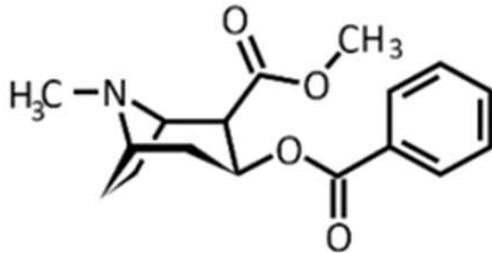


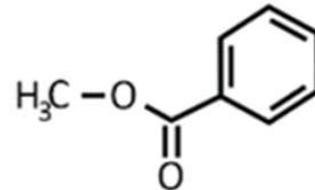
FUVEST 2023 – Primeira fase e Segunda fase

CONHECIMENTOS GERAIS

1. Os cães podem ser treinados para identificar certas substâncias, dentre elas, a cocaína. Contudo, no treinamento, os cães não precisam ser expostos à cocaína para aprenderem a reconhecer o seu odor. O treinamento pode ser realizado com o benzoato de metila, um éster de odor pungente, produto volátil da degradação da cocaína.



cocaína



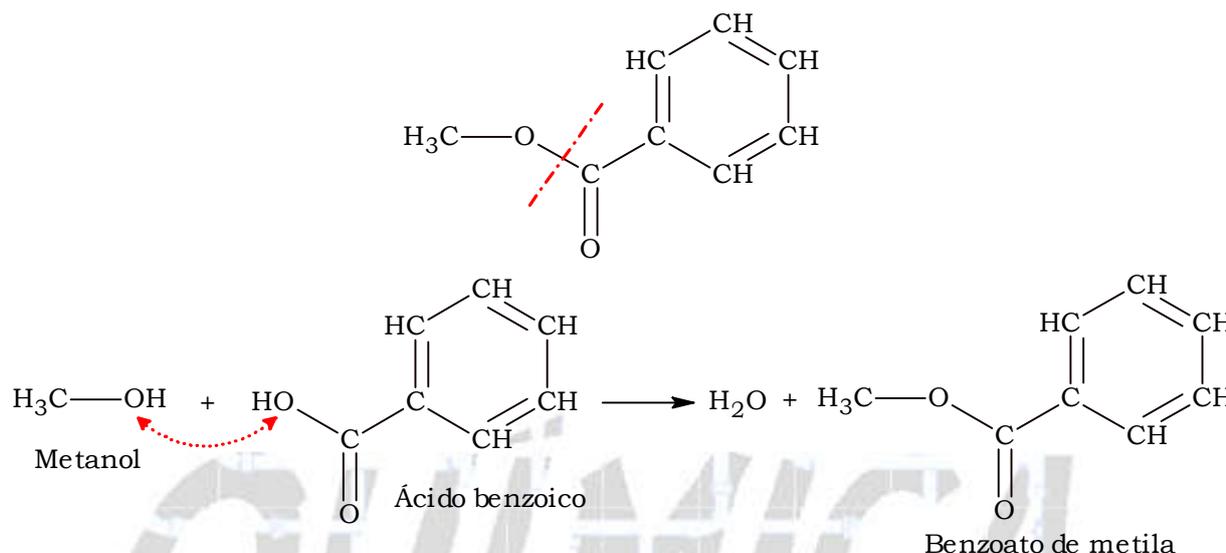
benzoato de metila

Considerando o exposto, qual das reações representadas poderia gerar o mesmo éster capaz de atrair um cão treinado para a identificação de cocaína?

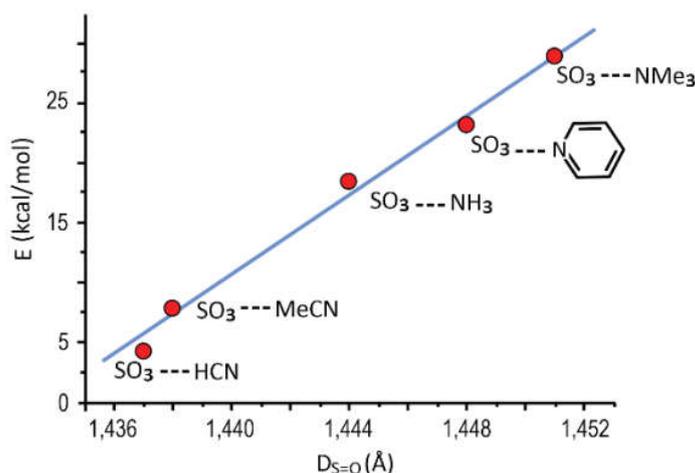
- (A) + H<sub>3</sub>C-OH
- (B) + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>
- (C) + H<sub>3</sub>C-CH<sub>2</sub>-OH
- (D) + H<sub>3</sub>C-OH
- (E) + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

**Resolução:** alternativa A.

O benzoato de metila deriva do Metanol e do Ácido benzoico. Ao “imaginar-se” a cisão do grupo éster pode-se voltar ao álcool e ao ácido de origem.

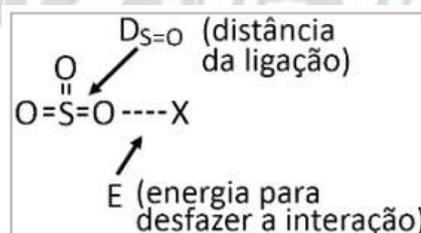


2. Em um estudo, pesquisadores mostraram que a energia de interação (E) de SO<sub>3</sub> com diversas espécies tem relação com a distância da ligação S=O (D<sub>S=O</sub>), como representado na figura.



A energia de interação de uma espécie com outra pode ser entendida como a energia necessária para desfazer a interação entre o SO<sub>3</sub> e os compostos estudados (X), como representado na figura ao lado.

Considerando essas informações, é correto afirmar que

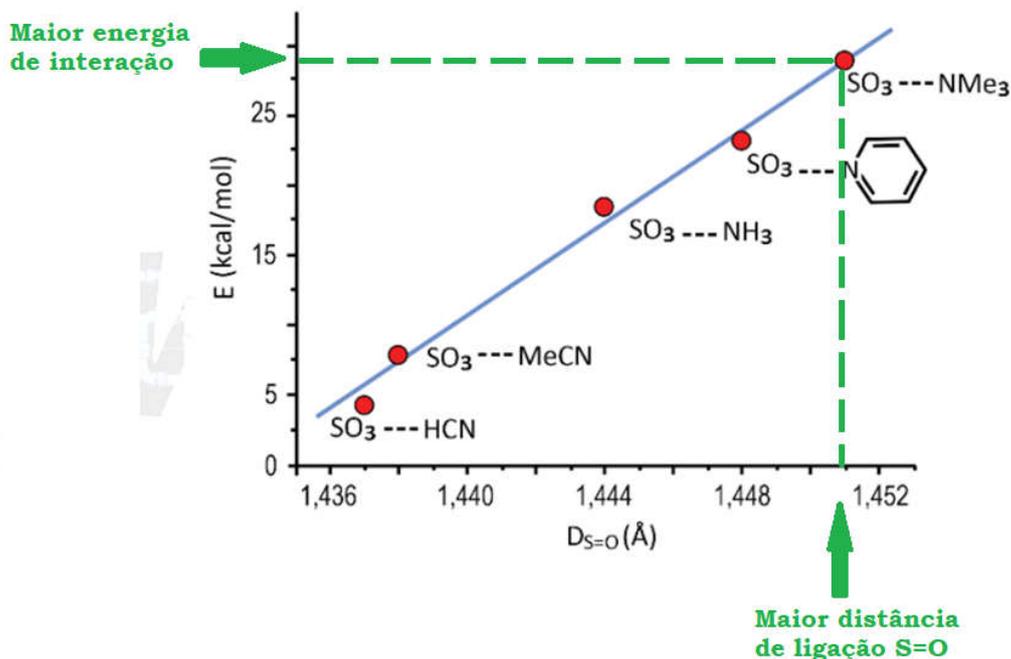


- (A) a interação mais forte ocorre entre SO<sub>3</sub> e MeCN.
- (B) quanto mais forte a interação entre moléculas, mais longa é a ligação S=O.
- (C) a interação de SO<sub>3</sub> e NH<sub>3</sub> é a que faz com que a ligação S=O se alongue mais.
- (D) a ligação S=O se torna mais curta com o aumento da energia de interação entre moléculas.
- (E) a energia de interação do SO<sub>3</sub> com uma molécula de HCN é do mesmo valor do que com uma molécula de NH<sub>3</sub>.

**Resolução:** alternativa B.

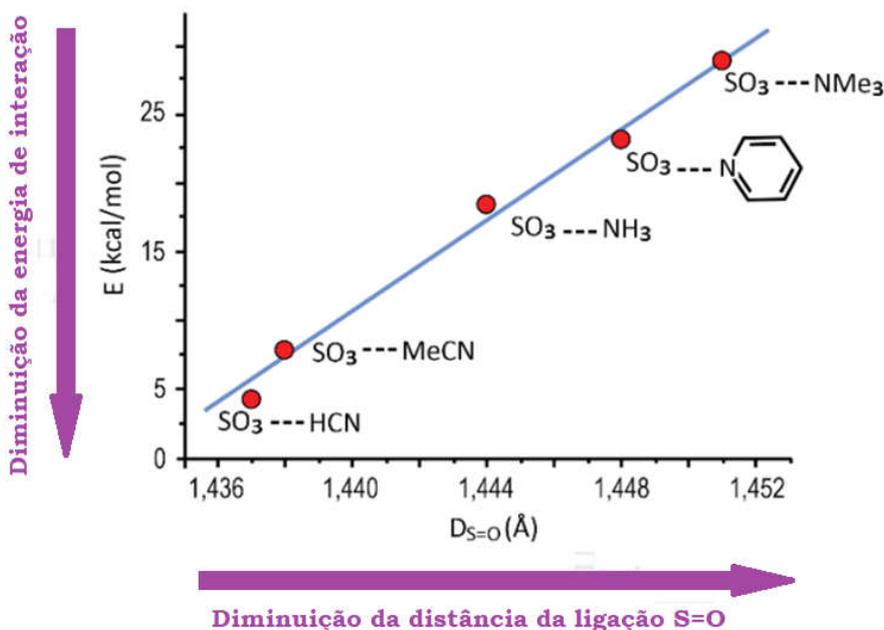
(A) Incorreto. Conforme se observa na figura (“gráfico”), a interação mais forte ocorre entre  $\text{SO}_3$  e  $\text{MMe}_3$ .

