

**Nº identificação: 01**

Nome: \_\_\_\_\_

- Toda a resolução desta avaliação deverá ser feita no período de no máximo 3 horas. Após o período referido, a avaliação entregue não será considerada.
  - Escreva o código de identificação de modo claro e legível no início de cada uma das folhas de avaliação.
  - **NÃO** escreva o seu nome nas folhas de avaliação, apenas na folha de rosto.
  - **A prova é composta de duas partes, A e B. Responda TODAS as questões da parte A e 5 questões, de sua livre escolha, da parte B.** Indique na última folha da prova as questões escolhidas. Somente as 5 questões indicadas serão corrigidas.
  - A prova deve ser feita a caneta (azul ou preta).
  - Durante a realização da avaliação não será permitido nenhum tipo de auxílio ou anotação, seja ele de consulta impressa, escrita, eletrônica ou pessoal.
  - Não será permitido o uso de aparelhos eletrônicos: calculadoras, celulares, tablets, notebooks, etc.
  - As questões devem ser resolvidas somente no local indicado. O espaço reservado para as questões que não forem escolhidas para resolução poderá ser usado com o rascunho.
- *As entrevistas serão realizadas no dia 18/07, entre 9 e 17h, na sala xxx, bloco B.*
- *A lista de candidatos convocados para a entrevista com o horário agendado para cada candidato será disponibilizada no site do Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia/Química amanhã, dia 17/07.*
- 

**Nº identificação: 01**

Nome: \_\_\_\_\_

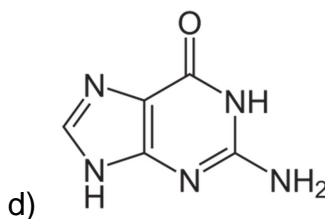
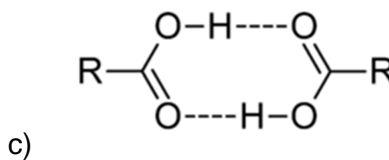
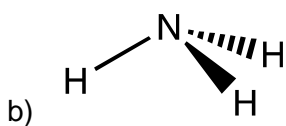
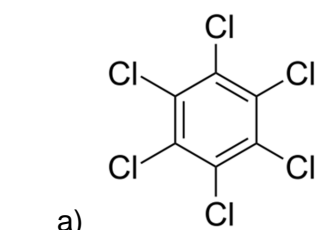
# PARTE A

1A)

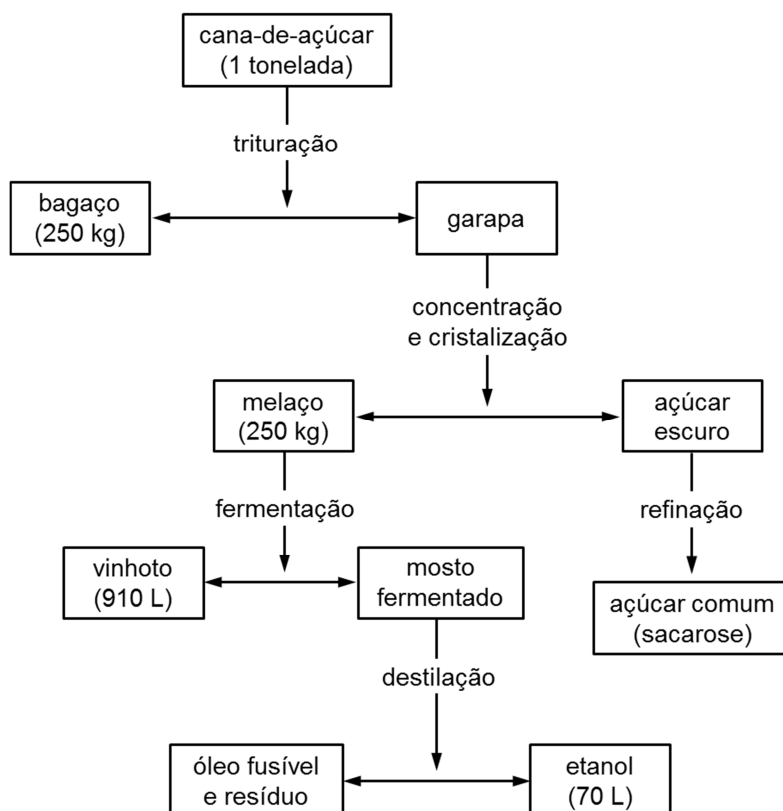
- a) Calcule a massa do sal sulfato de cobre (II) pentahidratado que você deve usar para preparar 50 mL de uma solução 10 mmol L<sup>-1</sup>. Considere a pureza do sal igual a 98,0%.
- b) Em um balão volumétrico de 100 mL foram adicionados 0,0584 g de cloreto de sódio e 0,1660 g de iodeto de potássio e o balão foi avolumado até o menisco com água deionizada. Com uma pipeta volumétrica, duas alíquotas de 20 mL foram transferidas para os balões volumétricos **A** e **B**, ambos de 50 mL. O balão **A** foi simplesmente avolumado até o menisco com água deionizada. Antes que fosse avolumado com água deionizada, ao balão **B** foram adicionados 3,0 mL de uma solução de nitrato de prata 0,100 mol L<sup>-1</sup>, lentamente e com agitação. Calcule, de forma aproximada, qual a concentração (em mol L<sup>-1</sup>) dos ânions solúveis nos balões **A** e **B** (desconsidere apenas o íon hidroxila). Apresente o resultado na forma de tabela.

