

**PARTE OBJETIVA (50 pontos)**

1) Um técnico de laboratório de química orgânica recém contratado se depara com uma situação um tanto engraçada no primeiro dia de trabalho. Sua primeira tarefa como técnico foi organizar os reagentes para as práticas ao longo do semestre. Tudo corria bem até se deparar com três frascos que continham no rótulo apenas a fórmula molecular: “ $C_4H_{10}O$ ”. Para a identificação mais detalhada de cada composto, o técnico submeteu alíquotas de cada frasco a testes físicos e químicos com alguns resultados relevantes listados abaixo:

- I. Os compostos I, II e III apresentaram temperaturas de ebulição de 100 °C, 82 °C e 35 °C, respectivamente.
- II. Ao se adicionar  $KMnO_4$  aos frascos em meio ácido, a solução descoloriu apenas para o frasco do composto I.
- III. O composto III foi obtido a partir da reação de desidratação intermolecular do etanol na presença de ácido sulfúrico, sob aquecimento.
- IV. Os compostos I e II forneceram alcenos ao reagir com ácido sulfúrico sob aquecimento.
- V. Nenhum dos compostos desviou a luz plano polarizada.

A partir dos resultados adquiridos, qual das alternativas apresenta compostos plausíveis para cada frasco, respectivamente, de forma a identificar os frascos corretamente?

- a) butanol, 2-metil-propan-2-ol, butanal
- b) 2-butanol, butan-2-ol, metoxipropano
- c) butanol, 2-metil-propan-2-ol, etoxietano
- d) butanol, isopropanol, etoxietano
- e) 2-butanol, metoxi isopropano, etoxietano.

2) A tabela a seguir apresenta o valor de  $K_{ps}$  das substâncias a 25°C:

Substância	$K_{ps}$
$ZnC_2O_4$	$8 \times 10^{-9}$
$Ag_2C_2O_4$	$3,5 \times 10^{-11}$
$AgCl$	$1,82 \times 10^{-10}$
$CuCl$	$1,9 \times 10^{-7}$

Afirma-se que:

- I. A solubilidade molar do oxalato de zinco ( $ZnC_2O_4$ ) é maior que a do oxalato de prata ( $Ag_2C_2O_4$ ).
- II. A adição de 0,02 mol de  $MgSO_4$  em uma solução saturada de cloreto de prata ( $AgCl$ ), não altera a solubilidade do sal.
- III. Misturando 200 mL de solução saturada de  $CuCl$  com 300 mL de solução saturada de  $Ag_2C_2O_4$ , haverá formação de precipitado.
- IV. Ao se misturar volumes iguais de uma solução de oxalato de prata com uma solução de oxalato de sódio  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  a solubilidade do  $Ag_2C_2O_4$  diminuirá cerca de 100 vezes.
- V. A presença de oxalato em água diminui o pH do sistema.

Os itens corretos são:

- a) III, IV, V
- b) I, II, III, IV
- c) II, III, IV, V
- d) I, III, IV
- e) II, IV, V

3) Três frascos - I, II e III – se encontram a 25 °C e contêm soluções aquosas 1,0 mol.L<sup>-1</sup> de cianeto de sódio, de acetato de sódio e de nitrito de sódio, respectivamente. Assinale a alternativa que relaciona corretamente, em ordem crescente, os valores de pH<sub>x</sub> (x = I, II e III) dessas soluções, considerando os valores abaixo para as constantes de ionização ácida a 25 °C.

Ácido	K <sub>a</sub> (25 °C)
HNO <sub>2</sub> (Ác. nitroso)	7 x 10 <sup>-4</sup>
CH <sub>3</sub> COOH (Ác. acético)	1,8 x 10 <sup>-5</sup>
HCN (Ác. cianídrico)	6,2 x 10 <sup>-10</sup>

- a) pH<sub>I</sub> < pH<sub>II</sub> < pH<sub>III</sub>  
b) pH<sub>I</sub> < pH<sub>III</sub> < pH<sub>II</sub>  
c) pH<sub>III</sub> < pH<sub>II</sub> < pH<sub>I</sub>  
d) pH<sub>III</sub> < pH<sub>I</sub> < pH<sub>II</sub>  
e) pH<sub>II</sub> < pH<sub>I</sub> < pH<sub>III</sub>
- 4) A cana-de-açúcar é hoje a matéria-prima para biocombustível mais usada no mercado brasileiro para produção de etanol, um biocombustível. A holocelulose (celulose + hemicelulose) predomina na composição da biomassa da cana, seguida pela lignina, e há ainda outra fração significativa da composição da biomassa representada pelos extraíveis em solventes orgânicos. A celulose e amido são polímeros biológicos presentes nessa biomassa e sabe-se que humanos conseguem digerir o amido, mas não a celulose. Essa característica é devida principalmente a uma diferença de:
- a) Identidade dos monômeros nos dois polímeros.  
b) Porcentagem de carbono em cada monômero.

