

Versão BRASIL

Atenção!

- Escreva seu nome e código de estudante (indicado no seu local) no canto superior de todas as páginas das folhas de resposta.
- Você tem 5 horas para responder todas as perguntas e por as respostas na folha apropriada. Você deve parar seu trabalho, imediatamente, após o comando parar (STOP) ser dado. A demora em fazer isto dentro do tempo de 3 minutos resultará no cancelamento do problema e você receberá a nota ZERO no problema.
- Todos os resultados devem ser escritos nos locais próprios existentes nas folhas de resposta. Qualquer coisa escrita fora destes locais não será computada para efeito de nota.
- Quando você terminar o exame, deve colocar todos os papéis dentro do envelope fornecido, e, em seguida lacre o envelope. Somente os papéis colocados dentro do envelope fechado serão considerados na correção.
- Um recibo lhe será fornecido na ocasião da entrega do envelope. Não deixe a sala de exame sem que seja autorizado a se retirar.
- Use somente a caneta e a calculadora fornecidas.
- O exame tem 11 páginas de problemas e 18 páginas de folhas de resposta.
- Uma versão original, na língua inglesa, estará a sua disposição, caso necessite.

Problema 1

Um composto **Q** (massa molar 122,0 g.mol⁻¹) contém carbono, hidrogênio e oxigênio.

PARTE A

a) As entalpias de formação do CO_{2(g)} e H_{2O(g)}, a 25 °C, são -393,51 e -285,83 kJ.mol⁻¹, respectivamente. A constante dos gases, R, é 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹.

(massas atômicas: H = 1.0, C = 12.0, O = 16.0).

Uma amostra de um sólido **Q** pesando 0,6000 g sofre combustão em excesso de oxigênio em um reator (bomba calorimétrica), o qual contém, inicialmente, 710,0 g de água a 25,000 °C. Após a reação ficar completa, foi produzido 1,5144 g de CO_{2(g)} e 0,2656 g de H_{2O(l)}, neste ponto a temperatura atinge o valor de 27,250 °C.

- 1-1. Determine a fórmula molecular e escreva a equação balanceada, com o correto estado dos materiais, para a combustão de **Q**.

Se o calor específico da água é 4,184 J.g⁻¹.K⁻¹, e a variação da energia interna (ΔU) é -3079 kJ mol⁻¹.

- 1-2. Calcule a capacidade calorífica do calorímetro (excluindo a água).

- 1-3. Calcule a entalpia padrão de formação (ΔH_f°) de **Q**.

PARTE B

Os dados seguintes referem-se a distribuição de **Q** entre benzeno e água a 6 °C, sendo C_B e C_W as concentrações, no equilíbrio, das espécies de **Q** nas fases do benzeno e da água, respectivamente:

Assuma que há somente uma espécie de **Q** no benzeno, independente da concentração e da temperatura.

Concentração (mol L ⁻¹)	
C_B	C_W
0,0118	0,00281
0,0478	0,00566
0,0981	0,00812
0,156	0,0102

1-4. Mostre, por cálculo, se **Q**, no benzeno, é predominantemente monômero ou dímero. Assuma que **Q** é um monômero na água.

A redução do ponto de congelamento, para uma solução diluída ideal é dada por

$$T_f^0 - T_f = \frac{R(T_f^0)^2 \cdot X_s}{\Delta H_f}$$

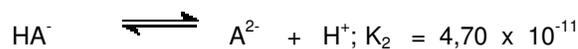
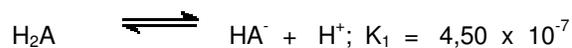
onde, T_f é o ponto de congelamento da solução; T_f^0 , é o ponto de congelamento do solvente; ΔH_f , o calor de fusão do solvente; e X_s a fração molar do soluto. A massa molar do benzeno é 78,0 g.mol⁻¹. O benzeno puro congela a 5,40 °C (em 1 atm). O calor de fusão do benzeno é 9,89 kJ mol⁻¹.

1-5. Calcule o ponto de congelamento, (T_f) de uma solução que contem 0,244g de **Q** em 5,85 g de benzeno (em 1 atm).