(B) Correto. Quanto mais forte a interação entre moléculas, mais longa é a ligação  $\text{S}=\text{O}$ .

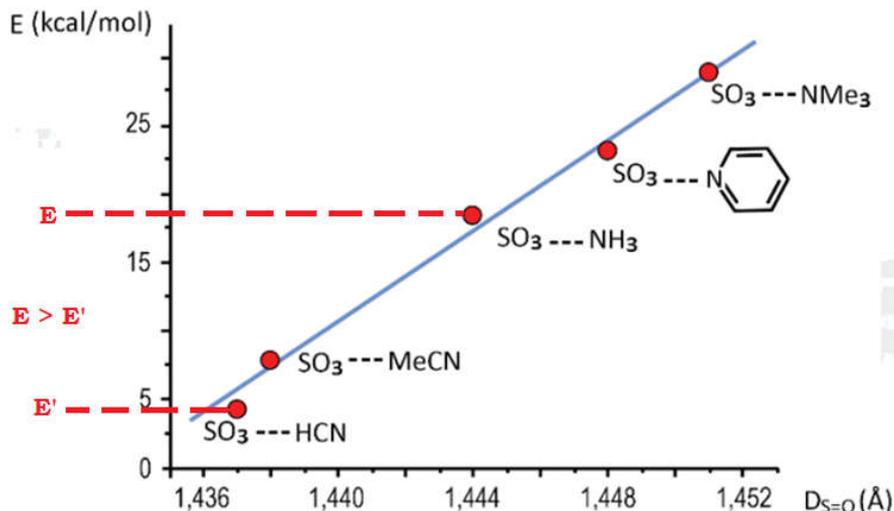


(C) Incorreto. Conforme se observa na figura (“gráfico”), a interação de  $\text{SO}_3$  e  $\text{MMe}_3$  é a que apresenta a maior distância de ligação.

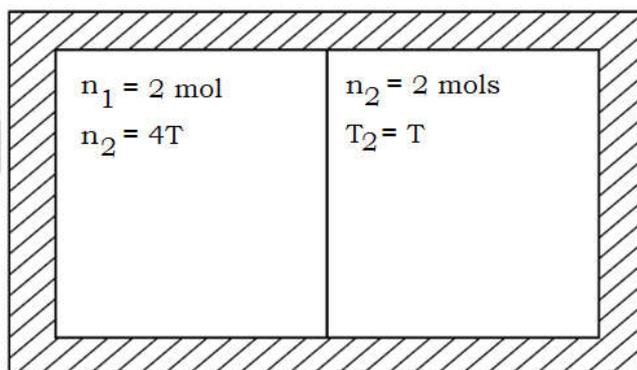
(D) Incorreto. A ligação  $\text{S}=\text{O}$  se torna mais curta com a diminuição da energia de interação entre moléculas.



(E) Incorreto. A energia de interação do  $\text{SO}_3$  com uma molécula de  $\text{NH}_3$  é maior do que com uma molécula de  $\text{HCN}$ .



**3. (Interdisciplinar)** Diversos processos na indústria de óleo e gás podem envolver misturas de gases a diferentes temperaturas. Um sistema isolado é composto por dois compartimentos de mesmo volume: o primeiro é ocupado por  $n_1 = 1$  mol e o segundo é ocupado por  $n_2 = 2$  mols de um gás ideal monoatômico. Inicialmente cada compartimento encontra-se em equilíbrio térmico, com temperatura  $T_1 = 4T$  e  $T_2 = T$ , respectivamente, conforme mostra a figura:



A partir de certo instante, a parede que separa os compartimentos é removida e, após algum tempo, o sistema atinge uma nova temperatura de equilíbrio  $T_m$ . Supondo que não há trabalho realizado após a remoção da parede, nem troca de calor entre o sistema e o ambiente externo, a temperatura de equilíbrio  $T_m$  é dada por:

- (A)  $T$
- (B)  $3T/2$
- (C)  $2T$
- (D)  $5T/2$
- (E)  $4T$

Note e adote:

A energia interna de um gás ideal monoatômico é dada por  $U = 3nRT/2$ , sendo  $n$  o número de mols,  $R$  a constante universais dos gases ideais e  $T$  a temperatura absoluta.

**Resolução:** alternativa C.

Cálculo do valor da energia interna (U) nos compartimentos (1) e (2):

$$U_1 = \frac{3 \times n_1 \times R \times T_1}{2} = \frac{3 \times 1 \times R \times 4T}{2} = 6RT$$

$$U_2 = \frac{3 \times n_2 \times R \times T_2}{2} = \frac{3 \times 2 \times R \times T}{2} = 3RT$$

Com a abertura da parede que separa os compartimentos na temperatura de equilíbrio  $T_m$ , teremos:

$$n_{\text{total}} = n_1 + n_2 \Rightarrow n_{\text{total}} = 1 + 2 = 3 \text{ mol}$$

$$U_{(\text{parede aberta})} = U_1 + U_2$$

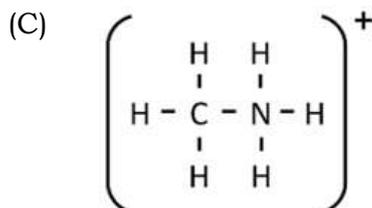
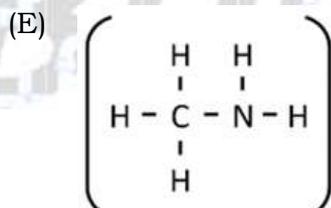
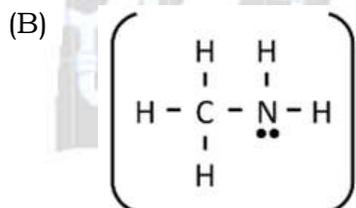
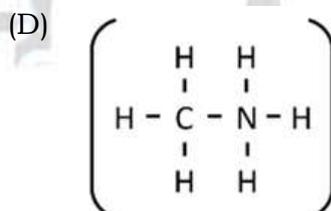
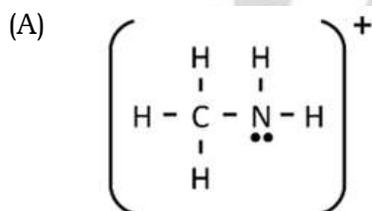
$$\frac{3 \times n_{\text{total}} \times R \times T_m}{2} = U_1 + U_2$$

$$\frac{3 \times 3 \times R \times T_m}{2} = 6RT + 3RT$$

$$\cancel{3} \times \cancel{R} \times T_m = \cancel{3} RT$$

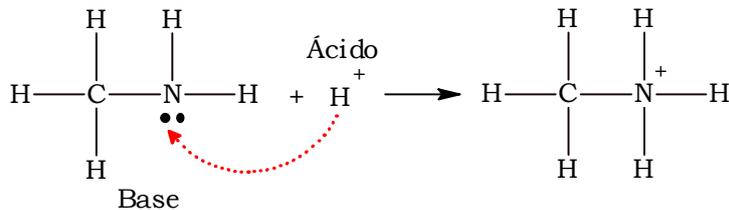
$$T_m = 2T$$

4. O odor característico de peixes deve-se à base metilamina ( $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ ). Esse odor pode ser minimizado lavando-se o peixe, por exemplo, com suco de limão. Assinale a alternativa que apresenta a estrutura de um dos produtos dessa reação ácido-base.



**Resolução:** alternativa C.

No limão têm-se cátions  $H^+$  (receptor de elétrons), na metilamina tem-se um átomo de nitrogênio com um par de elétrons disponível para compartilhamento (fornecedor de elétrons). Então:



5. Poluentes orgânicos persistentes (POPs) são compostos que persistem no ambiente por longos períodos, ou seja, são pouco degradados naturalmente, magnificam-se ao longo da teia trófica e provocam efeitos adversos à saúde e ao meio ambiente. Entre eles estão alguns compostos orgânicos clorados utilizados como pesticidas e isolantes de chamas.

Uma das características dos POPs é que são pouco hidrossolúveis, com elevada tendência de interagir com lipídeos. Uma forma padronizada de se medir essa tendência é pelo cálculo do coeficiente de partição octanol-água ( $K_{OW}$ ). Esse coeficiente representa a razão entre a concentração de um composto na fase de n-octanol e sua concentração na fase aquosa ( $K_{OW} = C_O/C_W$ ) após a mistura e separação das fases.

Com base nessas informações, assinale a alternativa correta.

- (A) Por possuírem  $K_{OW}$  muito baixo, os POPs não se solubilizam nem na água nem no octanol.
- (B) O  $K_{OW}$  não pode ser determinado para os POPs, pois octanol e água são completamente miscíveis.
- (C) Uma vez que os POPs se magnificam ao longo da teia trófica, sua concentração é maior em produtores primários.
- (D) Os compostos clorados são pouco solúveis em água, de forma que o  $NaCl$  pode ser considerado um POP.
- (E) POPs possuem  $K_{OW}$  elevado, solubilizando-se mais facilmente na fase orgânica por serem substâncias lipossolúveis.