- c) Número de monômeros ligados em cada polímero.  
d) Orientação das ligações glicosídicas que ligam os monômeros.  
e) Quantidade de ligações entre os monômeros.

– **Espaço reservado para cálculos**

5) “A biomassa é uma das fontes para produção de energia com maior potencial de crescimento nos próximos anos. Um processo bastante utilizado no tratamento de dejetos orgânicos é a digestão anaeróbica que consiste na decomposição do material pela ação de bactérias e ocorre na ausência de ar atmosférico. O produto final é o biogás, composto basicamente de metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ).”

*Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel) – disponível em [www.aneel.gov.br](http://www.aneel.gov.br)*

Alternativas menos agressivas ao meio ambiente vêm ganhando espaço no desenvolvimento de novos combustíveis. Destaca-se o uso de hidrogênio como fonte renovável e não poluente em veículos automotivos, por exemplo. De acordo com o texto e com os conceitos químicos que cercam esse tema, marque a alternativa incorreta:

- O aumento da emissão dos gases apresentados no texto intensifica o efeito estufa em nosso planeta.
- Na presença de luz, o metano pode reagir com o cloro, através de uma reação de substituição.
- Considerando que as entalpias de formação para o  $\text{CH}_4(\text{g})$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$  e  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  sejam, respectivamente,  $-74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $-394 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $-242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , a queima completa de 50 g de metano, libera energia inferior a 2500 kJ.
- Entre as vantagens do uso de hidrogênio como combustível está seu alto poder calorífico e sua queima que não gera gases poluentes.
- A hidrogenação do 3,4-dimetil-2-penteno produz o 2,3-dimetilpentano.

6) Cientistas da Universidade de Nevada estão estudando a produção de biodiesel a partir de pó de café usado. Segundo a pesquisa, a técnica empregada não é difícil e, como a cultura do café é bem pronunciada nas lavouras do mundo, é possível a produção de milhões de litros de biodiesel todos os anos. Foram utilizadas técnicas padrão de extração para retirar o óleo do pó e convertê-lo em biodiesel. Análises mostraram que cerca de 10-15% eram de óleo por peso de pó de café.

*<http://www.ecodesenvolvimento.org/noticias/po-de-cafe-usado-gera-biodisel>*

Com base nas reações orgânicas e no texto acima sobre a iniciativa de produção alternativa de biodiesel, analise as seguintes afirmações:

- O propanotriol é um dos produtos de uma reação de transesterificação de ácidos graxos e, também, um composto altamente energético. Esta molécula apresenta uma cadeia contendo ligações s-sp<sup>2</sup> e três grupos hidroxila nas suas extremidades, sendo assim caracterizada como um poliálcool.
- O etanol pode ser usado como álcool de partida para a produção do biodiesel. Esse álcool, quando desidratado, gera eteno e água.
- Diferentemente da reação de esterificação, a produção do biodiesel a partir de um óleo vegetal e um álcool ocorre na ausência de catálise ácida ou básica.
- A reação entre o glicerol e ácidos graxos leva à formação de triglicérides. Os glicerídeos podem ser classificados em óleos e gorduras. Esta classificação depende da natureza química do éster, sendo gorduras sólidas à temperatura ambiente.



resultando no ovo cozido como conhecemos. O processo de cozimento do ovo é polêmico quando tentamos enquadrá-lo em processos físicos ou processos químicos. Fora a problemática desse processo, há ainda a preocupação com o tempo no qual o ovo deve ser cozido e, esse tempo, é dependente da altitude que, por sua vez, influencia na temperatura de ebulição da água. Assinale a alternativa que classifica corretamente o processo de cozimento de um ovo e que descreve corretamente a diferença na temperatura de ebulição da água de acordo com altitude:

a) O processo de cozimento do ovo pode ser classificado como um processo físico, pois não há quebra de ligações químicas; a diferença na temperatura de ebulição da água em diferentes altitudes se deve a propriedade coligativa chamada pressão de vapor (P.V.), visto que a P.V. deve se igualar a pressão atmosférica para que a água entre em ebulição, quanto maior a altitude, menor a pressão atmosférica e mais rápido a água ebule.