Problema 2

PARTE A

Um ácido diprótico, H_2A , sofre as seguintes reações de dissociação:



Uma alíquota de 20,00 mL de uma solução contendo uma mistura de Na₂A e NaHA é titulada com ácido clorídrico 0,300M. O progresso da titulação é acompanhado com um pHmetro acoplado ao eletrodo de vidro. Em dois pontos específicos da curva de titulação temos o seguinte:

<u>mL HCl adicionado</u>	<u>pH</u>
1,00	10,33
10,00	8,34

- 2-1. Ao adicionar 1,00 mL de HCl, que espécie reage primeiro? Qual seria o produto?
- 2-2. Qual é a quantidade (mmol) do produto formado em (2-1)?
- 2-3. Escreva o equilíbrio principal do produto (2-1) obtido após reagir com o meio aquoso.
- 2-4. Quais as quantidades (mmol) de Na₂A e NaHA inicialmente presentes?
- 2-5. Calcule o volume de HCl necessário para alcançar o segundo ponto de equivalência.

PARTE B

As soluções I, II e III contêm indicadores de pH Hin ($K_{in} = 4.19 \times 10^{-4}$) e outros reagentes conforme indicado na tabela. Os valores de absorbância das soluções medidas, a 400 nm, na mesma cubeta, são também dados na tabela. K_a do CH₃COOH é $1,75 \times 10^{-5}$.

Tabela:

	Solução I	solução II	solução III
Concentração total do indicador Hin	$1,00 \times 10^{-5}$ M	$1,00 \times 10^{-5}$ M	$1,00 \times 10^{-5}$ M
Outros reagentes	1,00 M HCl	0,100 M NaOH	1,00 M CH ₃ COOH
Absorbância a 400 nm	0,000	0,300	?

- 2-6. Calcule a absorbância da solução III, a 400 nm.
- 2-7. Além das espécies H₂O, H⁺ e OH⁻, quais são as espécies químicas presentes na solução resultante da mistura, na proporção em volume 1:1, da solução II com a solução III ?
- 2-8. Qual é a absorbância desta nova solução (2-7), a 400 nm?

2-9. Qual a transmitância desta nova solução (2-7), a 400 nm?

Problema 3

Uma das séries de decaimento radioativo que naturalmente ocorre na natureza inicia com o $^{232}_{90}\text{Th}$ e termina na espécie estável $^{208}_{82}\text{Pb}$.

- 3-1. Mostre por cálculo, quantos decaimentos beta (β^-) existem nestas séries?
- 3-2. Calcule a energia, em MeV liberado na cadeia completa ?
- 3-3. Calcule a velocidade da produção de energia (potência) em watts ($1\text{W} = \text{J s}^{-1}$) produzida por 1,00 quilograma de ^{232}Th ($t_{1/2} = 1,40 \times 10^{10}$ anos).
- 3-4. ^{228}Th é um membro da serie do tório, qual o volume em cm^3 de hélio a 0°C e 1 atm produzido quando 1,00 grama de ^{228}Th ($t_{1/2} = 1,91$ anos) é guardado em um recipiente durante 20,0 anos. As meia-vidas de todos os nuclídeos intermediários são curtas, se comparadas com a meia-vida do ^{228}Th .
- 3-5. Observou-se que um dos membros da serie do tório, após isolamento, contém 1.50×10^{10} do nuclídeo e decai numa taxa de 3440 desintegrações por minuto. Qual a meia-vida em anos?

As massas atômicas necessárias são:

$$^4_2\text{He} = 4,00260 \text{ u}, \quad ^{208}_{82}\text{Pb} = 207,97664 \text{ u}, \quad ^{232}_{90}\text{Th} = 232,03805 \text{ u}; e$$

$$1\text{u} = 931,5 \text{ MeV}$$

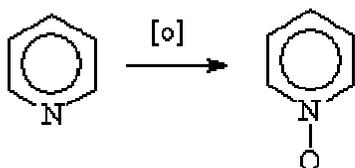
$$1\text{MeV} = 1,602 \times 10^{-13} \text{ J}$$

$$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

O volume molar de um gás ideal a 0°C e 1 atm é $22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Problema 4

O ligante **L** forma complexos com muitos metais de transição. **L** é sintetizado ao se aquecer uma mistura de bipyridina, ácido acético glacial e peróxido de hidrogênio, entre $70\text{-}80^\circ\text{C}$, durante três horas. O produto final **L** cristaliza-se como finas agulhas e tem uma massa molecular igual a 188. Uma reação análoga, com piridina, é:



Complexos de L com Fe e Cr tem as seguintes formulas moleculares: $\text{FeL}_m(\text{ClO}_4)_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**A**) e $\text{CrL}_x\text{Cl}_y(\text{ClO}_4)_z \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**B**). Suas análises elementares, propriedades físicas e cores, são dados nas tabelas 4a e 4b. As relações de cores e comprimentos de onda são dadas na Tabela 4c.

