilidade de um sólido iônico em um solvente é determinada exclusivamente pela energia de retículo; se dois sais têm energias de retículo semelhantes, possuem igual solubilidade,

independentemente da constante dielétrica do solvente.

d) Líquidos iônicos à baixa temperatura podem ser formados a partir de cristais iônicos com energia de retículo cristalino em módulo elevado.

e) O CaF_2 possui alta solubilidade em etanol, pois ele tem em módulo alta energia de retículo.

31. O espectro do hidrogênio apresenta uma linha na região do visível em $4101,7 \text{ \AA}$. Sabendo que a série de transição do hidrogênio que cai no visível é a Série de Balmer, use a equação de Ritz-Rydberg e determine o n da órbita a partir da qual a transição do elétron produz essa linha.

$$\text{Dados: } \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ e } R_H = 1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

a) $n = 5$

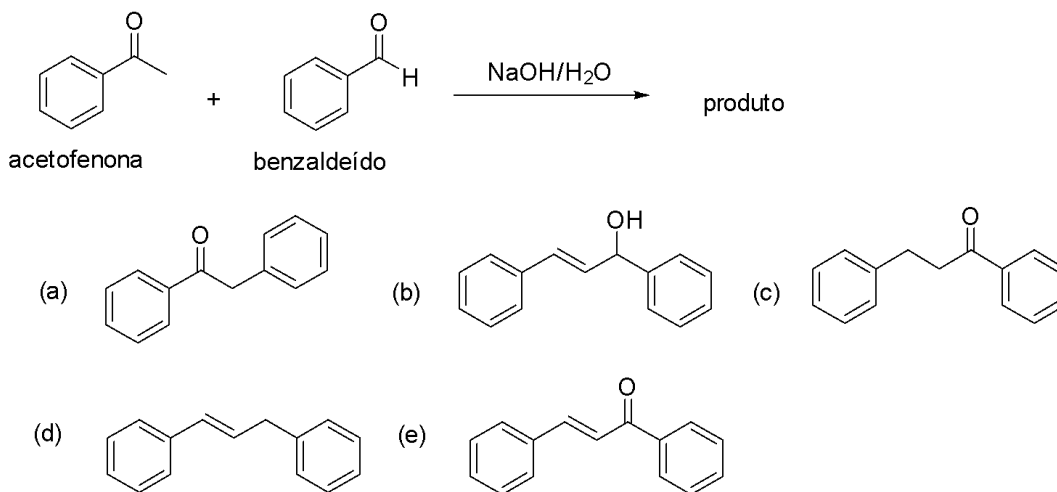
b) $n = 6$

c) $n = 7$

d) $n = 4$

e) $n = 3$

32. Qual o produto de condensação da reação aldólica entre o benzaldeído e a acetofenona em meio de hidróxido de sódio e água?



33. Dois compostos foram analisados em coluna C18:

– Composto A: altamente polar

– Composto B: moderadamente apolar

A fase móvel contém alta porcentagem de água.

Qual deles terá maior tempo de retenção?

- Composto A, pois os polares interagem mais com a fase estacionária apolar.
- Composto A, pois os compostos polares são menos solvatados em água.
- Composto B, pois os compostos apolares eluem mais rapidamente.
- Ambos terão tempos de retenção semelhantes.
- Composto B, pela maior afinidade por uma fase estacionária apolar.

34. Em relação à mistura de compostos abaixo, assinale a alternativa **correta**:



- Realiza-se uma extração com acetato de etila e água e separa-se somente o naftaleno porque não contém grupo polar.
- O ácido benzoico é um ácido fraco (pKa 4,2): utiliza-se uma solução aquosa de hidróxido de sódio, separando-o do naftaleno e da anilina.
- Todos os compostos são aromáticos e não podem ser separados por extração com solventes, neste caso, somente por destilação fracionada é possível separar os três componentes da mistura.
- A anilina por ser uma base fraca (pKa 4,6 do ácido conjugado) reage com solução aquosa diluída de HCl, formando um precipitado insolúvel, permitindo separar por filtração.
- A anilina reage diretamente com o ácido benzoico formando o ânion carboxilato e o íon anilínio em solução aquosa, separando estes dois compostos polares do naftaleno.