b) O processo de cozimento do ovo pode ser classificado como um processo físico-químico, pois há quebra de interações e quebra de pontes de dissulfeto, que são ligações químicas; a diferença na temperatura de ebulição da água em diferentes altitudes se deve a propriedade coligativa chamada pressão de vapor (P.V.), visto que a P.V. deve se igualar a pressão atmosférica para que a água entre em ebulição, quanto maior a altitude, menor a pressão atmosférica e mais rápido a água ebule.

c) O processo de cozimento do ovo pode ser classificado como um processo físico-químico, pois há quebra de interações e quebra de pontes de dissulfeto, que são ligações químicas; a diferença na temperatura de ebulição da água em diferentes altitudes se deve a propriedade coligativa chamada pressão de vapor (P.V.), visto que quanto maior a pressão de vapor, maior a temperatura de ebulição e menor a altitude.

d) O processo de cozimento do ovo pode ser classificado como um processo químico, pois há quebra de ligações majoritariamente; a diferença na temperatura de ebulição da água em diferentes altitudes se deve a propriedade coligativa chamada pressão de vapor (P.V.), visto que a P.V. deve se igualar a pressão atmosférica para que a água entre em ebulição, quanto maior a altitude, menor a pressão atmosférica e mais rápido a água ebule.

e) O processo de cozimento do ovo pode ser classificado como um processo químico, pois há quebra de ligações, o que caracteriza uma reação química; a diferença na temperatura de ebulição da água em diferentes altitudes se deve a propriedade coligativa chamada pressão de vapor (P.V.), visto que a P.V. deve se igualar a pressão atmosférica para que a água entre em ebulição, quanto maior a altitude, menor a pressão atmosférica e mais rápido a água ebule.

10) Os modelos atômicos contribuíram para o entendimento dos fenômenos que cercavam a natureza da matéria, na

tentativa de explicar fenômenos como a radioatividade, a interação da radiação eletromagnética com a matéria, o comportamento dos gases, entre outros. A partir da elaboração desses modelos foi possível compreender a natureza das ligações químicas. Sobre o tema de ligação química e modelos atômicos marque a alternativa **errada**:

**Espaço reservado para cálculos**

- a) Moléculas com hibridizações  $sp^3$  e  $sp^3d$  para o átomo central podem ser lineares.
- b) Alcenos mais substituídos são mais estáveis quando comparados ao eteno, porque carbonos com hibridização  $sp^2$ , por apresentarem maior caráter s, são mais eletronegativos do que carbonos  $sp^3$ . Desta maneira, grupos alquila estabilizam a estrutura de um alceno por meio da doação de densidade eletrônica.
- c) A carga formal é a carga que um átomo teria em uma molécula, caso suas ligações fossem consideradas 100% covalentes. Essa pode ser calculada pela expressão  $CF = V - L - (0,5P)$ , em que  $V = n^{\circ}$  elétrons de valência,  $L = n^{\circ}$  elétrons de isolados e  $P = n^{\circ}$  elétrons de compartilhados. Assim, a carga formal para o átomo central no íon  $SOCl^-$  é +1.
- d) A molécula de água possui geometria angular, uma vez que apresenta pares de elétrons livres no átomo central, no caso, o oxigênio. Além disso, o átomo de oxigênio possui um arranjo molecular característico de hibridização  $sp^2$ .
- e) Moléculas que possuem átomos centrais iguais, todavia hibridizações diferentes, podem possuir geometrias distintas. Esta constatação pode ser observada nas espécies  $SF_3^-$  (forma de T) e  $SF_6$  (bipirâmide de base quadrada).

