

## OQDFE Fase II

\* Este formulário registrará seu nome. Preencha-o.

1

Um estudante notou que, ao se adicionar 2,0g de ácido benzóico puro em 25,0g de benzeno puro (constante crioscópica 4,9 K.kg/mol), o benzeno apresentou um abaixamento crioscópico de 1,62K. A massa molar determinada para o ácido benzóico, nesta investigação crioscópica, foi de 241,98 g/mol. A massa molar conhecida para o ácido benzóico é de 122 g/mol aproximadamente.

- I – A massa determinada está com erro de 2,79%.
- II – O ácido benzóico forma dímeros na solução, através de interações dispersivas, e interagem via ligações de hidrogênio com a vizinhança molecular externa aos dímeros formados.
- III – O ácido benzóico forma dímeros na solução, através de ligações de hidrogênio, em função da solvatação por moléculas de benzeno, tendo como consequência a diminuição aparente da massa molecular observada através do experimento proposto.
- IV – Todas as forças intermoleculares presentes na solução são fracas.
- V – A solução formada é altamente volátil em comparação com o solvente puro.

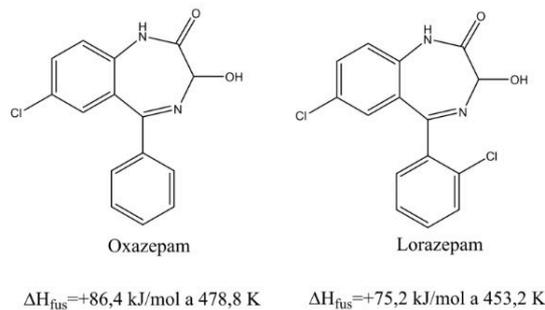
A sequência correta, de cima para baixo, é:  
(1 Ponto)

- V – V – F – F – F
- F – F – F – V – V
- F – V – F – V – F
- F – F – F – F – F
- V – V – V – V – V

O oxazepam é um 3-hidroxi-benzodiazepínico de ação intermediária usado no tratamento de abstinência de álcool e transtornos de ansiedade. Oxazepam, como o 3-hidroxi-benzodiazepínico relacionado lorazepam, é considerado menos suscetível à variabilidade farmacocinética com base em fatores específicos do paciente (idade e hepatopatias, por exemplo). Esta característica é vantajosa em comparação com outros benzodiazepínicos e provavelmente se deve em parte ao metabolismo relativamente simples do oxazepam.

- I – Ambos os fármacos apresentam um átomo de carbono assimétrico em suas respectivas estruturas moleculares.
- II – A entropia de mudança de fase para o oxazepam é, aproximadamente,  $-180,5 \text{ J/mol.K}$ .
- III – A entropia de mudança de fase para o lorazepam é, aproximadamente,  $+166,0 \text{ J/mol.K}$ .
- IV – Oxazepam e lorazepam apresentam grupos funcionais do tipo imina e amina e cetona.
- V – Ambas os fármacos são heterociclos.

A sequência correta, de cima para baixo, é: (1 Ponto)



C. M. Wassvik et al., *J. Med. Chem.*, **2008**, 51, 10, 3035-3039

- V – V – V – V – V
- F – V – F – V – F
- V – F – V – F – V
- V – F – F – V – V
- F – F – F – F – F

As configurações eletrônicas esperada e observada para átomo de cromo, neutro e no estado fundamental, estão destacadas na imagem anexada.

- I – A configuração observada para o cromo confere maior estabilidade eletrônica.
- II – A configuração observada para o cromo fere a Regra de Hund.
- III – A configuração observada para o cromo apresenta a maior multiplicidade de spin, quando comparada com a configuração esperada.
- IV – A configuração esperada para o cromo apresenta maior probabilidade de troca de posição dos elétrons nos subníveis destacados.
- V – Ambas as configurações restringem o cromo a assumir apenas estado de oxidação +1.