**Resolução:** alternativa E.

$$K_{OW} = \frac{C_O}{C_W}$$

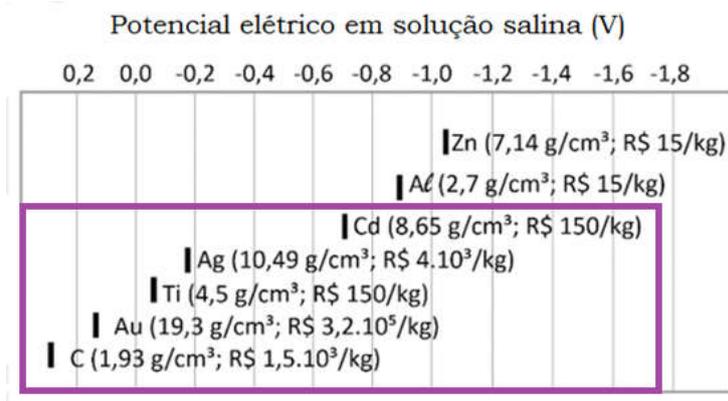
$$K_{OW} = \frac{[\text{Solute em n - octanol}]}{[\text{Solute em água}]}$$

De acordo com o texto do enunciado, uma das características dos POPs é que são pouco hidrossolúveis, com elevada tendência de interagir com lipídeos, ou seja, são pouco solúveis em água e apresentam baixa concentração em meio aquoso ( $[\text{Solute em água}]$ ).



**Resolução:** alternativa B.

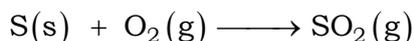
Para substituir a fibra de carbono deve-se utilizar um metal com maior potencial elétrico em solução salina (V) do que o alumínio. De acordo com a figura fornecida no texto, vem:



Entre o Cd, Ag, Ti e Au o metal mais adequado é o Ti (titânio), pois possui menor densidade, menor preço por kg e boa resistência à corrosão, já que apresenta um potencial elétrico em solução salina (V) próximo a zero (0,0).

7. Combustíveis fósseis, como o diesel, contém em sua composição uma fração de enxofre. Durante o processo de combustão, o enxofre é convertido em SO<sub>2</sub>, tornando-se um poluente ambiental. Em postos de combustível, normalmente são comercializados dois tipos de diesel, o Diesel S10 e o Diesel S500. O primeiro contém 10 ppm de enxofre, e o segundo, 500 ppm de enxofre.

Considere que na combustão do diesel, todo enxofre seja convertido em SO<sub>2</sub>, conforme reação a seguir:



Nesse caso, a diferença de massa de SO<sub>2</sub> emitido para a atmosfera por kg de diesel quando cada um dos dois tipos é queimado é de

- (A) 245 mg/kg.
- (B) 490 mg/kg.
- (C) 980 mg/kg.
- (D) 1960 mg/kg.
- (E) 3920 mg/kg.

Note e adote:

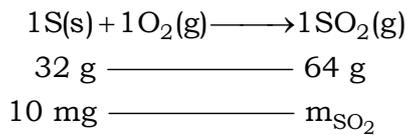
Massas molares (g/mol): O = 16; S = 32.

1 ppm de enxofre equivale a 1 mg de enxofre por kg de diesel.

**Resolução:** alternativa C.

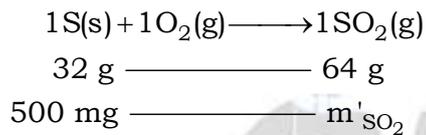
$$S = 32; \text{SO}_2 = 1 \times 32 + 2 \times 16 = 64$$

$$C_{\text{Enxofre (S10)}} = 10 \text{ ppm} = 10 \times \frac{1 \text{ mg}}{\text{kg}} \Rightarrow C_{\text{Enxofre (S10)}} = 10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$$



$$m_{\text{SO}_2} = \frac{10 \text{ mg} \times 64 \text{ g}}{32 \text{ g}} = 20 \text{ mg}$$

$$C_{\text{Enxofre (S500)}} = 500 \text{ ppm} = 500 \times \frac{1 \text{ mg}}{\text{kg}} \Rightarrow C_{\text{Enxofre (S500)}} = 500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$$



$$m'_{\text{SO}_2} = \frac{500 \text{ mg} \times 64 \text{ g}}{32 \text{ g}} = 1000 \text{ mg}$$

$$\Delta m = 1000 \text{ mg} - 20 \text{ mg} = 980 \text{ mg}$$

$$\Delta m_{(\text{por quilo de Diesel})} = 980 \text{ mg} / \text{kg}$$

8. A tabela fornece informações sobre fatores ambientais relacionados a duas regiões de floresta, uma com alto grau de degradação (I) e outra com baixo grau de degradação (II).

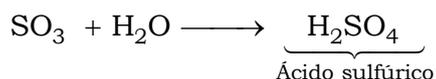
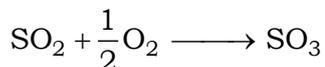
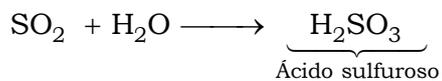
Fator	Região I	Região II
Frequência de geadas	baixa	moderada
Temperatura máxima no verão	moderada	alta
Disponibilidade de água no solo	alta	moderada
Concentração de SO <sub>2</sub> na atmosfera	alta	baixa
Concentração de CO <sub>2</sub> na atmosfera	moderada	moderada

Com base nos dados da tabela, qual fenômeno pode causar maior grau de degradação das florestas da região I em comparação com aquelas da região II?

- (A) Chuva ácida.
- (B) Aquecimento global.
- (C) Congelamento.
- (D) Déficit hídrico.
- (E) Calor extremo no verão.

**Resolução:** alternativa A.

A chuva ácida pode causar maior grau de degradação das florestas da região I em comparação com aquelas da região II devido à alta concentração de  $\text{SO}_2$ , que pode levar à formação de ácido sulfuroso ou sofrer oxidação produzindo ácido sulfúrico. Conseqüentemente ocorrerá diminuição de pH do meio.



9. O cientista Richard Feynman, prêmio Nobel de Física em 1965, fez comentários sobre o processo de combustão em uma entrevista chamada *Fun to Imagine*. Segundo ele, à primeira vista, é impressionante pensar que os átomos de carbono de uma árvore não entram em combustão com o oxigênio da atmosfera de forma espontânea, já que existe uma grande afinidade entre essas espécies para a formação de  $\text{CO}_2$ .

Entretanto, quando a reação tem início, o fogo se espalha facilmente.

Essa aparente contradição pode ser explicada pois

- (A) a reação depende de um processo que concentre o carbono para ocorrer.
- (B) o fogo torna a reação desfavorável.
- (C) o fogo depende da presença de  $\text{CO}_2$  para começar.
- (D) o átomo de carbono da árvore é muito mais resistente ao  $\text{O}_2$  do que os átomos de carbono dispersos no fogo.
- (E) a reação precisa de uma energia de ativação para começar.

**Resolução:** alternativa E.

Para que a combustão do carbono tenha início, já que existe uma grande afinidade entre carbono e oxigênio para a formação de  $\text{CO}_2$ , é necessário que a energia de ativação da reação seja alcançada, uma vez que isso aconteça a queima é desencadeada.

10. O carbono 14, um isótopo radioativo com meia-vida de 5700 anos, é gerado de forma constante na atmosfera a partir da interação de nêutrons com o nitrogênio atmosférico. Esse  $^{14}\text{C}$  reage com o  $\text{O}_2$  e produz  $^{14}\text{CO}_2$ . Em função de seu decaimento e de suas taxas de deposição e formação, a proporção de  $^{14}\text{CO}_2$  e de  $^{12}\text{CO}_2$  na atmosfera é razoavelmente constante ao longo da história geológica da Terra. Esses gases são absorvidos por produtores primários pela fotossíntese, e os isótopos de C são transferidos aos organismos heterotróficos pela teia alimentar.

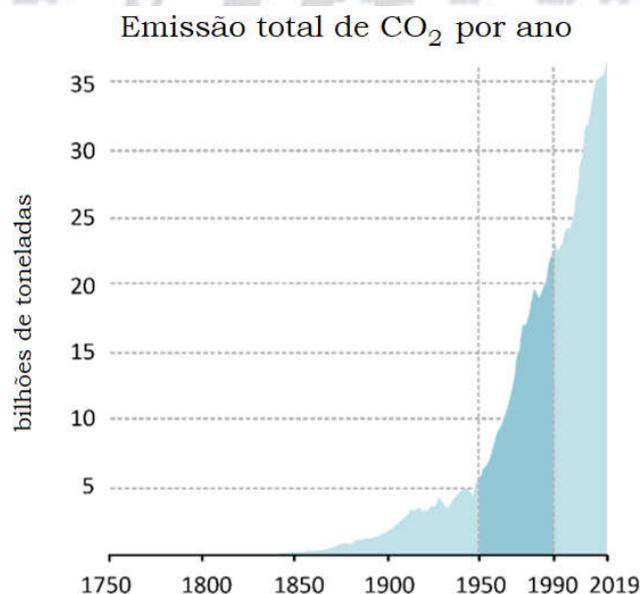
Com a queima de combustíveis fósseis, produzidos há milhões de anos, quantidades significativas de  $\text{CO}_2$  têm sido lançadas na atmosfera, aumentando a concentração desse gás. Com base no exposto, o  $\text{CO}_2$  emitido a partir da queima de combustíveis fósseis

- (A) mantém constante a proporção  $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$  na atmosfera em relação à encontrada no período pré-industrial.
- (B) apresenta maior concentração de  $^{14}\text{CO}_2$  em relação à concentração de  $\text{CO}_2$  atmosférico encontrado no período pré-industrial.
- (C) contém quantidades iguais de  $^{14}\text{C}$  e  $^{12}\text{C}$ , dado que as taxas de formação e deposição de ambos são as mesmas.
- (D) aumenta a proporção  $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$  na atmosfera em relação à encontrada no período pré-industrial.
- (E) contém apenas  $^{14}\text{CO}_2$ , que é o real causador do aquecimento global por ser um gás de efeito estufa mais eficiente que o  $^{12}\text{CO}_2$ .