$K_{ps}$ : AgCl  $1,9 \times 10^{-7}$ ; AgI  $8,3 \times 10^{-17}$

- 2A) Considere as seguintes moléculas a seguir. Indique para cada uma delas quais são apolares e polares, justificando em termos de polaridade de ligações, diferenças de eletronegatividade e geometrias. No caso específico da molécula III justifique tanto para sua forma individual quanto ao dímero

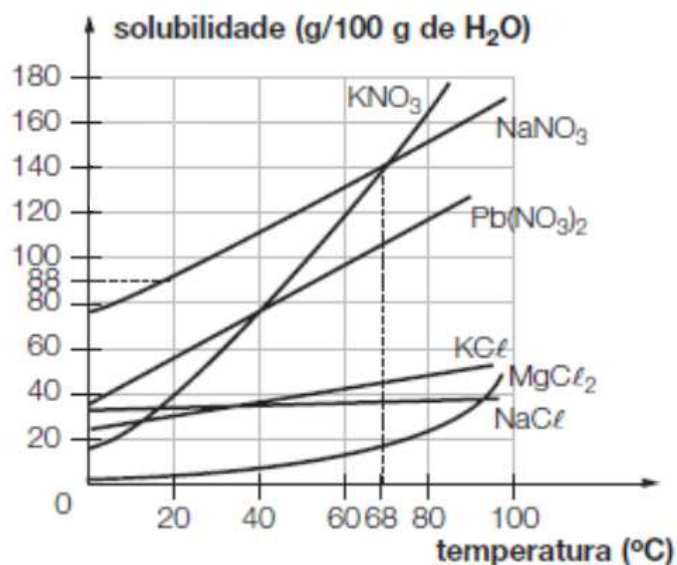


**3A)** O esquema a seguir ilustra o processo de obtenção do álcool etílico a partir da cana-de-açúcar, bem como o balanço de massa aproximado.



O Brasil é um grande produtor de álcool etílico com uma produção anual em aproximadamente 12 bilhões de litros de álcool. Estime a quantidade de cana-de-açúcar, em toneladas, que deve de ser colhida para esse fim para manter a produção anual.

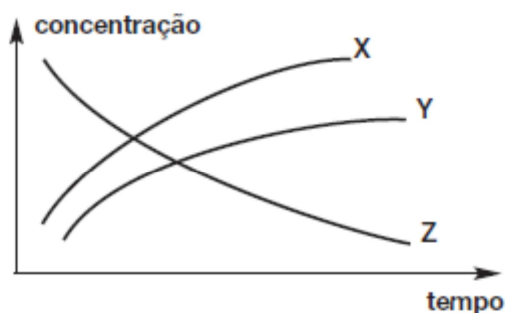
**4A)** O gráfico a seguir representa as curvas de solubilidade de várias substâncias:



Com base nesse gráfico, responda às questões de (a) a (e).