35. Acerca das proteínas, todas as afirmativas estão corretas, com exceção de:

- O motivo grampo beta, que consiste em uma folha beta antiparalela, é uma estrutura comum, formada por segmentos sucessivos de uma cadeia polipeptídica, que se conecta por voltas reversas relativamente firmes.
- A estrutura primária refere-se à sequência de resíduos de aminoácidos de uma cadeia polipeptídica.
- As ligações de hidrogênio consistem nas ligações entre grupos funcionais polares presentes exclusivamente nas cadeias laterais de certos resíduos de aminoácidos de um polipeptídeo.
- As proteínas conjugadas são denominadas de holoproteínas quando ligadas ao seu grupo prostético.
- Um heterotetrâmero é a associação de quatro diferentes subunidades polipeptídicas de uma proteína oligomérica.

36. Considere o grupo de gases nobres (He → Ne → Ar → Kr → Xe) e moléculas diatômicas apolares (N₂, O₂, etc.). Qual alternativa descreve corretamente a relação entre raio atômico, polarizabilidade, ponto de ebulição e solubilidade em líquidos apolares bem polarizáveis?

- Quando o raio atômico aumenta, a polarizabilidade diminui, as forças de dispersão ficam mais fracas e o ponto de ebulição cai.
- Os pontos de ebulição dos gases nobres dependem só da massa molar; a polarizabilidade não tem papel importante.
- Como são apolares, gases nobres e diatômicos interagem só por repulsão eletrônica, então o raio atômico não afeta o ponto de ebulição.
- Quando o raio atômico aumenta, a nuvem eletrônica fica mais polarizável, as forças de dispersão de London ficam mais fortes, o ponto de ebulição sobe, e moléculas diatômicas mais polarizáveis se dissolvem melhor em líquidos apolares também bem polarizáveis.
- Em gases nobres, a polarizabilidade é praticamente constante ao longo do grupo, por isso o ponto de ebulição é quase o mesmo para todos.

37. Um eletrodo íon-seletivo para fluoreto responde diretamente:

- a) à força iônica
- b) à concentração total de flúor, incluindo o ligado
- c) apenas ao pH
- d) à atividade do íon F^- livre
- e) à massa total de fluoreto adicionada

38. A calmodulina liga Ca^{2+} principalmente por oxigênios de carboxilatos (Asp, Glu) e por oxigênios carbonílicos da ligação peptídica.

Para coordenação 6, os raios iônicos são aproximadamente: $Ca^{2+} \approx 1,00 \text{ \AA}$ e $Pb^{2+} \approx 1,19 \text{ \AA}$.

Sabe-se que Pb^{2+} pode competir com Ca^{2+} .

Com base em HSAB, raio iônico e espectroscopia eletrônica (UV-vis) de compostos de coordenação e bioinorgânicos, assinale a alternativa **correta**.

a) Ca^{2+} é um ácido duro, ligando-se bem aos grupos oxigenados de Asp (aspartato)/Glu (glutamato). Pb^{2+} é mais mole/polarizável, mas tem a mesma carga (+2) e raio só um pouco maior, o que permite que

substitua Ca^{2+} em sítios com doadores oxigenados como carboxilatos na calmodulina.

b) Ca^{2+} e Pb^{2+} têm raios mais que duas vezes diferentes e durezas opostas (Ca^{2+} mole, Pb^{2+} duro); por isso Pb^{2+} quase nunca substitui Ca^{2+} , e apresenta bandas de absorção de campo ligante no espectro UV-Vis.