**Resolução:** alternativa D.

A quantidade de carbono-14 ( $^{14}\text{C}$ ) nos combustíveis fósseis é muito baixa, tendo em vista que sua meia-vida é de 5700 anos e que estes combustíveis derivam de materiais com milhares de anos, ou seja, nos combustíveis fósseis há predominância do carbono-12 ( $^{12}\text{C}$ ), que ao ser queimado ( $^{12}\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow ^{12}\text{CO}_2$ ) produz gás carbônico com a presença deste isótopo. Consequentemente, a proporção  $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$  aumenta na atmosfera em relação à encontrada no período pré-industrial, quando a quantidade de combustíveis fósseis queimada era bem menor.

11. O gráfico mostra a quantidade de emissão de  $\text{CO}_2$  (em bilhões de toneladas) em função do ano.



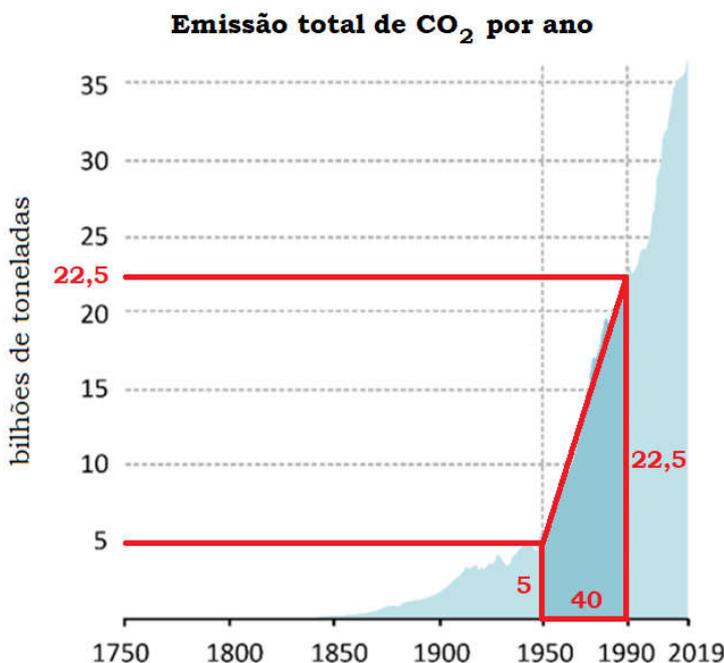
Disponível em <https://www.bbc.com/>. Adaptado.

O total de emissão de CO<sub>2</sub>, em bilhões de toneladas, entre os anos de 1950 e 1990, está entre

- (A) 1 e 5.
- (B) 5 e 100.
- (C) 100 e 300.
- (D) 300 e 800.
- (E) 800 e 1000.

**Resolução:** alternativa D.

O valor aproximado do total de emissão de CO<sub>2</sub>, em bilhões de toneladas, entre os anos de 1950 e 1990 pode ser calculado a partir da área abaixo da figura esboçada neste período.



$$\text{Área} = \frac{(\text{Base maior} + \text{Base menor})}{2} \times \text{Altura}$$

$$\text{Área} = \frac{(22,5 + 5)}{2} \times 40 = 550$$

300 < 550 < 800 (em bilhões de toneladas)

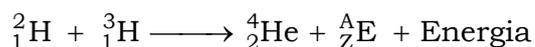
**12.** Uma das apostas para a produção de energia limpa, sem emissão de gases de efeito estufa e sem geração de resíduos radioativos, é a fusão nuclear, como a que ocorre nas estrelas. Em laboratório, são utilizados os isótopos de hidrogênio deutério ( ${}^2_1\text{H}$ ) e trítio ( ${}^3_1\text{H}$ ), que, dentro de um intenso campo magnético, são aquecidos a 150 milhões de graus Celsius. Nessas condições,  ${}^2_1\text{H}$  e  ${}^3_1\text{H}$  fundem-se formando  ${}^4_2\text{He}$  e um outro subproduto, além de liberar uma grande quantidade de energia.

Com base nessas informações, assinale a alternativa que traz as informações corretas sobre qual é o subproduto formado e sobre a variação de entalpia desse processo.

- (A) Próton;  $\Delta H < 0$
- (B) Próton;  $\Delta H > 0$
- (C) Nêutron;  $\Delta H < 0$
- (D) Nêutron;  $\Delta H > 0$
- (E) Elétron;  $\Delta H < 0$

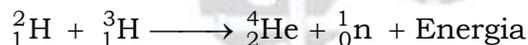
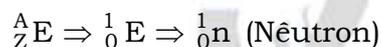
**Resolução:** alternativa C.

De acordo com o texto, a reação de fusão entre  ${}^2_1\text{H}$  e  ${}^3_1\text{H}$  libera grande quantidade de energia, logo se trata de um processo exotérmico ( $\Delta H < 0$ ).



$$2 + 3 = 4 + A \Rightarrow A = 5 - 4 = 1$$

$$1 + 1 = 2 + Z \Rightarrow Z = 2 - 2 = 0$$



**13.** “De acordo com o órgão responsável pela área de telecomunicações e radiodifusão dos Estados Unidos, considera-se ionizante qualquer radiação eletromagnética que transporte energia maior que 10 eV (elétron-volts). Essa energia é equivalente àquela transportada pelo ultravioleta longínquo, uma das faixas mais energéticas do ultravioleta, que se estende entre 122 nm e 200 nm de comprimento de onda.”

Disponível em <https://mundoeducacao.uol.com.br/>. Adaptado.

“De acordo com a professora Patricia Nicolucci, da USP, há dois tipos de radiação: a ionizante e a não ionizante. Mas elas possuem características diferentes de interação com o corpo humano. [Alguns tipos de radiação] são consideradas não ionizantes porque a energia não é suficiente para liberar elétrons quando interagem com o tecido do corpo humano ou qualquer outro material. Já a radiação ionizante, utilizada em medicina nuclear e em radioterapia, tem uma energia maior, o que lhe confere essa característica de tirar elétrons dos átomos da matéria com a qual interage’.”

Disponível em <https://www5.usp.br/noticias/>. Adaptado.

Com base nos textos e nos seus conhecimentos, assinale a alternativa correta.

- (A) A luz de lâmpadas brancas, as micro-ondas e o *laser* vermelho podem ser considerados exemplos de radiação não ionizante.
- (B) Radiação eletromagnética de comprimentos de onda maiores tem um efeito ionizante mais acentuado do que a de comprimentos de onda menores.

(C) Luz visível não pode ser considerada uma forma de radiação, uma vez que tem efeitos desprezíveis sobre tecidos do corpo humano.

(D) O efeito fotoelétrico é um exemplo de interação de radiação não ionizante com a matéria.

(E) A liberação de elétrons de moléculas de tecidos do corpo humano por radiações ionizantes não afeta as propriedades químicas dessas moléculas.

**Resolução:** alternativa A.

(A) Correta. A luz de lâmpadas brancas, as micro-ondas e o *laser* vermelho podem ser considerados exemplos de radiação não ionizante, pois não provocam a liberação de elétrons dos materiais atingidos.

(B) Incorreta. Quanto menor o comprimento de onda da radiação eletromagnética, maior será a energia e conseqüente o efeito ionizante.

$$v = \lambda \times f \Rightarrow f = \frac{v}{\lambda} \text{ (I)}$$

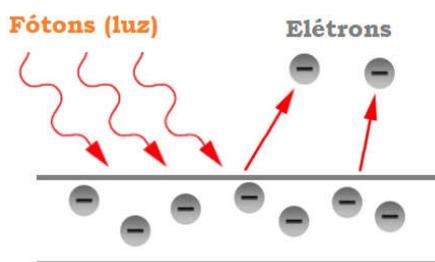
$$E = h \times f \text{ (II)}$$

Substituindo (I) em (II), vem :

$$E = h \times \frac{v}{\lambda} \Rightarrow \uparrow E = \frac{h \times v}{\lambda \downarrow}$$

(C) Incorreta. Luz visível pode ser considerada radiação eletromagnética.

(D) Incorreta. O efeito fotoelétrico é um exemplo de interação de radiação ionizante com a matéria, pois elétrons podem ser retirados de determinados materiais a partir da incidência de fótons.

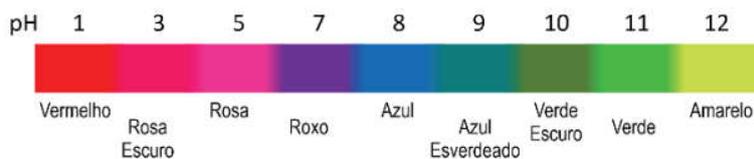


(E) Incorreta. A liberação de elétrons de moléculas de tecidos do corpo humano por radiações ionizantes afeta as propriedades químicas dessas moléculas devido à formação de íons com propriedades eletrostáticas.

**14.** A obra “Rosa e Azul”, também conhecida como “As Meninas Cahen d’Anvers”, é uma pintura a óleo de Pierre-Auguste Renoir.



Numa aula de artes, solicitou-se aos alunos que fizessem uma releitura dessa obra utilizando uma “tinta” preparada com extrato de repolho roxo. Esse extrato fica rosa em valores de pH menores que 5 e azul em valores próximos a 8, conforme figura a seguir, que mostra a cor da solução em diferentes valores de pH.

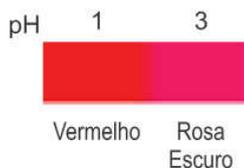


Com base no exposto, qual das alternativas apresenta compostos ou produtos que poderiam ser usados para preparar uma “tinta” rosa/vermelha e uma azul/verde empregando o extrato de repolho roxo?

- |                          |                      |
|--------------------------|----------------------|
| Rosa/Vermelha            | Azul/Verde           |
| (A) Açúcar               | Sal de cozinha       |
| (B) Sal de cozinha       | Bicarbonato de sódio |
| (C) Bicarbonato de sódio | Vinagre              |
| (D) Açúcar               | Soda cáustica        |
| (E) Suco de limão        | Bicarbonato de sódio |

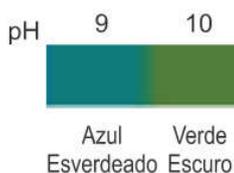
**Resolução:** alternativa E.