A sequência correta, de cima para baixo, é:  
(1 Ponto)

Configuração esperada  $[\text{Ar}] 3d^4 4s^2$

Configuração observada  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$

- V – F – V – F – F
- F – V – F – V – V
- V – F – V – F – V
- F – V – V – F – F
- V – V – V – F – F

4

Ainda tratando do rearranjo do hidroximetileno a formaldeído, Schreiner e colaboradores (P. Schreiner et al., Nature, Vol 453, 906-911, 2008, DOI: 10.1038/nature07010), perceberam que a energia de ativação para o rearranjo, a 11 K, foi de +29,7 kcal/mol e que a energia associada ao rearranjo era -217,15 kJ/mol. Experimentalmente, o tempo de meia-vida para este rearranjo foi de 2 horas, onde foi considerado unimolecular e de primeira ordem.

- I – A constante de velocidade para esta reação foi de, aproximadamente, 96270 mHz.
- II – A constante de velocidade para esta reação foi de, aproximadamente, 96270 nHz.
- III – A unimolecularidade do rearranjo está associada ao fato de que apenas uma molécula hidroximetileno participa do estabelecimento do estado de transição.
- IV – Se uma amostra de hidroximetileno, com concentração 1,0 mol/L for utilizada no experimento, perceberemos que, transcorrida 1 hora de reação, observaremos que a concentração do hidroximetileno restante será de, aproximadamente, 0,71 mol/L.
- V – A constante de velocidade no sentido inverso ao rearranjo, do hidroximetileno a formaldeído, é desprezível.

A sequência correta, de cima para baixo, é:  
(1 Ponto)

- V – V – V – V – F
- V – V – V – F – V
- V – V – F – V – V
- V – F – V – V – V
- F – V – V – V – V

5

O diclorobenzeno apresenta fórmula molecular do tipo  $C_6H_4Cl_2$ . São três os seus isômeros de posição, cujos momentos de dipolo são 0,00D, 1,72D e 2,50D.

- I – Dentre todas as espécies, a que apresenta o maior momento de dipolo é o *p*-diclorobenzeno.
- II – A espécie não polar é o *p*-diclorobenzeno.
- III – O ângulo de separação dos ligantes no *o*-diclorobenzeno é de 30°.
- IV – Os orbitais, que participam das ligações químicas, centrados no átomo de carbono apresentam hibridização do tipo  $sp^2d$ .
- V – Em função da possibilidade de deslocalização eletrônica cíclica, todos estes isômeros são aromáticos.

A sequência correta, de cima para baixo, é:  
(1 Ponto)

- F – V – V – F – V
- F – V – F – F – V
- F – F – V – F – V
- F – F – F – F – F
- F – V – V – F – F

6

Considere os sistemas moleculares genéricos  $AH_2$  ( $2;1;-1;-1/2$ ) e  $AF_3$  ( $2;1;-1;+1/2$ ), com seus respectivos conjuntos de números quânticos (na ordem  $n, l, m$  e spin, considerando  $A$  neutro e no estado fundamental) associados ao último elétron distribuído, no último subnível, atribuído ao nível energético mais externo de  $A$ .

- I – A molécula de  $AH_2$  é linear.
- II – A molécula  $AH_2$  é a molécula  $H_2O$ , cujos orbitais híbridos envolvidos nas ligações são do tipo  $sp^2$ .
- III – A molécula  $AF_3$  é o ácido de Lewis  $BF_3$ .
- IV – Moléculas como  $AH_2$  são capazes de estabelecer interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio. V – Moléculas como  $AF_3$  são capazes de formar adutos com éteres.

A sequência correta, de cima para baixo, é: (1 Ponto)

- F – F – F – F – F
- F – F – F – V – V
- F – F – V – V – V
- F – V – V – V – V
- V – V – V – V – V

7

A polícia deu uma “batida” na Asa Norte e capturou Pablo e João de Santo Cristo; este último em flagrante por posse de entorpecente natural (1 cigarro), além de portar 150 kg de um pó branco prensado, de natureza desconhecida, escondidos na mala do carro. Uma amostra de 1,00g deste pó passou por análise elementar em presença de excesso de oxigênio. O resíduo desta combustão foi passado por dois traps, o primeiro com 200 g de  $CaCl_2$  (para reter água) e o segundo com 100 mL de uma solução 1,0 mol/L de  $NaOH$ . Após este experimento, o cloreto de cálcio teve novamente sua massa medida e verificou-se um aumento de massa de 0,63 g. À solução de  $NaOH$  resultante foram adicionados 50mL de uma solução de  $BaCl_2$ . Houve formação de um precipitado branco que foi filtrado, seco e pesado. Foram obtidos 6,56g de  $BaCO_3$  ( $MM=197,34$  g/mol). Os testes para nitrogênio apresentaram resultados negativos. O peso molecular foi determinado como 180 u.m.a. Dados: C: 12,01 g/mol; H: 1,01 g/mol; O: 16,00 g/mol.