## PARTE DISCURSIVA (50 pontos)

### Questão 1.

A sequência de nucleotídeos no DNA dos diferentes seres vivos é fundamental para a propagação e conservação da informação genética. A síntese e posterior maturação de proteínas dentro das células são, igualmente, definidas pelas informações obtidas por meio dos processos de transcrição e tradução do DNA. Com base na estrutura química dos aminoácidos e em conceitos de biologia molecular, responda aos seguintes itens que se seguem.

a) Explique, em detalhes, esclarecendo eventuais termos e conceitos apresentados, como as proteínas são sintetizadas e subsequentemente maturadas a partir de uma fita dupla de DNA. Sua resposta deve conter informações sobre a localidade de ocorrência dos eventos citados.

b) Considere o seguinte fragmento da fita molde de uma molécula de DNA:

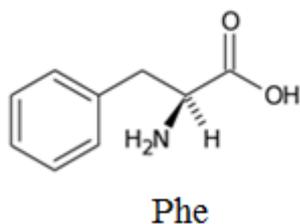
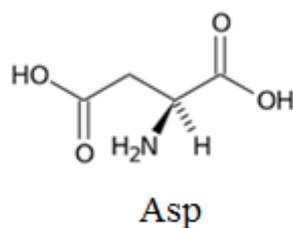
...**GAAATTCGCGAAAAACCTGATTAG**...

Utilizando a tabela dada no final desta questão e seus conhecimentos em aspectos bioquímicos, determine:

1. a estrutura de fita dupla do fragmento de DNA em questão, indicando, em sua resposta, a fita codante;
2. a estrutura do m-RNA que será sintetizado;
3. a sequência de aminoácidos que será gerada a partir do fragmento dado.

c) Apresente a estrutura genérica de um  $\alpha$ -aminoácido e discuta, de forma breve, o seu caráter anfótero, explicitando espécies químicas que sustentem a sua resposta.

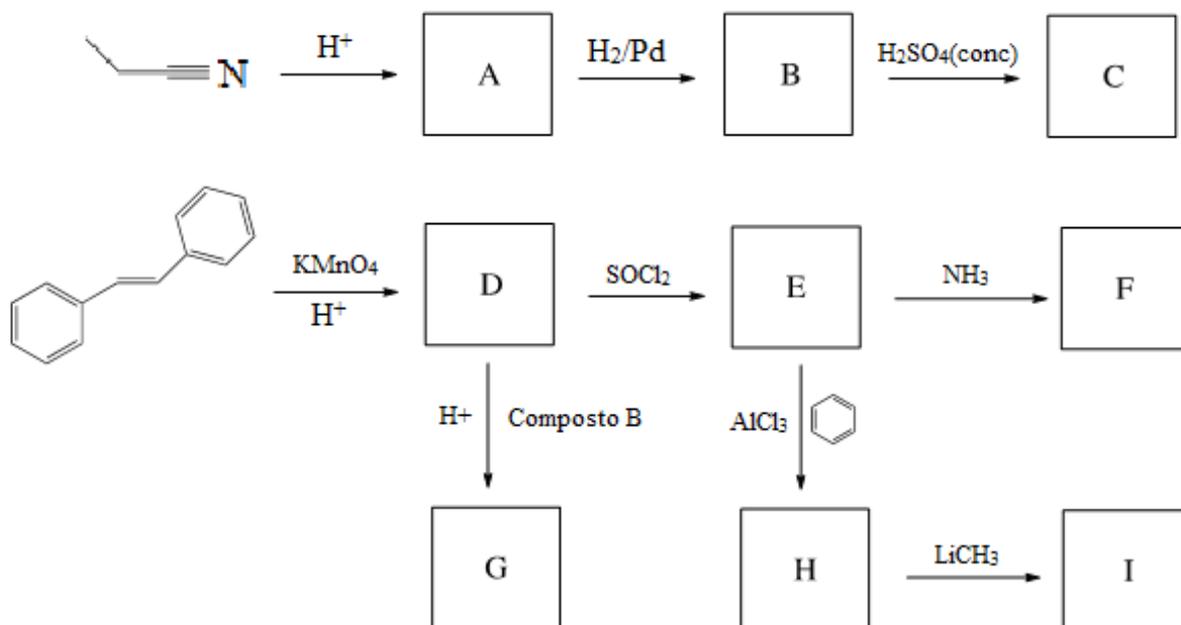
d) Indique, para os aminoácidos abaixo apresentados, os sítios ácidos e básicos presentes. Discuta a formação de ligações peptídicas, apresentando em sua resposta a formação de um dímero composto por uma unidade proveniente do ácido aspártico e outra da fenilalanina.