“Tinta” rosa/vermelha: pH entre 1 e 3 (meio ácido).



O pH do suco de limão é ácido e menor do que o do vinagre, logo é adequado para a “tinta” vermelho/rosa.

“Tinta” azul/verde: pH entre 9 e 10 (meio básico).



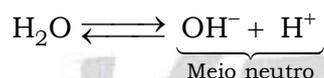
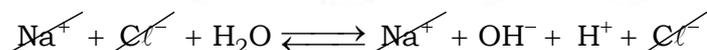
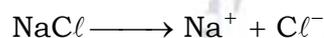
O pH do bicarbonato de sódio é básico e menor do que o pH da soda cáustica, logo é mais adequado para a “tinta” azul/verde.

**Observação teórica:**

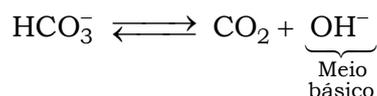
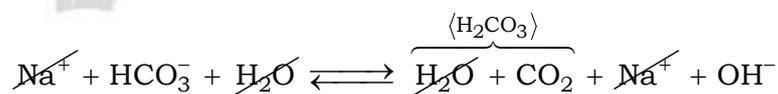
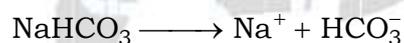
Açúcar: pH entre 5,2 e 6,8 (aproximadamente); rosa/roxo.

Sal de cozinha: pH entre 7,37 e 7,44 (aproximadamente); roxo.

NaCl: pH neutro (igual a 7); roxo.



Bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>): pH em torno de 9; azul esverdeado.

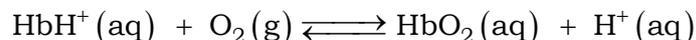


Vinagre (solução de ácido acético; ácido fraco): pH em torno de 2,79; rosa escuro.

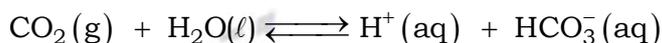
Soda cáustica (NaOH; base forte): pH em torno de 14; acima de amarelo.

Suco de limão (solução com ácido cítrico e ácido ascórbico): pH em torno de 2,3; vermelho/rosa escuro.

15. O processo de transporte de  $O_2$  para a respiração pode ser entendido como um processo de equilíbrio químico entre a hemoglobina (Hb) e o  $O_2$ . A Hb é uma proteína do sangue responsável pelo transporte do  $O_2$  que também pode existir na forma protonada como  $HbH^+$ . Dependendo da concentração de  $CO_2$ , podem ocorrer a alcalose ou a acidose respiratória. A ligação do oxigênio com a  $HbH^+$  gera a forma oxigenada ( $HbO_2$ ), como pode ser representado pela equação química simplificada:



O dióxido de carbono liberado na respiração pode alterar esse equilíbrio devido à formação de ácido carbônico, representado pela equação:

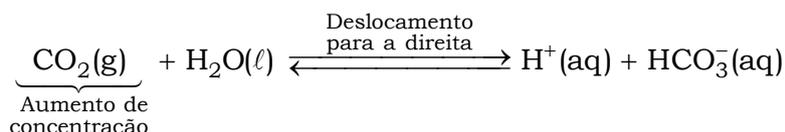


Com base nessas informações, é correto afirmar:

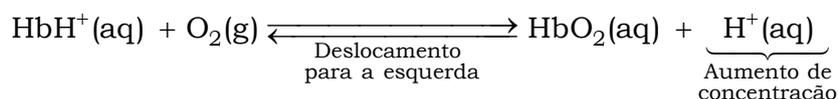
- (A) Nos pulmões, onde a concentração de oxigênio é mais elevada, a forma de hemoglobina favorecida é a protonada.
- (B) Nos tecidos humanos, onde é consumido  $O_2$  pelo metabolismo, a forma de hemoglobina favorecida é a  $HbO_2$ .
- (C) Quando uma pessoa expira mais depressa que o normal, a concentração de dióxido de carbono no seu sangue diminui e, nessas situações, a forma de hemoglobina favorecida é a forma protonada.
- (D) Nos tecidos humanos, onde é liberado dióxido de carbono produzido pelo metabolismo, a forma de hemoglobina favorecida é a forma protonada.
- (E) Nos tecidos humanos, onde é liberado dióxido de carbono produzido pelo metabolismo, a forma de hemoglobina favorecida é a  $HbO_2$ .

**Resolução:** alternativa D.

O dióxido de carbono ( $CO_2$ ) produzido pelo metabolismo é liberado nos tecidos humanos. Conseqüentemente, a concentração de cátions  $H^+$  aumenta devido ao deslocamento para a direita do equilíbrio representado a seguir.

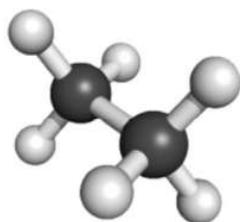


Com o aumento da concentração de cátions  $H^+$  ocorre a produção da forma protonada da hemoglobina ( $HbH^+$ ) devido ao deslocamento para a esquerda do equilíbrio abaixo.

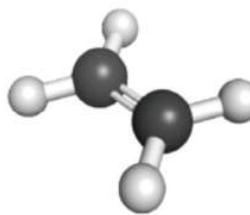


Segunda fase

**Questão 1.** Uma das formas de se compreender estruturas de moléculas orgânicas é utilizando modelos como os apresentados a seguir para as moléculas de etano e de eteno.



Etano



Eteno

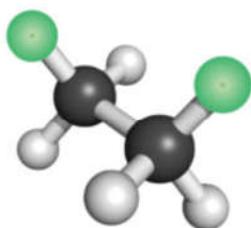
a) Complete, na folha de respostas, os átomos correspondentes a cada tipo de bolinha do modelo de etano.

Folha de respostas:

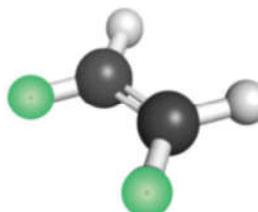
Molécula	Bolinha clara	Bolinha escura

b) O etino, também conhecido como acetileno, é um composto usado como gás de solda e como matéria prima para centenas de outros compostos. Usando a notação de Lewis, desenhe, na folha de respostas, a molécula de acetileno. Essa molécula apresenta algum tipo de isomeria?

c) Considere que dois dos átomos representados pelas bolinhas claras foram substituídos por outro átomo distinto (verde) em cada molécula, como na figura a seguir. Em qual das moléculas geradas poderia ocorrer isomeria geométrica? Pinte, na tabela periódica na folha de respostas, três elementos que poderiam representar a bolinha verde.



Molécula A



Molécula B

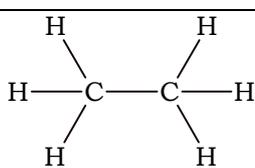
Folha de respostas:

1	2											13	14	15	16	17	18	
1	H																	He
2	Li	Be										B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

**Resolução:**

a) Preenchimento da tabela:

Molécula (Etano)	Bolinha clara	Bolinha escura
	Hidrogênio (H)	Carbono (C)

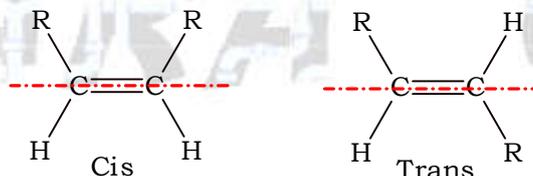
b) Desenho do Etino ( $H-C \equiv C-H$ ) de acordo com a notação de Lewis:



O Etino ou Acetileno não apresenta isomeria.

c) Molécula gerada na qual poderia ocorrer isomeria geométrica cis-trans: molécula B.

Na molécula do Eteno, a bolinha verde poderia representar um elemento químico do grupo 17 ou família VIIA, pois faz uma ligação covalente com um átomo carbono.



Por exemplo: Flúor, cloro, bromo e iodo.

Pintando três elementos, vem:

	1																	18
1	H	2											13	14	15	16	17	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

**Questão 2.** O diamante, uma estrutura cristalina de carbono, é o material mais duro encontrado na natureza. Mastigar diamantes provavelmente quebraria os dentes e a sua ingestão causaria desconforto. Entretanto, há uma forma extravagante de ingerir um diamante, que é utilizá-lo para produzir água com gás, como no seguinte procedimento:

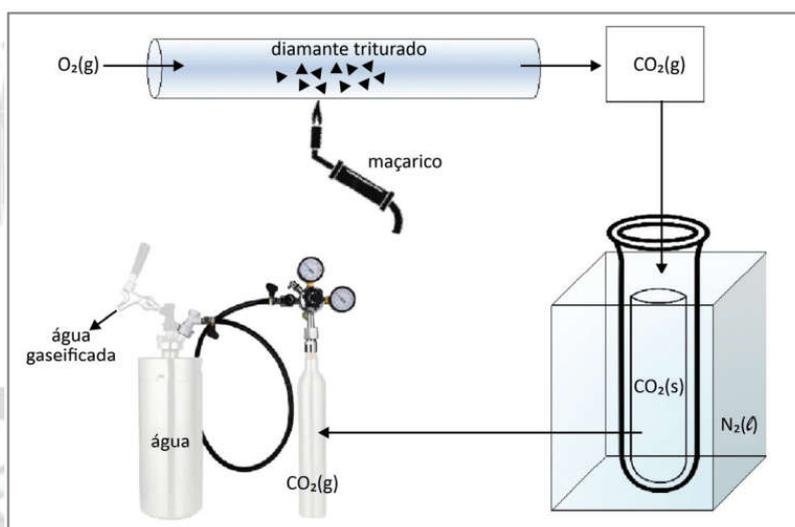
1 – O diamante triturado foi inserido dentro de um tubo de vidro;

2 – Foi injetado oxigênio gasoso no tubo de vidro, que foi aquecido com um maçarico;

3 – O gás produzido foi recolhido dentro de um tubo de ensaio imerso em nitrogênio líquido;

4 – Todo o sólido formado dentro do tubo de ensaio foi transferido para um cilindro de gás de volume interno de 1 L com a válvula fechada. Todo o  $\text{CO}_2$  sublimou dentro desse cilindro;

5 – O cilindro de gás foi então conectado a uma garrafa de água, que foi gaseificada com a abertura da válvula do cilindro.