Tabela 4a Análises elementares.

Complexo	Análises elementares, (% massa)
A	Fe 5.740, C 37.030, H 3.090, Cl 10.940, N 8.640
B	Cr 8,440, C 38,930, H 2,920, Cl 17,250, N 9,080

Use os dados seguintes:

Numero atômico: Cr = 24, Fe = 26

Massa atômica: H = 1, C = 12, N = 14, O = 16, Cl = 35.45, Cr = 52, Fe = 55.8

Tabela 4b Propriedades físicas

Complexo	momento magnético, μ (B.M.)	Cor
A	6,13	Amarelo
B	Não medida	Púrpura

Tabela 4c Relação dos comprimentos de onda com as cores.

Comprimento de onda (nm) e cor absorvida	Cor complementar
400 (violeta)	Amarelo esverdeado
450 (azul)	Amarelo
490 (azul esverdeado)	Laranja
500 (verde)	Vermelho
570 (amarelo esverdeado)	Violeta
580 (amarelo)	Azul
600 (laranja)	Azul esverdeado
650 (vermelho)	Verde

- 4-1. Determine a fórmula molecular de **L**.
- 4-2. Se **L** é um ligante quelante bidentado, desenhe a estrutura da bipyridina usada. Desenhe, também, a estrutura de **L**.
- 4-3. O ligante **L** tem alguma carga (carga líquida)?
- 4-4. Desenhe a estrutura do complexo formado, quando uma molécula de **L** liga-se ao íon metálico (**M**).

- 4-5. A partir dos dados da Tabela 4a, determine a fórmula empírica de **A**. Quais são os valores de m e de n no $\text{FeL}_m(\text{ClO}_4)_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$? Escreva a fórmula molecular (completa) de **A** seguindo a notação usual da IUPAC. Qual a relação cátion / anion, quando **A** é dissolvido em água?
- 4-6. Qual é o número de oxidação do Fe em **A**? Quantos elétrons-d estão presentes no íon ferro no complexo? Escreva as configurações, alto spin e baixo spin, que podem existir para este complexo. Qual configuração é a correta, alto spin ou baixo spin? Qual é a melhor evidencia que comprova sua resposta?
- 4-7. A partir dos dados da Tabela 4c, estime λ_{max} (em unidades de nm) de **A**.
- 4-8. Análises detalhadas de **B** mostram que ele contém o íon Cr^{3+} . Calcule o momento magnético de spin deste composto.
- 4-9. O composto **B** é um eletrólito tipo 1:1. Determine a fórmula empírica de **B** e os valores de x , y e z no $\text{CrL}_x\text{Cl}_y(\text{ClO}_4)_z \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Problema 5

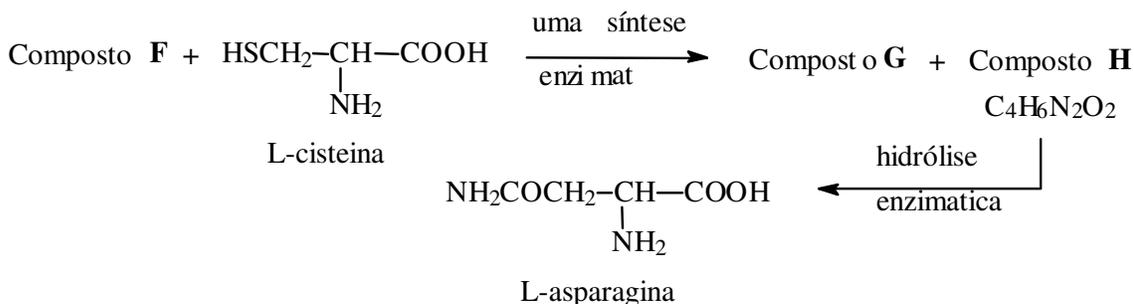
O glicosídeo **A** ($\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}_{11}$) presente em sementes de *Rosaceae* produz um teste negativo com o reagente de Benedict ou o de Feeling. A hidrólise enzimática de **A** produz (-) **B**, $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$ e **C**, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$; a hidrólise ácida completa forma como produtos orgânicos (+) **D** $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ e (-) **E** $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$.