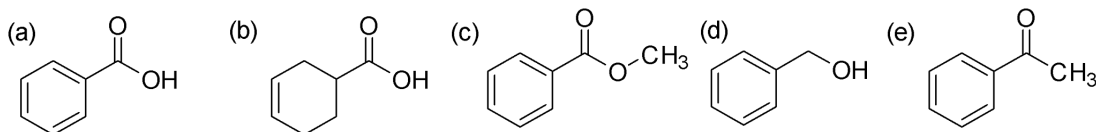
c) A substituição de Ca^{2+} por Pb^{2+} em calmodulina ocorre apenas porque ambos têm carga 2+. As diferenças de raio iônico, dureza química e constantes de complexação são irrelevantes.

d) A calmodulina com Pb^{2+} apresenta bandas de transferência de carga metal-ligante, enquanto a calmodulina de Ca^{2+} apresenta banda de transição d-d.

e) A calmodulina usa exclusivamente enxofres de cisteína (bases moles) para ligar Ca^{2+} ; como Pb^{2+} é um ácido duro, não consegue competir por esses sítios, o que impede bioacumulação em proteínas.

39. Um composto orgânico apresentou no espectro de infravermelho bandas de absorção com estiramentos de C=C em $\sim 1600\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$, C-H em $\sim 3050 \text{ cm}^{-1}$, de carbonila em 1725 cm^{-1} , dentre outras bandas. No espectro de ultravioleta apresentou banda de absorção máxima em $\lambda_{\text{max}} 290 \text{ cm}^{-1}$ (metanol). Este composto quando submetido à reação de redução com boro-hidreto de sódio não forneceu nenhum produto, porém sofreu reação de hidrólise em meio ácido.

A partir destas informações, trata-se do seguinte composto:



40. Qual é o trabalho máximo, em Joules (J), que pode ser obtido quando 2,00 mols de um gás ideal, inicialmente na condição de temperatura e pressão padrão (CTP), são expandidos isotermicamente para um volume de 100 litros? A recomendação da IUPAC é a utilização de 1 bar para a pressão na condição CTP, portanto, considere os seguintes valores de R , $0,08314 \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

- a) - 3585 J
- b) + 3585 J
- c) - 3855 J
- d) + 3855 J
- e) - 3900 J

41. Em um determinado procedimento foram utilizadas três titulações do mesmo sistema que consumiram os seguintes volumes de titulante:

24,12 mL; 24,25 mL; 24,31 mL

Calcule o desvio padrão relativo (RSD %).

- a) 0,05 %
- b) 0,12 %
- c) 0,25 %
- d) 0,41 %
- e) 1,10 %

42. Considere dois complexos de $Co(III)$ com o mesmo ligante L.

A = $[CoL_6]^{3+}$, octaédrico (Oh), estado fundamental $\approx {}^1A_1g$, transição principal ${}^1A_1g \rightarrow {}^1T_1g$.

B = $[CoL_4]^{3+}$, tetraédrico (Td), estado fundamental $\approx {}^1A_1$, transição principal ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$.

Ambas as transições são spin-permitidas.

Ao passar de A para B, o que acontece em geral com a cor (matiz) e a intensidade da banda d-d principal?

a) A banda d-d absorve em λ menor (energia maior), mas a intensidade aumenta, pois o desdobramento de campo ligante é sempre maior em complexos tetraédricos que em octaédricos.

b) A banda d-d absorve em λ maior, mas fica **menos intensa**, porque a ausência de centro de inversão em B torna a transição mais proibida.

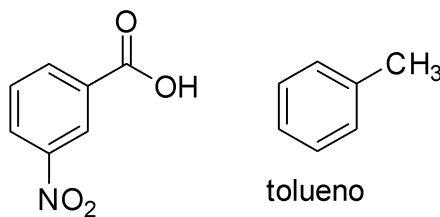
c) A banda d-d absorve em λ **maior** (energia menor) e fica **mais intensa**, pois em A a transição ${}^1A_1g \rightarrow {}^1T_1g$ é permitida por spin mas proibida por **Laporte** ($g \rightarrow g$), enquanto em B a transição ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ ocorre sem proibição

pois o composto com simetria T_d não possui centro de inversão. Assim, a cor observada muda de **matiz** (a cor complementar muda) e tende a ficar **mais intensa/saturada** no complexo tetraédrico.

d) O comprimento de onda e a intensidade permanecem praticamente **iguais**, logo a cor (matiz e intensidade) não muda na passagem de A para B.

e) A simetria (O_h ou T_d) não influencia nem energia nem intensidade das transições d-d; qualquer mudança de cor depende apenas da concentração da solução.