**a)** Com base no esquema, a temperatura de fusão do  $\text{N}_2$  é maior, menor ou igual a temperatura de fusão do  $\text{CO}_2$ ?

**b)** Se um experimento exatamente igual for realizado trocando o volume de diamante utilizado pelo mesmo volume de grafite, a quantidade de  $\text{CO}_2$  formado ao fim do processo será menor, igual ou maior? Explique.

**c)** Partindo-se de 3 g de diamante, qual a massa de gelo seco obtida? Qual será a pressão gerada pelo  $\text{CO}_2(\text{g})$  dentro do cilindro de gás a  $27^\circ\text{C}$ ? Considere que o rendimento do experimento é de 100 %.

Note e adote:

Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ): Grafite = 2,0; Diamante = 3,5.

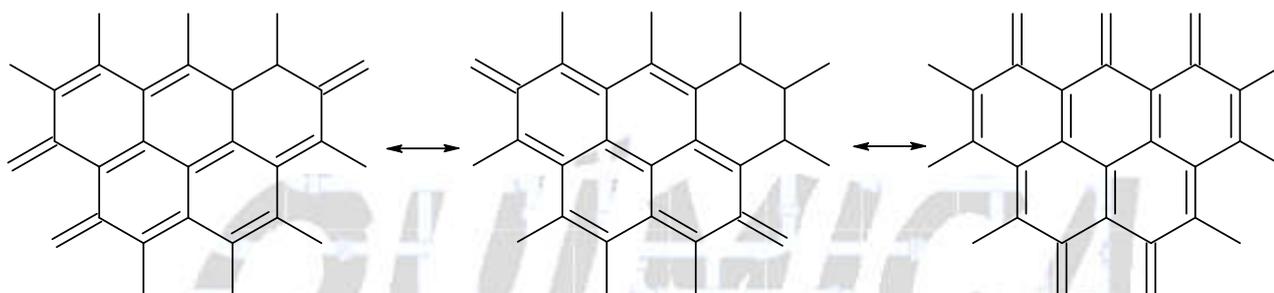
Massas molares ( $\text{g}/\text{mol}$ ): C = 12; O = 16.

Constante universal dos gases ideais:  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

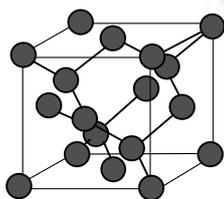
**Resolução:**

**a)** Com base no esquema, o  $N_2(l)$  foi utilizado para causar a sublimação do gás carbônico ( $CO_{2(g)} \xrightarrow{\text{sublimação}} CO_{2(s)}$ ), pois sua temperatura de fusão (mudança do estado de agregação líquido para sólido e vice-versa) é menor do que a do  $CO_2$ . Assim, pode ocorrer a transferência de calor necessária ao processo.

**b)** Grafite (menos compacto):



Diamante (mais compacto):



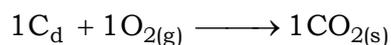
Para um valor de massa constante (padrão), o volume ocupado pelo grafite é maior, logo sua densidade é menor do que a do diamante.

$$d_{\text{Grafite}} (2,0 \text{ g/cm}^3) < d_{\text{Diamante}} (3,5 \text{ g/cm}^3)$$

Utilizando-se o mesmo volume e substituindo-se diamante por grafite, a quantidade de  $CO_2$  formada ao final do processo será menor, pois a massa de carbono por  $cm^3$  de material no grafite é menor do que no diamante.

**c)** Cálculo da massa de gelo ( $CO_{2(s)}$ ) seco obtida:

$$C = 12; CO_2 = 1 \times 12 + 2 \times 16 = 44$$



$$12 \text{ g} \text{ ————— } 44 \text{ g}$$

$$3 \text{ g} \text{ ————— } m_{CO_{2(s)}}$$

$$m_{CO_{2(s)}} = \frac{3 \text{ g} \times 44 \text{ g}}{12 \text{ g}}$$

$$m_{CO_{2(s)}} = 11 \text{ g}$$

Cálculo da pressão gerada pelo CO<sub>2</sub>(g) dentro do cilindro de gás a 27 °C:

$$m_{\text{CO}_2} = 11 \text{ g}; M_{\text{CO}_2} = 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T = 27 + 273 = 300 \text{ K}$$

$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$V_{\text{interno}} = 1 \text{ L}$$

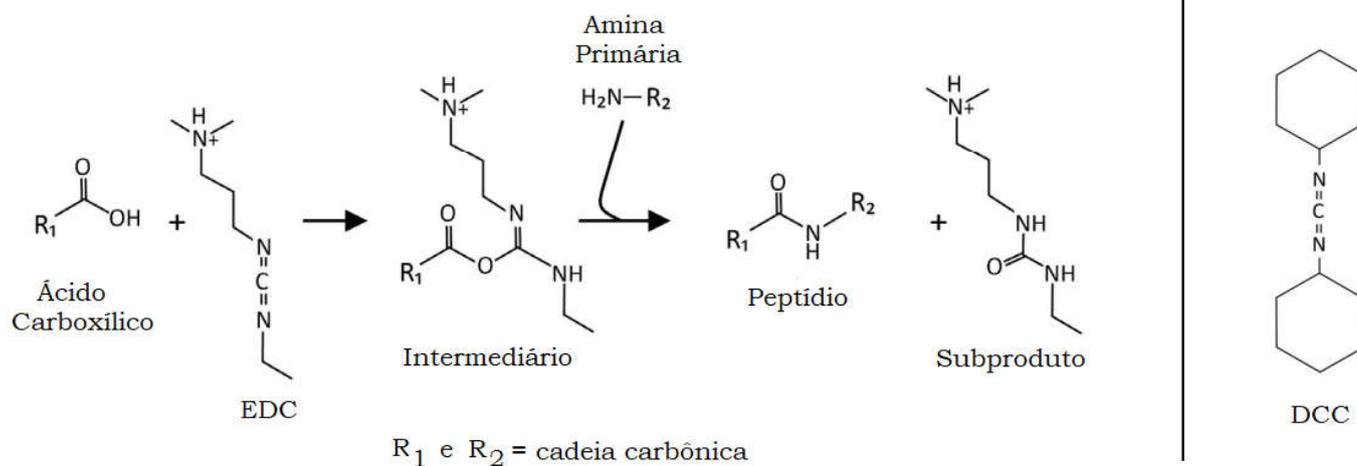
$$P \times V_{\text{interno}} = n_{\text{CO}_2} \times R \times T$$

$$P \times V_{\text{interno}} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} \times R \times T$$

$$P \times 1 \text{ L} = \frac{11 \text{ g}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}$$

$$P = 6,15 \text{ atm}$$

**Questão 3.** Em laboratório, os peptídeos podem ser sintetizados com reagentes que promovem a ligação entre diferentes aminoácidos. O EDC é um composto que pode ser utilizado em solução aquosa com essa finalidade, como representado a seguir:



Um reagente similar chamado de DCC, representado acima, também pode ser utilizado para promover o mesmo tipo de reação, mas não é indicado para o uso em meios polares, como soluções aquosas.

**a)** Escreva, no quadro da folha de respostas, a estrutura do subproduto formado quando DCC é utilizado em substituição ao EDC.

**Quadro da folha de respostas:**

b) O DCC é menos adequado para ser utilizado em solução aquosa do que o EDC por ser menos solúvel. Indique, no quadro da folha de respostas, quais tipos de interações intermoleculares justificam a diferença de solubilidade de cada uma dessas espécies em água.

**Quadro da folha de respostas:**

	Tipo de interação intermolecular com a água
EDC	
DCC	

Um dos métodos utilizados para quantificar proteínas é o método de Kjeldahl, no qual é realizada a determinação da quantidade de matéria nitrogenada total em uma amostra. Esse método consiste em degradar toda a proteína de forma que todos os átomos de nitrogênio da amostra sejam convertidos em sulfato de amônio.

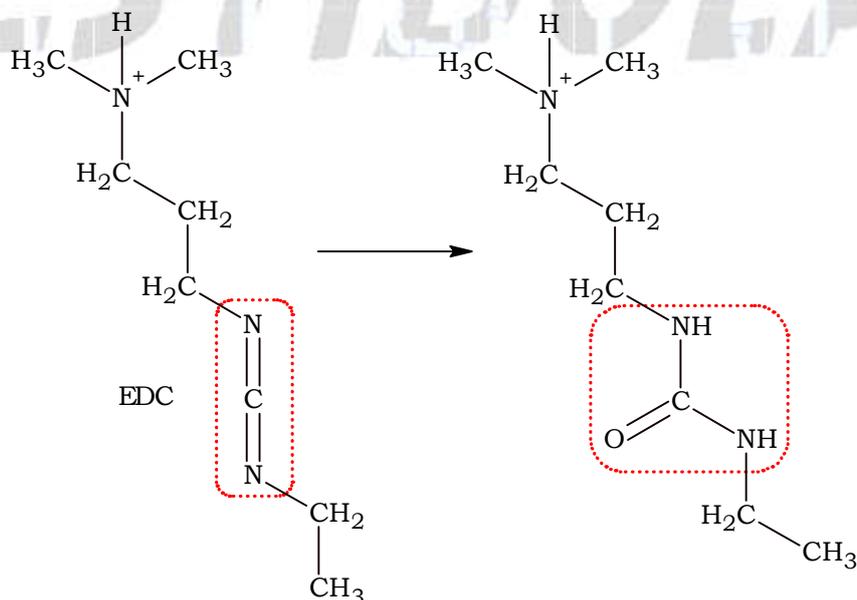
c) Considere uma amostra de 550,2 mg de um peptídeo de fórmula molecular  $C_{123}H_{193}N_{35}O_{37}$  que foi submetida ao método de Kjeldahl. Calcule a quantidade total máxima de mols de sulfato de amônio  $((NH_4)_2SO_4)$  que seria produzida pela análise dessa amostra utilizando esse método.