C tem uma união β -glicosídica e produz teste positivo com o reagente de Benedict ou o de Feeling. A metilação de **C** com $\text{MeI}/\text{Ag}_2\text{O}$ forma $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_{11}$, que, por hidrólise ácida, forma 2,3,4-tri-*O*-metil-D-glucopiranososa e 2,3,4,6-tetra-*O*-metil-D-glucopiranososa.

(\pm) **B** pode ser preparado pela reação de benzaldeído e NaHSO_3 seguido por NaCN . A hidrólise ácida de **B** produz (\pm) **E**, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$.

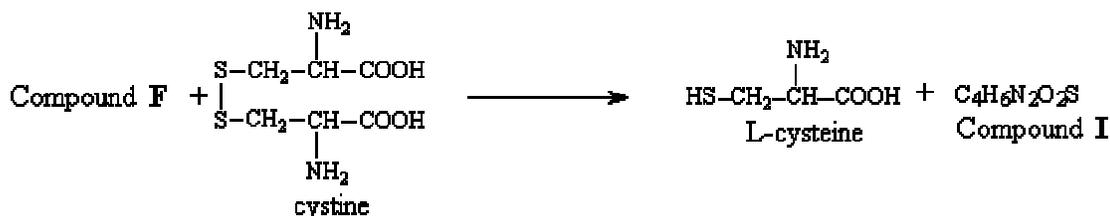
5-1. Escreva as estruturas de **A-D** com a estereoquímica adequada em fórmulas de projeção de Haworth em cada caso, exceto para **B**.

O glicosídeo **A** é tóxico e acredita-se que é devido a um composto **F** extremamente tóxico que é liberado em condições de hidrólise. A detoxificação do composto **F** nas plantas pode ser o resultado de uma série de reações apresentadas abaixo (a estereoquímica não é apresentada):



Alguns crêem que uma quantidade mínima do composto **F** poderia ser detoxificada no organismo dos seres humanos por uma reação direta com a cistina, que daria a L-cisteína e um

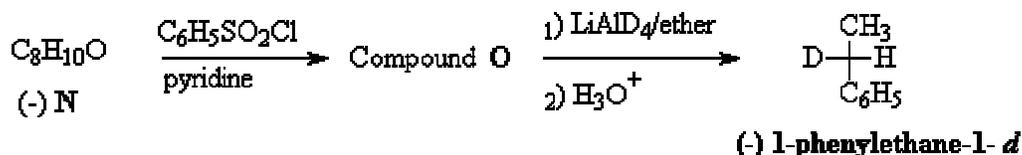
composto I, $C_4H_6N_2O_2S$, que se elimina na urina. A reação é apresentada sem a estereoquímica:



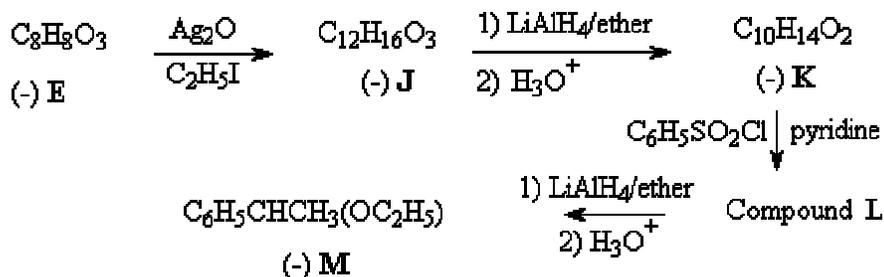
O espectro Infravermelho do composto I não apresenta sinal em $2150-2250\text{ cm}^{-1}$, entretanto não apresenta uma banda em 1640 cm^{-1} , além das bandas do grupo carboxílico.

5.2. Escreva as fórmulas moleculares para os compostos F y G e desenhe as fórmulas estruturais dos compostos H e I indicando a estereoquímica do composto H (A Tabela 5.1 pode ser usada para a identificação da estrutura).

