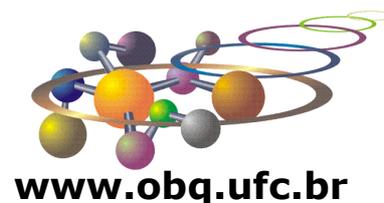


20.04.2007



CADERNO DE QUESTÕES

QUESTÃO 1

(10 PONTOS)

Uma forma cristalina apresenta uma série de faces que estão relacionadas de forma simétrica. Para designar uma forma cristalina utilizam-se os índices de Miller {hkl} ou os índices de Miller-Bravais {hkil}.

Determine os índices de Miller para:

- um sistema cristalino cujas faces têm os seguintes parâmetros 1a, 1b, 1c.
- um paralelepípedo de arestas 1, 2, 3 com um dos vértices na origem, ou seja, cujos planos que interceptam os eixos x, y e z são: (1,0,0), (0,2,0) e (0,0,3).

QUESTÃO 2

(15 PONTOS)

- Observa-se que uma reação de decomposição de primeira ordem tem as seguintes constantes de velocidade nas temperaturas mencionadas:

$K/(10^{-3}\text{s}^{-1})$	2,46	25,1	576
$0/^\circ\text{C}$	0	20,0	40,0

Estime a energia de ativação

- O equilíbrio  $A \rightleftharpoons B$  é de primeira ordem nos dois sentidos.
  - Deduza a expressão da concentração de A em função do tempo.  
A molaridade inicial de A é  $[A]_0$  e a de B é  $[B]_0$ .
  - Qual a composição final do sistema?

QUESTÃO 3

(15 PONTOS)

- Explique, com base no modelo atômico quântico, se há diferença entre os espectros de absorção (ou emissão) dos isótopos  $^1\text{H}$  e  $^2\text{H}$  do átomo de hidrogênio.
- Para a reação:  $\text{H}_{2(\text{g})} + \text{I}_{2(\text{g})} = 2\text{HI}_{(\text{g})}$ , tem-se que:  $K_p(448^\circ\text{C}) = 50,0$  e  $K_p(350^\circ\text{C}) = 66,9$ .

Calcule  $\Delta H^\circ$  para essa reação.  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

**QUESTÃO 4**

**(15 PONTOS)**

Uma solução de  $\text{FeCl}_3$  foi preparada através da dissolução de 825 mg do sal em água suficiente para preparar 100 mL de solução. Em seguida, uma alíquota de 50 mL desta solução foi titulada com  $\text{NaOH}$   $0,092 \text{ mol.L}^{-1}$ .

a) Calcule:

a.1) O pH da solução inicial.

a.2) As concentrações das espécies  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_5(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  no ponto de equivalência.

a.3) O pH da solução no ponto de equivalência.

$$(K_a = 6,3 \times 10^{-3}, K_w = 1,0 \times 10^{-14})$$

b) Utilize as substâncias e os valores de potenciais redox padrão listados abaixo para escrever as equações iônicas líquidas balanceadas que representam as reações favorecidas termodinamicamente para oxidar Fe(II) a Fe(III) ou reduzir Fe(III) a Fe(II), sob condições padrões.

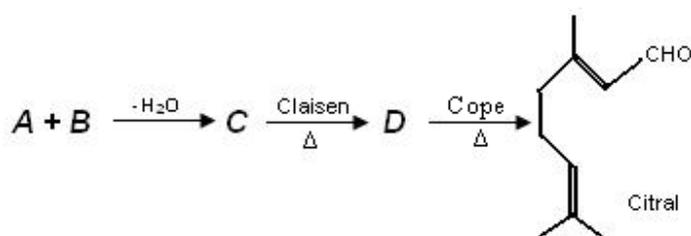
Forma oxidada	Forma reduzida	$E^\circ, \text{V}$
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{MnO}_4^- (+\text{H}^+)$	$\text{Mn}^{2+} (+\text{H}_2\text{O})$	+1,52
$\text{I}_2$	$\text{I}^-$	+0,54
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (+\text{H}^+)$	$\text{Cr}^{3+} (+\text{H}_2\text{O})$	+1,33

**QUESTÃO 5**

**(10 PONTOS)**

O citral, um intermediário chave para a síntese da vitamina A, pode ser preparado industrialmente a partir da reação de adição de 3-metilbut-3-enal (A) e 3-metilbut-2-en-1-ol (B) que desidrata para gerar o éter alílico e vinílico (C) que sob aquecimento passa por dois rearranjos, gerando o produto final.