Note e adote:

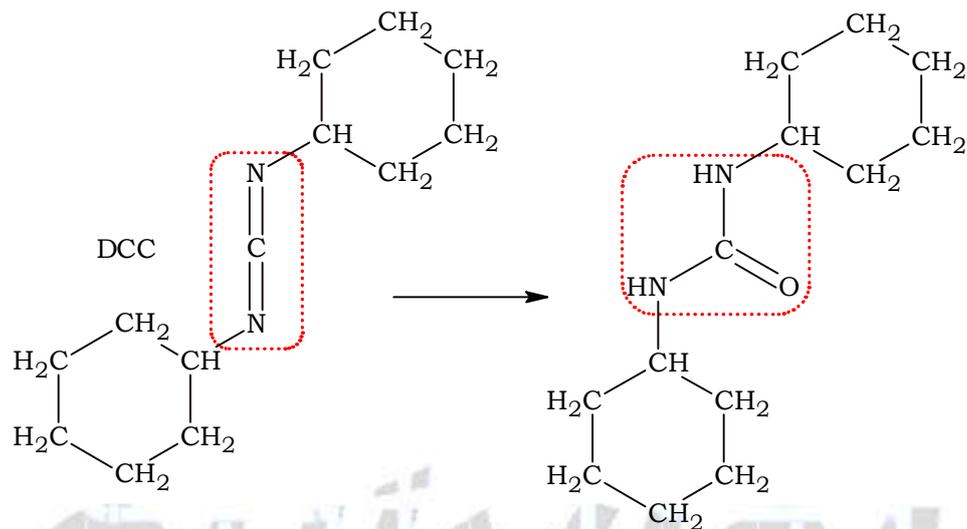
Massa molar do  $C_{123}H_{193}N_{35}O_{37}$ : 2751 g/mol.

**Resolução:**

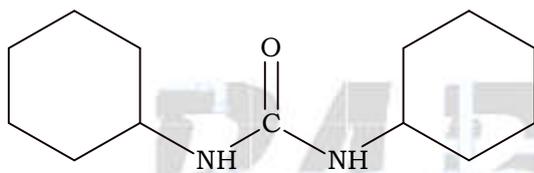
a) De acordo com o modelo representado na figura do enunciado, ocorre a troca de grupos de átomos mostrada a seguir.



Então para o DCC, teremos:



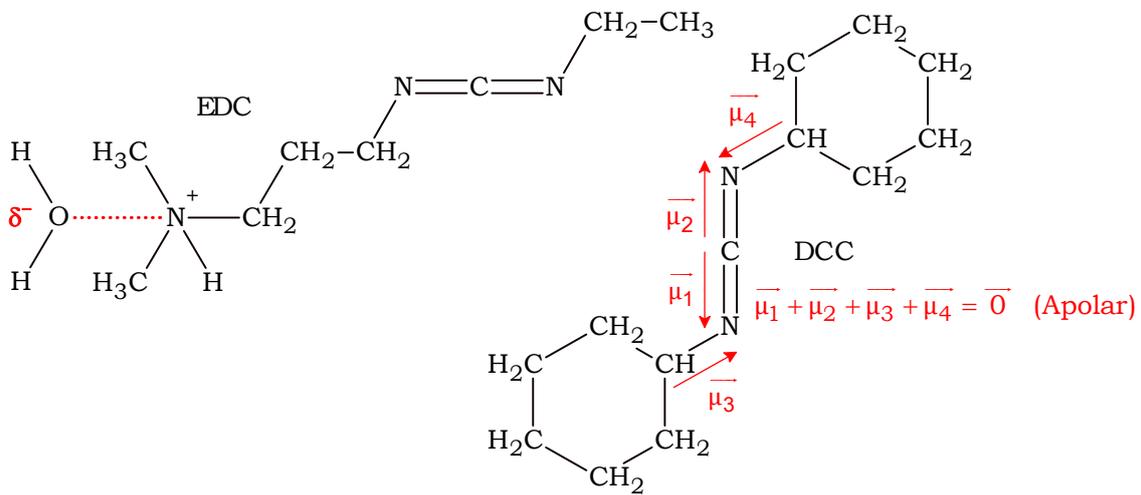
Estrutura do subproduto formado:



**b)** Indicação (no quadro fornecido) dos tipos de interações intermoleculares que justificam a diferença de solubilidade entre o EDC e o DCC em água.

Tipo de interação intermolecular com a água	
EDC	Íon – dipolo ou Cátion – dipolo
DCC	Dipolo induzido – Dipolo induzido

A ligação íon–dipolo ou cátion–dipolo formada com a água na extremidade da estrutura do EDC é significativamente intensa. Já o DCC é predominantemente apolar, conseqüentemente menos solúvel em água que é uma substância polar.



c) De acordo com o texto do enunciado, a proteína é degradada de forma que todos os átomos de nitrogênio da amostra sejam convertidos em sulfato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Então:

$$n_{\text{N (proteína)}} = n_{\text{N ((NH}_4)_2\text{SO}_4)}$$

$$\text{C}_{123}\text{H}_{193}\text{N}_{35}\text{O}_{37} = 2751 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m_{\text{C}_{123}\text{H}_{193}\text{N}_{35}\text{O}_{37}} = 550,2 \text{ mg} = 550,2 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$\underbrace{1 \text{C}_{123}\text{H}_{193}\text{N}_{35}\text{O}_{37}}_{35 \text{ mol de átomos de N}} : \underbrace{\frac{35}{2} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}_{35 \text{ mol de átomos de N}} \Rightarrow 1 \text{C}_{123}\text{H}_{193}\text{N}_{35}\text{O}_{37} : 17,5 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$

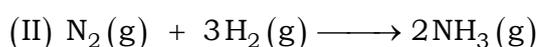
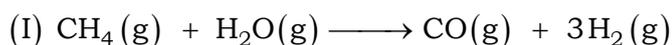
$$2751 \text{ g} \text{ ————— } 17,5 \text{ mol}$$

$$550,2 \times 10^{-3} \text{ g} \text{ ————— } n_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$$

$$n_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = \frac{550,2 \times 10^{-3} \text{ g} \times 17,5 \text{ mol}}{2751 \text{ g}}$$

$$n_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 3,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

**Questão 4.** Os acontecimentos globais recentes mostraram a importância da oferta de fertilizantes nitrogenados, como amônia e ureia, para a manutenção da segurança alimentar da população mundial. As mudanças na disponibilidade de gás natural impactam diretamente a produção de fertilizantes nitrogenados. As reações a seguir mostram o processo de formação de amônia e ureia a partir do gás natural:



Com base nessas informações e seus conhecimentos, responda:

- a) Qual o principal componente do gás natural utilizado na produção de fertilizantes nitrogenados?
- b) Uma outra forma de gerar H<sub>2</sub> para a reação II é por meio da eletrólise da água utilizando energia solar. Escreva a equação balanceada da reação de eletrólise da água. Dê um argumento que justifique essa fonte de hidrogênio tornar o processo mais sustentável.
- c) O Brasil consome cerca de 6 milhões de toneladas de ureia por ano. Considerando que toda a produção de ureia tenha o metano como partida, qual a massa, em toneladas, de gás natural necessária para a obtenção de 6 milhões de toneladas de ureia? Considere que o metano corresponde a 50 %, em massa, de gás natural.

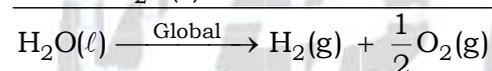
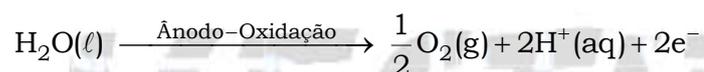
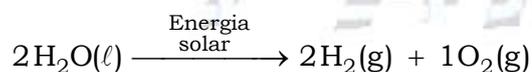
Note e adote:

Massas molares (g/mol): H = 1; C = 12; N = 14; O = 16.

**Resolução:**

a) O principal componente do gás natural utilizado na produção de fertilizantes nitrogenados é o metano (CH<sub>4</sub>).

b) Equação balanceada da reação de eletrólise da água utilizando energia solar:



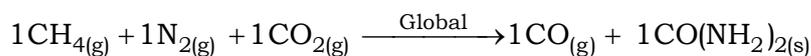
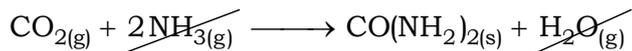
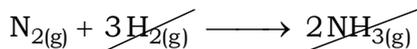
A energia solar, que pode ser utilizada para fazer a eletrólise da água e obter gás hidrogênio (reagente na reação II), é considerada um tipo de energia limpa. Além disso, a água é uma substância renovável e sustentável.

c) Cálculo da massa, em toneladas, de gás natural (CH<sub>4</sub>) necessária para a obtenção de 6 milhões de toneladas de ureia (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>):

$$\text{CH}_4 = 1 \times 12 + 4 \times 1 = 16; \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1 \times 12 + 1 \times 16 + 2 \times 14 + 4 \times 1 = 60$$

$$m_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} = 6 \text{ milhões de toneladas} = 6 \times 10^6 \text{ t}$$

$$m_{\text{CH}_4} = \frac{50}{100} \times m_{\text{Gás natural}} = 0,50 \times m_{\text{Gás natural}}$$



$$16 \text{ g} \text{-----} 60 \text{ g}$$

$$0,50 \times m_{\text{Gás natural}} \text{-----} 6 \times 10^6 \text{ t}$$

$$m_{\text{Gás natural}} = \frac{16 \text{ g} \times 6 \times 10^6 \text{ t}}{0,50 \times 60 \text{ g}}$$

$$m_{\text{Gás natural}} = 3,2 \times 10^6 \text{ t}$$

**Questão 5.** O escurecimento de joias e artigos de prata ocorre devido à reação da prata, na presença de oxigênio atmosférico, com compostos de enxofre presentes no próprio ambiente, formando o sulfeto de prata, que é um composto de coloração preta.