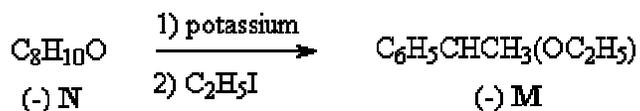
(-) 1-Feniletano-1-d, $C_6H_5CHDCH_3$ pode ser preparado em sua forma opticamente ativa e o tamanho do poder rotatório é relativamente alto, $[\alpha]_D$ é igual a -0.6.



A configuração absoluta de (-) 1-feniletano-1-d está relacionada com (-) E segundo as seguintes reações.



O composto (-) M também pode ser obtido a partir do composto N pela seguinte reação:



Potassium = potássio metálico.

5.3. Deduza a configuração absoluta de (-) E e a estrutura com a configuração de cada intermediário (J-O), na seqüência, indicando a atribuição R,S adequada na folha de respostas.

5.4. Escolha o mecanismo correto envolvido na conversão do composto **O** a

1-feniletano-1-d.

Tabela 5.1 Absorções Características no Infravermelho

Vibração de estiramento	Região (cm ⁻¹)	Vibração de Estiramento	Região (cm ⁻¹)
C-H (alcano)	2850-2960	O-H (álcool livre)	3400-3600
C-H (alceno)	3020-3100	O-H (álcool associado)	3300-3500
C=C	1650-1670	O-H (ácido)	2500-3100
C-H (alcino)	3300	C-O	1030-1150
C≡C	2100-2260	NH, NH ₂	3310-3550
C-H (aromáticos)	3030	C-N	1030, 1230
C=C (aromáticos)	1500-1600	C=N	1600-1700
C-H (aldeído)	2700-2775, 2820-2900	C≡N	2210-2260
C=O	1670-1780		

Problema 6

O peptídeo **A** tem uma massa molecular de 1007. A hidrólise completa do peptídeo produz quantidades equimoleculares de: ácido aspártico (Asp), Cistina, ácido glutâmico (Glu), glicina (Gly), isoleucina (Ile), leucina (Leu), prolina (Pro) e tirosina (Tyr). **Ver a Tabela 1.**

A oxidação de **A** com HCO₂OH(HCO₃H) produz somente **B**, o qual tem dois resíduos de ácido cistéico (Cya, que é um derivado da cisteína no qual o grupo tiol se oxidou a ácido sulfônico).

6.1 Quantos grupos funcionais ácido sulfônico são formados ao oxidar uma união dissulfeto?

A hidrólise parcial de **B** produz vários dipeptídeos e tripeptídeos (B1-B6). A sequência destes compostos foi determinada da seguinte maneira.

O aminoácido com o grupo amino terminal foi determinado ao se reagir o peptídeo com 2,4-dinitrofluorobenzeno (DNFB) para dar o derivado DNP-peptídeo. Depois de realizar a hidrólise ácida completa do DNP-peptídeo se obteve o derivado DNP-aminoácido terminal que pode ser identificado rapidamente por comparação com amostras padrão de derivados DNP-aminoácidos.

6.2 Ao reagir o dipeptídeo B1 com DNFB produz o correspondente derivado cuja hidrólise em meio ácido produz o DNP-Asp. Isto significa que em B1 o ácido aspártico é o aminoácido com o grupo amino terminal. Escreva a estrutura completa do DNP-Asp em seu ponto isoeletrônico (não é necessário escrever a estereoquímica).

Posteriormente, o aminoácido com o grupo carboxila terminal é determinado ao se aquecer o peptídeo a 100°C com hidrazina, pois se produzem as hidrazidas de todos os aminoácidos exceto a do aminoácido terminal, no qual o grupo carboxila permanece intacto.

Desta maneira serão identificados os aminoácidos que tem o grupo amino e o grupo carboxi terminal dos dipéptidos e tripéptidos B1-B6 cuja seqüência de aminoácidos é apresentada a seguir:

B1	Asp-Cya	B4	Ile-Glu
B2	Cya-Tyr	B5	Cya-Pro-Leu
B3	Leu-Gly	B6	Tyr-Ile-Glu

A hidrólise de **B** (com uma enzima do *Bacillus subtilis*) produz B7-B9 cuja composição é a seguinte:

B7	Gly-NH ₂ (Glicinamida)
B8	Cya, Glu, Ile, Tyr
B9	Asp, Cya, Leu, Pro

6-3. Escreva a seqüência de B8, sabendo-se que produz DNP-Cya após o tratamento com DNFB e a hidrólise ácida completa.