Escreva o mecanismo de cada etapa, indicando o tipo de rearranjo e a estrutura dos compostos C e D.



**QUESTÃO 6****(15 PONTOS)**

Um composto **A** apresenta em seu espectro de massas o pico do íon molecular a  $m/z$  137. Seu espectro de RMN  $^1\text{H}$  contém dois dupletos em  $\delta$  7,05 (2H) e 6,71 (2H) com  $J = 8,4$  Hz e dois tripletos em  $\delta$  3,46 (2H) e 2,74 (2H) com  $J = 7,5$  Hz, além de outros sinais, cujos deslocamentos químicos são sensíveis à concentração e à variação de pH. O espectro na região do infravermelho mostra bandas acima de  $3300\text{ cm}^{-1}$ .

Na reação de **A** com **B** ocorre liberação ácido clorídrico e a formação do composto **C**, originalmente relatado de uma espécie vegetal pertencente à família Annonaceae. O espectro na região do infravermelho de **C**, difere basicamente do espectro de **A**, por apresentar adicionalmente uma banda forte em  $1656\text{ cm}^{-1}$ . Da mesma forma, seu espectro de RMN  $^1\text{H}$  apresenta, adicionalmente, dois dupletos em  $\delta$  6,42 e 7,41 com  $J = 15,7$  Hz e dois simpletos em  $\delta$  6,83 (2H) e em  $\delta$  3,85 (6H). Os dados obtidos do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de **C** estão apresentados no quadro a seguir e, destes sinais, 5 correspondem a dois carbonos ( $\delta$ 149,2; 130,5; 116,0; 106,1 e 56,5).

A reação de **C** com diazometano conduz à formação do composto **D** cuja fórmula molecular é  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_5$ .

- Determine as estruturas dos compostos **A**, **B**, **C** e **D**.
- Esquematize a equação da reação que conduz à formação do composto **C**.
- Atribua os sinais em  $\delta$  6,42 e 7,41 aos respectivos hidrogênios da estrutura e justifique sua resposta.

Dados de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto **C**.

Carbono normal	DEPT 135	DEPT 90
168,8	não aparece	não aparece
118,8	positivo	positivo
142,0	positivo	positivo
126,9	não aparece	não aparece
106,1*	positivo	positivo
149,2*	não aparece	não aparece
131,2	não aparece	não aparece
42,2	negativo	não aparece
35,5	negativo	não aparece
131,0	não aparece	não aparece
130,5*	positivo	positivo
116,0*	positivo	positivo
156,6	não aparece	não aparece
56,5*	positivo	não aparece