43. Assinale a alternativa correta de como se deve sintetizar o ácido 3-nitrobenzoico a partir do tolueno.



ácido 3-nitrobenzoico

a) Realiza-se primeiro a reação de nitração do tolueno ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) e, em seguida, a oxidação do grupo metila com permanganato de potássio em meio alcalino ($\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$).

b) Realiza-se a reação de oxidação do tolueno com permanganato de potássio em meio alcalino ($\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$) e, em seguida, realiza nitração ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) do ácido benzoico.

c) A reação de nitração do tolueno é realizada em temperaturas baixas, porque o grupo metila é um forte desativador do anel aromático.

d) Essas reações são nomeadas de substituição nucleofílica aromática.

e) Se primeiro realizar a nitração do tolueno é impossível promover a oxidação do grupo metila, pois o grupo nitro é desativante do anel.

44. Uma célula a combustível de gás hidrogênio foi testada em laboratório. O teste foi realizado à temperatura de 298 K e utilizou um cilindro de hidrogênio de 20,0 L, com pressão inicial de 18,0 atm. Ao término do teste, a energia liberada foi de $3,28 \times 10^3 \text{ kJ}$. Assumindo o comportamento do hidrogênio como um gás ideal, o número de mols de gás consumidos e a pressão final no cilindro são, respectivamente:

Dados: $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e $8,206 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $\Delta H_c^\theta (\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$

a) 11,62 mol e 5,8 atm

b) 12,60 mol e 3,8 atm

c) 11,62 mol e 3,8 atm

d) 12,60 mol e 5,8 atm

e) 11,22 mol e 4,8 atm

45. A catenação é a capacidade de formar cadeias X-X (X = calcogênio).

Considere as substâncias simples do grupo 16: O_2 , O_3 , S_8 , $\text{Se}(s)$, $\text{Te}(s)$, $\text{Po}(s)$.

Isótopos estáveis de enxofre:

^{32}S : 94,9% ($I = 0$)

^{33}S : 0,76% ($I = 3/2$)

^{34}S : 4,3% ($I = 0$)

^{36}S : 0,02% ($I = 0$)

Sobre catenação, RMN de S e diagramas de orbitais moleculares (OM), assinale a alternativa **correta**.

a) O enxofre apresenta forte catenação (p.ex.: S_8 e os polissulfetos). Se e Te ainda formam cadeias, mas em menor extensão enquanto o polônio praticamente não cateniza. Como os diagramas de OM dependem da composição do número de átomos e de geometria/simetria das moléculas o O_2 e o O_3 não podem ter o mesmo diagrama de orbitais moleculares.

b) A catenação aumenta paulatinamente de O até Po, e todas as formas O_2 , O_3 e S_8 podem ser descritas pelo mesmo diagrama de OM, pois só o tipo de átomo (O ou S) importa, não o número de átomos nem a geometria.

c) O oxigênio é o elemento que mais cateniza (principalmente como O_3), enquanto S, Se e Te praticamente não formam cadeias; todos os isótopos estáveis de S têm $I \neq 0$, logo a RMN de enxofre é simples e sensível para qualquer amostra.

d) A catenação é idêntica para todos os calcogênios, e como todos os isótopos estáveis de S têm $I = 0$, é impossível fazer RMN de compostos de enxofre; por outro lado, O_2 , O_3 e S_8 compartilham o mesmo diagrama de OM, já que são substâncias simples.

e) O polônio é o calcogênio com maior catenação; a RMN de enxofre é dominada pelo ^{32}S ($I = 1/2$), e moléculas com número diferente de átomos (O_2 vs O_3 vs S_8) sempre terão o mesmo conjunto de orbitais moleculares, porque a simetria não afeta o diagrama de OM.