6-4. Escreva a seqüência de B9, sabendo-se que o aminoácido com o grupo amino terminal é Asp e o aminoácido com o grupo carboxi terminal é Leu .

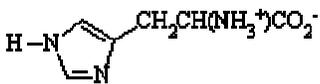
6-5. Escreva a estrutura completa de **A**, utilizando as abreviaturas da Tabela 1 indicando a posição que tem na ligação dissulfeto.

Entretanto, ao calcular a massa molecular de **A** baseada na estrutura anterior, encontrou-se que ha 2 unidades de massa mais que o obtido experimentalmente. A observação cuidadosa da mistura de produtos obtidos da hidrólise ácida completa de **A** demonstrou que alem dos aminoácidos são obtidos 3 mols de amoníaco.

6-6. Escreva a nova proposta da estrutura de **A** (estrutura revisada) e assinale com um círculo os aminoácidos que pedem produzir amônia.

6-7. Com a informação da Tabela 2, calcule o ponto isoelétrico de **A**.

Tabela 1: Fórmulas e abreviaturas de aminoácidos comuns no ponto isoelétrico

Nome	Fórmula	Abreviatura
Alanina	CH ₃ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Ala
Arginina	H ₂ NC(=NH)NH(CH ₂) ₃ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Arg
Asparagina	H ₂ NCOCH ₂ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Asn
Acido Aspártico	HO ₂ CCH ₂ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Asp
Cisteína	HSCH ₂ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Cys
Cistina	[SCH ₂ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻] ₂	-
Acido Glutâmico	HO ₂ CCH ₂ CH ₂ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Glu
Glutamina	H ₂ NCOCH ₂ CH ₂ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Gln
Glicina	⁺ H ₃ NCH ₂ CO ₂ ⁻	Gly
Histidina		His
Isoleucina	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Ile
Leucina	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Leu
Lisina	H ₂ N(CH ₂) ₄ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Lys
Metionina	CH ₃ SCH ₂ CH ₂ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Met
Fenilalanina	PhCH ₂ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Phe

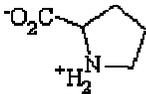
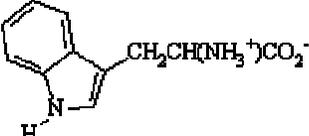
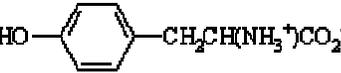
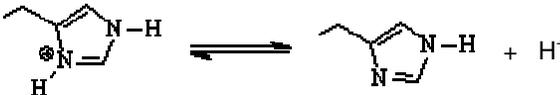
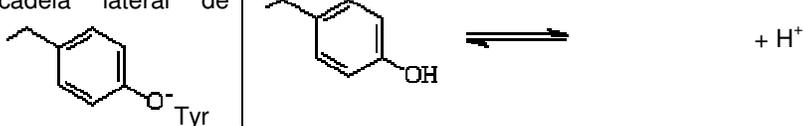
Prolina		Pro
Serina	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Ser
Treonina	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Thr
Triptofano		Trp
Tirosina		Tyr
Valina	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Val

Tabela 2: pK_a de alguns grupos importantes nos aminoácidos

Grupo	Equilíbrio	pK_a
Carboxila terminal	$-\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons -\text{CO}_2^- + \text{H}^+$	3.1
Carboxila na cadeia lateral de Asp y Glu	$-\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons -\text{CO}_2^- + \text{H}^+$	4.4
cadeia lateral de His		6.5
Amino terminal	$-\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons -\text{NH}_2 + \text{H}^+$	8.0
cadeia lateral de Cys	$-\text{SH} \rightleftharpoons -\text{S}^- + \text{H}^+$	8.5
cadeia lateral de Tyr		10.0
Amino na cadeia lateral de Lys	$-\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons -\text{NH}_2 + \text{H}^+$	10.0
cadeia lateral de Arg	$-\text{NH}(\text{NH}_2)\text{C}=\text{NH}_2^+ \rightleftharpoons -\text{NH}(\text{NH}_2)\text{C}=\text{NH} + \text{H}^+$	12.0