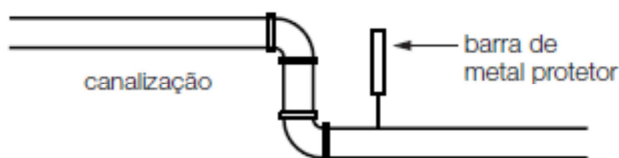
- a) Considerando apenas as substâncias  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , qual delas é a mais solúvel em água a  $40^\circ\text{C}$ ? \_\_\_\_\_
- b) Aproximadamente a qual temperatura a solubilidade do  $\text{KCl}$  e do  $\text{NaCl}$  são iguais? \_\_\_\_\_
- c) Qual das substâncias apresenta maior aumento de solubilidade com o aumento da temperatura? \_\_\_\_\_
- d) Compare as solubilidades das substâncias  $\text{KNO}_3$  e  $\text{NaNO}_3$  a  $68^\circ\text{C}$ , abaixo e acima dessa temperatura. \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_
- e) Qual a massa total de uma solução saturada de  $\text{NaNO}_3$  a  $20^\circ\text{C}$  obtida a partir de 500 g de  $\text{H}_2\text{O}$ ? \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

- 5A)** O gráfico a seguir representa a variação das concentrações das substâncias X, Y e Z durante a reação em que elas tomam parte. Escreva a equação que representa a reação.



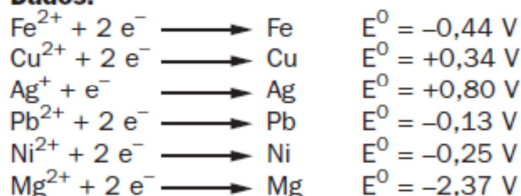
## PARTE B

- 1B) A proteção catódica ilustrada na figura a seguir é um dos métodos utilizados para proteger canalizações metálicas subterrâneas contra a corrosão. Próxima à canalização, e ligada a ela por um condutor, é colocada uma barra de metal para que sofra preferencialmente a ação do agente oxidante.



Considerando-se que a tubulação é de ferro, qual é a melhor opção de elemento que pode ser utilizado como protetor?

**Dados:**



2B)

- Escreva a estrutura de Lewis do  $\text{NF}_3$ . Pela teoria de repulsão dos pares de elétrons da camada de valência, qual a geometria dessa molécula? Indique se a molécula é polar ou apolar. Pela teoria da ligação de valência, qual a hibridização do nitrogênio?
- Escreva a estrutura de Lewis da acetonitrila,  $\text{CH}_2\text{CHCN}$ , e indique a hibridização de cada átomo de carbono. Indique a orientação dos orbitais, quais orbitais participam de cada ligação e se a ligação é sigma ou pi. Se necessário, separe a molécula.

- 3B) A reação de hidrogenação do propeno a propano é:

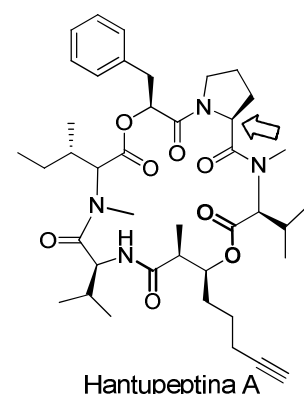


- Sabendo que a entalpia padrão de combustão do propano é  $-2220 \text{ kJ mol}^{-1}$  e que  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$ , calcule a entalpia padrão de combustão do propeno;
- Qual a entalpia padrão de formação do propeno?  $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,51 \text{ kJ mol}^{-1}$

**4B)** Há um problema óbvio com a equação de van der Waals, quando se tenta adaptá-la ao estado líquido. A densidade da água líquida na temperatura ambiente é muito próxima de  $1,00 \text{ g cm}^{-3}$ . Qual o valor de  $\bar{V}$  para  $\text{H}_2\text{O}$  em  $\text{L mol}^{-1}$ ? Compare com o valor de  $b$  para  $\text{H}_2\text{O}$  ( $b = 0,0305 \text{ L mol}^{-1}$ ). É possível que  $\bar{V}$  seja menor que  $b$  na equação de van der Waals? Por quê?