- I – A amostra é constituída 53% de carbono.
- II – A fórmula mínima apresenta proporção C:H:O:N equivalente a 1:2:1:1.
- III – A espécie química é constituída de moléculas cujas proporções C:H:O são 6:12:6.
- IV – A combustão na presença de excesso de oxigênio permite uma queima incompleta da matéria orgânica analisada.
- V – A massa molar da fórmula mínima é de 110 g/mol.

A sequência correta, de cima para baixo, é:  
(1 Ponto)

- V – F – F – F – F
- F – V – F – F – F
- F – F – V – F – F
- F – F – F – V – F
- F – F – F – F – F

8

Em um estudo crioscópico da água (constante crioscópica  $1,86 \text{ K.kg/mol}$ ), notou-se que a adição de HF até formar uma solução  $0,1 \text{ molal}$  provocou uma redução crioscópica de  $0,201 \text{ K}$ . Diante disto, podemos afirmar que: (1 Ponto)

- a espécie HF está 13,07% dissociada.
- a espécie HF está 12,74% dissociada.
- a espécie HF está 11,02% dissociada.
- a espécie HF está 9,63% dissociada.
- a espécie HF está 8,06% dissociada.

9

**1-** Não é exagero dizer que os pensamentos são frutos de uma verdadeira tempestade elétrica em nosso cérebro. No entanto, é uma tempestade sob controle. A resposta elétrica nos neurônios depende da concentração de certos íons. Em um neurônio, a concentração de cátions de potássio é cerca de 20 vezes a concentração deste mesmo íon no meio extracelular. Dado:  $(RT/F)=0,0257 \text{ V}$ .

- I – A ddp associada ao gradiente de concentração é de  $+0,08 \text{ V}$ .
- II – Este processo não é espontâneo.
- III – Esse fluxo de íons é insuficiente para se ter resposta elétrica.
- IV – Se a concentração intracelular fosse 30 vezes a extracelular, a ddp seria de  $-0,09 \text{ V}$ .
- V – Se as concentrações se igualarem, não será observada resposta elétrica.

A sequência correta, de cima para baixo, é: (1 Ponto)

- V – V – F – V – V
- V – F – F – F – V
- F – F – F – F – F
- V – F – V – F – V
- F – F – V – F – F

Carbenos são compostos contendo um átomo de carbono neutro, estabelecendo duas ligações químicas, e um par de elétrons não ligantes. Em 2008, Schreiner e colaboradores (P. Schreiner et al., *Nature*, Vol 453, 906-911, 2008, DOI: 10.1038/nature07010), determinaram experimentalmente a espécie CHOH, conhecido como hidroximetileno: uma molécula neutra, sem elétrons desemparelhados e contendo um átomo de carbono com 6 elétrons em sua valência. Experimentalmente verificou-se que o hidroximetileno rearranjou-se para formaldeído.

- I – A carga formal para o carbono, no hidroximetileno, é zero.
- II – A geometria molecular, do hidroximetileno nas condições descritas, é angular.
- III – O átomo de carbono, no hidroximetileno, apresenta um orbital p vazio.
- IV – Para o formaldeído, o átomo de carbono apresenta orbitais híbridos do tipo  $sp^2$ .
- V – A hibridização dos orbitais, centrados no átomo de oxigênio, no hidroximetileno é do tipo  $sp^3$ .

A sequência correta, de cima para baixo, é:

(1 Ponto)

- F – F – F – F – F
- F – F – F – V – V
- F – F – V – V – V
- F – V – V – V – V
- V – V – V – V – V
-