\*Sinais de 2 carbonos

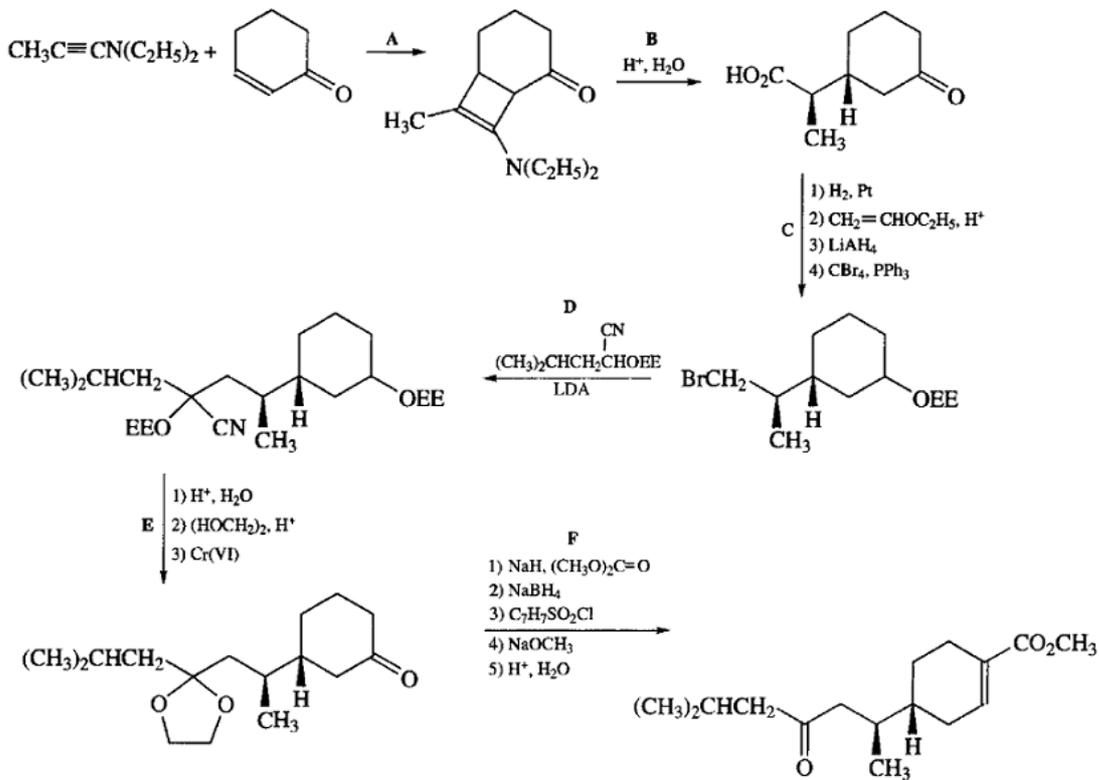
**QUESTÃO 7**

(10 PONTOS)

Escreva os mecanismos de todas as etapas (A-F) envolvidas no esquema de síntese da juvabiona, mostrado abaixo

[J. Ficini, J. D'Angelo and J. Noire, *J. Am. Chem. Soc.* 96:1213 (1974)].

A etapa "A" é uma reação fotoquímica.



**QUESTÃO 8**

(10 PONTOS)

Os  $\alpha$ -aminoácidos podem ser representados pela fórmula geral  $\text{R-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$ .

a) Associe a coluna 1 (nome do aminoácido) com a coluna 2 (grupo R correspondente)

COLUNA 1	COLUNA 2
(1) Ácido aspártico	( ) -H
(2) Alanina	( ) $-\text{CH}_3$
(3) Asparagina	( ) $-\text{CH}_2\text{-SH}$
(4) Cisteína	( ) $-\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$
(5) Fenilalanina	( ) $-\text{CH}_2\text{-COOH}$
(6) Glicina	( ) $-\text{CH}_2\text{-C(O)NH}_2$

b) Desenhe a estrutura (projeção de Fischer) :

b.1) De um dos aminoácidos acima, cuja molécula é aquiral

b.2) Do enantiômero "L" de um dos aminoácidos acima cujo carbono assimétrico apresenta configuração "R".

b.3) Do enantiômero "L" de um dos aminoácidos acima cujo carbono assimétrico apresenta configuração "S".

c) Considere um decapeptídeo contendo os seis aminoácidos citados acima, assinale como V (verdadeira) ou F (falsa) as assertivas abaixo e, em cada caso, justifique sua opção.

c.1) A massa do decapeptídeo é igual ao somatório das massas dos aminoácidos obtidos na sua hidrólise total menos  $(9 \times 18)$  daltons ( )

c.2) Todos os aminoácidos presentes no decapeptídeo estarão presentes na mistura de aminoácidos obtida em sua hidrólise total ( )

c.3) Na hidrólise total de um polipeptídeo há a possibilidade de um aminoácido ser transformado em outro ( )