**5B)** Um gás ideal,  $\bar{C}_v = \frac{5}{2} R$ , é expandido adiabaticamente contra uma pressão constante de 1 atm até que o seu volume seja o dobro. Se a temperatura inicial é  $25^\circ\text{C}$  e a pressão inicial 5 atm, calcule  $T_2$  e, depois,  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$  e  $\Delta H$  por mol de gás para a transformação.

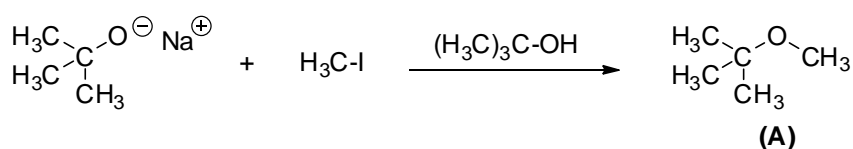
**6B)** Dentre as diversas classes de produtos naturais marinhos, depsipeptídeos cíclicos possuem estruturas diversificadas e ocorrência em diversas espécies de esponjas marinhas. As atividades biológicas destes compostos vêm sendo estudadas com particular destaque na busca de agentes terapêuticos para o tratamento do câncer. Neste contexto, descobriu-se a Hantupeptina A que foi isolada a partir de esponjas *Lyngbya majuscula* e sua estrutura está ilustrada ao lado. Analise a estrutura da Hantupeptina A e responda:



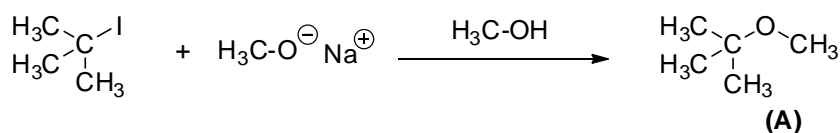
- Nomeie 5 grupos funcionais diferentes presentes em sua estrutura.
- Quantos carbonos estereogênicos (quirais) existem em sua estrutura? Apesar do produto natural se apresentar na forma de um único estereoisômero, quantos estereoisômeros são possíveis para esta molécula?
- Forneça a configuração absoluta do estereocentro indicado na estrutura.

**7B)** O éter metil-terc-butílico (**A**) pode ser *a priori* preparado a partir de uma das duas rotas fornecidas abaixo, apenas uma delas é adequada para a preparação eficiente deste éter. Baseado em sua análise da combinação de reagentes e condições reacionais, identifique a rota de preparação apropriada justificando a sua resposta.

**ROTA A**



**ROTA B**



**8B)** Na tentativa de analisar a existência de atividades enzimáticas em um determinado tipo de bactéria, um pesquisador preparou um extrato bruto a partir de uma cultura destas células. Amostras deste extrato foram submetidas às seguintes análises:

*Experimento 1*

	<b>Extrato Bruto</b>	<b>Amostra de Proteína</b>	<b>Amostra de DNA</b>	<b>Amostra de RNA</b>	<b>Resultado da incubação</b>
Tubo 1	1 ml	1 ml	-	-	Proteína degradada
Tubo 2	1 ml	-	1ml	-	DNA degradado
Tubo 3	1 ml	-	-	1 ml	RNA degradado

O pesquisador, então, aqueceu o extrato bruto a 70°C e deixou que ele retornasse à temperatura ambiente. Depois disso, repetiu os experimentos, obtendo os seguintes resultados:

*Experimento 2*

	<b>Extrato Bruto</b>	<b>Amostra de Proteína</b>	<b>Amostra de DNA</b>	<b>Amostra de RNA</b>	<b>Resultado da incubação</b>
Tubo 1	1 ml	1 ml	-	-	Proteína <b>não</b> degradada
Tubo 2	1 ml	-	1ml	-	DNA degradado
Tubo 3	1 ml	-	-	1 ml	RNA degradado

Finalmente, ele aqueceu novamente o extrato bruto a 100°C e deixou que ele retornasse à temperatura ambiente. Depois disso, repetiu os experimentos, obtendo os seguintes resultados:

*Experimento 3*

	<b>Extrato Bruto</b>	<b>Amostra de Proteína</b>	<b>Amostra de DNA</b>	<b>Amostra de RNA</b>	<b>Resultado da incubação</b>
Tubo 1	1 ml	1 ml	-	-	Proteína <b>não</b> degradada
Tubo 2	1 ml	-	1ml	-	DNA <b>não</b> degradado
Tubo 3	1 ml	-	-	1 ml	RNA degradado

Responda:

- a) Que tipo de atividade enzimática o pesquisador avaliou nos tubos 1, 2 e 3?