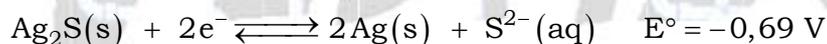
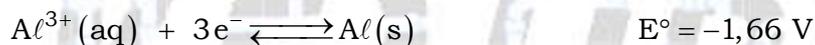
Essa reação é representada a seguir:



Uma das receitas caseiras para o clareamento da prata é descrita a seguir:

1. Adicionar uma solução aquecida de água, sal de cozinha e bicarbonato de sódio em um recipiente forrado internamente com papel alumínio;
2. Adicionar o objeto de prata no recipiente com a solução e deixar reagir por 3 minutos;
3. Retirar o objeto de prata, lavar com água em abundância e secar.

Considerando que os potenciais padrão de redução do  $\text{Al}^{3+}$  e do  $\text{Ag}_2\text{S}$  são:



**a)** Escreva, no quadro da folha de respostas, o número de oxidação da prata antes do escurecimento e no composto formado depois do escurecimento.

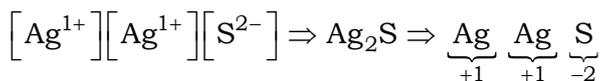
**b)** Escreva a equação global balanceada e calcule a diferença de potencial da reação de clareamento da prata (restituição da prata metálica).

**c)** Outra receita caseira envolve o uso de pasta de dente, que contém fluoreto, na limpeza de objetos de prata por abrasão e polimento da sua superfície. Considerando que o potencial de redução ( $E^\circ$ ) do flúor é de +2,87 V, a presença de fluoreto contribui para a limpeza da prata? Justifique com base no potencial da reação global.

**Resolução:**

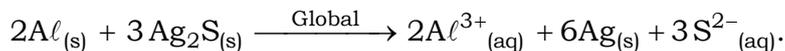
**a)** Número de oxidação da prata antes do escurecimento (Ag): 0 (zero).

Número de oxidação da prata no composto formado depois do escurecimento: +1.

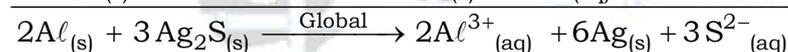
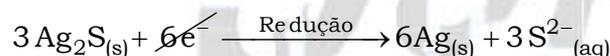
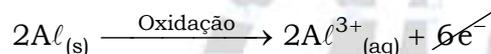
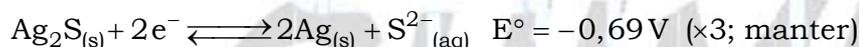


$$\text{Nox}(\text{Ag}) = +1$$

**b)** Equação global balanceada da reação de clareamento da prata:



$$-0,69V > -1,66V$$



Cálculo da diferença de potencial da reação de clareamento da prata:

$$-0,69V > -1,66V$$

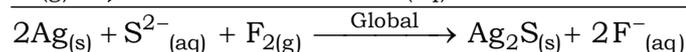
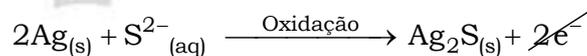
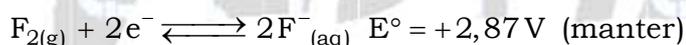
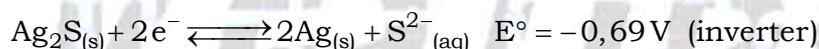
$$\Delta E = E_{\text{maior}} - E_{\text{menor}}$$

$$\Delta E = -0,69V - (-1,66V)$$

$$\Delta E = +0,97V$$

**c)** Considerando +2,87 V como sendo o valor do potencial de redução ( $E^\circ$ ) do flúor, para um processo espontâneo, vem:

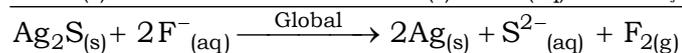
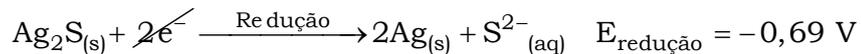
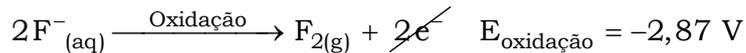
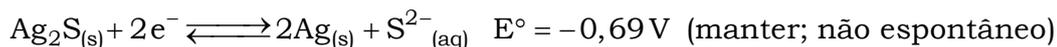
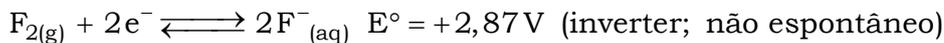
$$+2,87V > -0,69V$$



Conclusão: o fluoreto não contribui para a limpeza da prata, pois o  $Ag_2S$  não é degradado, ou seja, aparece no produto final.

**Outro modo de resolução para o item c:**

Considerando +2,87 V como sendo o valor do potencial de redução ( $E^\circ$ ) do flúor, para um processo não espontâneo, vem:



$$\Delta E = E_{\text{oxidação}} + E_{\text{redução}}$$

$$\Delta E = -2,87\text{V} + (-0,69\text{V})$$

$$\Delta E = -3,56\text{V}$$

$\Delta E < 0 \Rightarrow$  Processo não espontâneo.

Conclusão: o fluoreto não contribui para a limpeza da prata, pois este processo não é espontâneo.

**Questão 6.** Um processo típico de adulteração do leite envolve uma simples diluição com água. Essa adulteração pode ser avaliada pela quantidade de proteína na amostra. Segundo pesquisadores do CENA-USP (Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade São Paulo), as proteínas do leite podem ser precipitadas com sulfato de cobre em meio salino por efeito dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ . Pela quantidade de  $\text{Cu}^{2+}$  remanescente em solução, é possível calcular, por diferença, a quantidade de proteína na amostra.

**a)** Esboce, na folha de respostas, um gráfico da variação da concentração de proteína em função do volume de água adicionado ao leite.

**b)** Suponha que uma amostra de 1L de leite não adulterado foi tratada com uma certa quantidade de sulfato de cobre, de modo que toda a proteína presente na amostra fosse precipitada. Se essa mesma quantidade de sulfato de cobre for utilizada em 1L de uma amostra de leite adulterado por diluição, a solução remanescente terá menor, maior ou a mesma concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  livre em solução? Justifique.

**c)** Uma forma de quantificar os íons  $\text{Cu}^{2+}$  na solução remanescente é por meio de titulação utilizando um agente complexante como o EDTA, que se liga ao  $\text{Cu}^{2+}$  formando um complexo estável de coloração azul. Sabendo que o ponto final da titulação de 10 mL da solução remanescente ocorre quando 25 mL de EDTA 0,01 mol/L são utilizados para complexar o  $\text{Cu}^{2+}$ , calcule a concentração de  $\text{Cu}^{2+}$ , em mol/L, nessa solução, considerando que a estequiometria do  $\text{Cu}^{2+}$  com EDTA é de 1:1, ou seja, na viragem, o número de mols de EDTA e de  $\text{Cu}^{2+}$  são iguais.

**Resolução:**

a) Quanto maior o volume de água adicionado ao leite, menor a concentração da proteína.

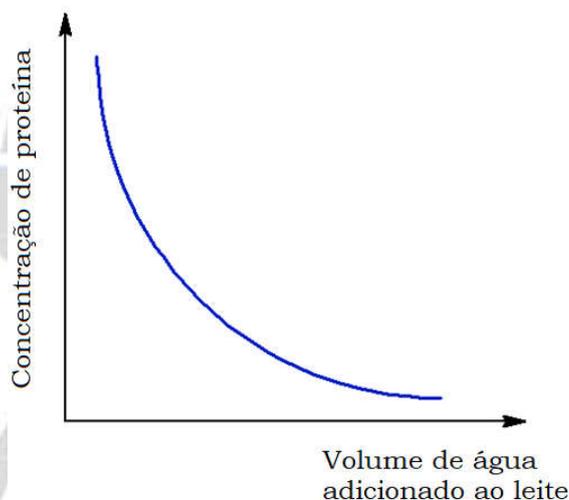
$$\text{Concentração} = \frac{\text{Quantidade de proteína}}{V_{\text{água adicionado}}}$$

$$\underbrace{\text{Quantidade de proteína}}_{\text{Constante}} = \text{Concentração} \times V_{\text{água adicionado}}$$

$$\text{Concentração} \uparrow \times V_{\text{água adicionado}} \downarrow = k$$

$$\text{Concentração} \downarrow \times V_{\text{água adicionado}} \uparrow = k$$

Esboço de um gráfico da variação da concentração de proteína em função do volume de água adicionado ao leite:



b) 1 L de leite adulterado tem menos proteína do que 1 L de leite não adulterado. Portanto, se for utilizada a mesma quantidade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  do leite não adulterado no leite adulterado, a solução remanescente deste terá maior concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  livres, pois existirá menos proteína presente em solução.

c) Cálculo da concentração de  $\text{Cu}^{2+}$ , em mol/L, nessa solução:

$$[\text{EDTA}] = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; V = 25 \text{ mL} = 0,025 \text{ L}$$

$$[\text{EDTA}] = \frac{n_{\text{EDTA}}}{V} \Rightarrow n_{\text{EDTA}} = [\text{EDTA}] \times V$$

$$n_{\text{EDTA}} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0,025 \text{ L} = 0,00025 \text{ mol}$$

1 mol de  $\text{Cu}^{2+}$  : 1 mol de EDTA

0,00025 mol ( $\text{Cu}^{2+}$ ) : 0,00025 mol (EDTA)

$V_{\text{solução remanescente}} = 10 \text{ mL} = 0,01 \text{ L}$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{n_{\text{Cu}^{2+}}}{V_{\text{solução remanescente}}} = \frac{0,00025 \text{ mol}}{0,01 \text{ L}}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$