1ª posição	2ª posição				3ª posição
	U	C	A	G	
U	<u>Phe</u> <u>Phe</u> Leu Leu	Ser Ser Ser Ser	<u>Tyr</u> <u>Tyr</u> Terminação Terminação	<u>Cys</u> <u>Cys</u> Terminação <u>Trp</u>	U C A G
C	Leu Leu Leu Leu	Pro Pro Pro Pro	<u>His</u> <u>His</u> <u>Gln</u> <u>Gln</u>	<u>Arg</u> <u>Arg</u> <u>Arg</u> <u>Arg</u>	U C A G
A	<u>Ile</u> <u>Ile</u> <u>Ile</u> <u>Met</u>	<u>Thr</u> <u>Thr</u> <u>Thr</u> <u>Thr</u>	<u>Asn</u> <u>Asn</u> <u>Lys</u> <u>Lys</u>	Ser Ser <u>Arg</u> <u>Arg</u>	U C A G
G	Val Val Val Val	Ala Ala Ala Ala	<u>Asp</u> <u>Asp</u> <u>Glu</u> <u>Glu</u>	<u>Gly</u> <u>Gly</u> <u>Gly</u> <u>Gly</u>	U C A G

**Questão 2.**

O esquema abaixo apresenta seqüências de reações a partir de compostos orgânicos comuns em síntese orgânica. Sabendo que cada letra representa um **composto orgânico**, apresente a estrutura dos compostos de A a I.

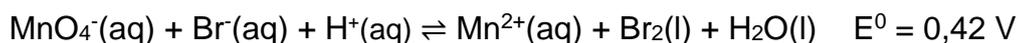
**Questão 3.**

Reações de oxirredução fazem parte do nosso dia-a-dia. As pilhas, por exemplo, convertem energia química em elétrica através de reações redox espontâneas. A concentração das espécies envolvidas nas semi-reações da pilha afetam o potencial da mesma, que pode ser medido através da equação de Nernst para reações do tipo:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \quad E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

em que E é o potencial real,  $E^0$  o potencial padrão e n o número de mols de elétrons transferidos na reação.

Considerando a reação não-balanceada abaixo, resolva os itens que se seguem.



- Faça o balanceamento de carga e massa para a reação acima.
- Dê os agentes oxidante e o redutor para esta reação.
- Escreva a equação que representa o potencial da reação em função da concentração das espécies presentes em solução.
- O potencial para a reação análoga com íons cloreto deve ser superior ou inferior ao potencial da reação dada?

**Questão 4.**

A volumetria de precipitação é uma técnica analítica clássica em que se visa à precipitação do analito, espécie de interesse, na forma de um sal insolúvel. Considere, para resolução desta questão, que 25,0 mL de uma solução 0,02 mol.L<sup>-1</sup> de nitrato de prata, AgNO<sub>3</sub>, são titulados com uma solução 0,01 mol.L<sup>-1</sup> de cromato de potássio, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

**Dado:**  $K_{ps}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 9 \times 10^{-12}$

- Esquematize a montagem clássica para uma titulação, explicitando o nome das vidrarias utilizadas. Em que consiste o erro de paralaxe?
- Qual é a concentração de íons prata em solução antes do início da titulação?
- Qual é a concentração de íons prata após a adição de 25,0 mL da solução-padrão de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>?
- Qual é a concentração de íons prata após a adição de 50,0 mL da solução-padrão de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>?
- Esboce um gráfico que relacione a concentração de íons prata em solução em função do volume ( $\log [\text{Ag}^+] \times V$ ) de titulante adicionado

**Questão 5.**

Soluções que contêm um par ácido-base conjugado fraco podem resistir drasticamente às variações de pH, com a adição de pequenas quantidades de ácido ou base forte. Essas são as soluções-tampão. Muito do comportamento químico da água do mar é determinado por seu pH, tamponado entre 8,1 a 8,3 nas proximidades da superfície. Um tampão, consistindo em H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> e HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ajuda a controlar o pH de fluidos fisiológicos. Muitos refrigerantes carbonatados usam, também, esse sistema tampão.

**Dado:**  $\text{p}K_{a2}(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7,2$

- Qual é o pH de um refrigerante no qual os principais ingredientes do tampão são 6,5 g de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e 8,0 g de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> por 355 mL de solução?
  - Dê a geometria molecular e o arranjo molecular do orto-ácido que formou os sais citados no item anterior e apresente suas formas piro e meta com as respectivas geometrias em torno do átomo de fósforo.
-



**RASCUNHO**

**RASCUNHO**