- b) Por que apenas o Tubo 1 apresenta resultado diferente dos demais no experimento 2?
- c) Por que o tubo 2 passa a apresentar resultado diferente no experimento 3?
- d) Por que a amostra de RNA presente no tubo 3 continua a ser degradada, mesmo depois do extrato ter sido aquecido a uma temperatura tão elevada?

**9B)** A membrana celular é composta por uma bicamada lipídica que é altamente impermeável a moléculas que possuam carga. Lipossomos podem ser utilizados para carregar substâncias eletricamente carregadas através da membrana. Explique como isso é possível, levando em consideração as propriedades anfífilas dos lipídeos.

**10B)** Em um estudo de uma proteína presente em lisossomos de células leucêmicas, o processo de isolamento e purificação forneceu a proteína de interesse com pureza de 72% onde estão presentes outras duas proteínas contaminantes. A pureza conseguida não é adequada para os estudos necessários para entender seu papel em um dado processo fisiológico. São conhecidas as massas moleculares de cada componente desta mistura e seus correspondentes pontos isoelétricos que estão indicados a seguir. A partir destas informações proponha um método para a obtenção desta proteína com maior pureza utilizando a cromatografia de permeação em gel e a de troca-iônica (com a fase estacionária sendo constituída por resina aniônica).

	Porcentagem na mistura	Massa Molecular	Ponto Isoelétrico
Proteína A	72%	32 kDa	4,5
Proteína B	18%	36 kDa	9,0
Proteína C	10%	12 kDa	4,4

**11B)** Considere as moléculas de  $N_2$ ,  $O_2$  e  $CO$

- a) Construa o diagrama de orbitais moleculares para essas moléculas. Baseado nos orbitais moleculares discuta o comportamento magnético dessas moléculas (paramagnética ou diamagnética)
- b) Quais dessas moléculas espera-se que sejam estabilizadas pela **(JUSTIFIQUE sua resposta)**:
  - i) Adição de um elétron para formar  $AB^-$  ou  $A_2^-$
  - ii) Remoção de um elétron para formar  $AB^+$  ou  $A_2^+$

**12B)** Considere os dados experimentais apresentados na tabela abaixo. a) Qual dos dois métodos apresenta menor limite de detecção para a determinação da substância X? b) Considere que duas amostras, **A** e **B**, foram analisadas pelo **método 1**, apresentando os seguintes valores de leitura: A=12,0 mV e B=25,0 mV. Se possível, determine a concentração de X nas duas amostras. Se não



for possível, indique o procedimento que deve ser tomado para a determinação.

Padrão de X / mg mL <sup>-1</sup>	Sinal / mV (Método 1)	Sinal / mV (Método 2)
0	0	0
1,0	5,0	7,5
2,0	10,0	15,0
3,0	15,0	22,5
4,0	20,0	30,0
5,0	30,0	37,5

**13B)** A determinação espectrofotométrica de proteínas é uma análise importante e comum em bioquímica. Uma das possibilidades de determinação é através da leitura das amostras de proteína em 280 nm. Outra possibilidade analítica é através do método de Biureto, onde complexos entre íons  $\text{Cu}^{2+}$  e os átomos de nitrogênio das ligações peptídicas são formados. No método de Biureto a leitura é realizada em 550 nm, que corresponde ao comprimento de onda de maior absorvidade do complexo. Um pesquisador precisa dosar a proteína A, recentemente isolada e purificada, porém ele não possui padrão dessa proteína, mas tem padrões de outras proteínas. Qual dos dois métodos acima ele deve usar para a determinação? Justifique sua escolha.

**14B)** O ácido fosfórico é um ácido poliprótico ( $\text{pK}_{\text{a}}$ s 2,15; 7,20; 12,38). a) Esboce a curva de titulação (pH em função do volume de base) do ácido fosfórico entre o pH 0 e 14 e indique no gráfico as regiões de tamponamento. b) Escreva as reações de dissociação do ácido fosfórico e indique no gráfico o ponto onde a concentração dos íons hidrogênio fosfato e di-hidrogênio fosfato são equimolares.