



Nome:

Escola:

Prova Teórica

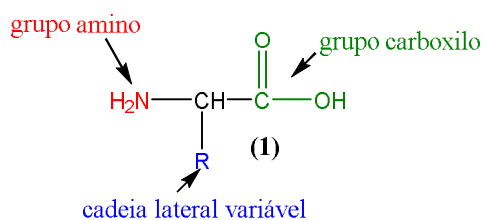
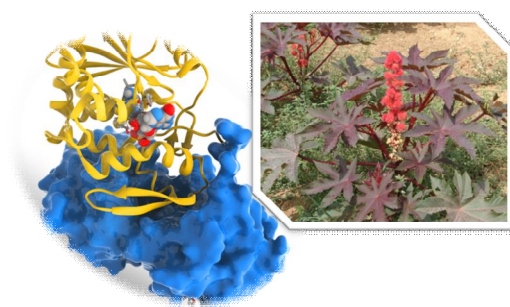
Apresente todos os cálculos que tiver de efetuar e indique o resultado com o número de algarismos significativos corretos.

Questão	Problema 1	Problema 2	Problema 3	Total
Cotação	27	19	14	60
Classificação				

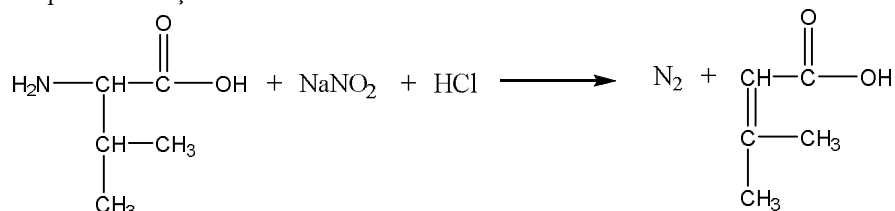
Muitos compostos químicos, naturais ou sintéticos já foram usados para cometer crimes.

Problema 1

No dia 6 de setembro de 1978 Georgi Markov, um escritor dissidente búlgaro opositor ao regime comunista de Todor Zhivkov, sentiu uma picada na perna quando foi tocado pelo guarda-chuva de um homem que se encontrava atrás dele numa rua em Londres. Quatro dias depois deste incidente Markov morreu, apesar de todos os esforços dos médicos para o salvar. Mais tarde soube-se que tinha sido atacado pelos serviços secretos búlgaros em colaboração com a KGB e que lhe tinha sido injetada ricina. A ricina é uma proteína (66 kDa) presente nas sementes da planta *Ricinus communis* L., constituída por duas cadeias peptídicas (A e B) ligadas por uma ponte dissulfeto e considerada uma das toxinas mais mortíferas ($DL_{50} = 0,1 \mu\text{g/kg}$). Sabe-se que a: i) cadeia A tem 267 aminoácidos enquanto a B tem 262; ii) cadeia B liga-se no exterior da membrana celular a uma unidade de galactose enquanto a cadeia A penetra na célula e inibe o funcionamento dos RNA. A análise detalhada da estrutura primária das cadeias A e B mostra que estas têm vários aminoácidos em comum. Os aminoácidos (**1**) são a unidade estrutural das proteínas e têm em comum a presença de um grupo amino no carbono C-2 (ver estrutura **1**) que por reação com nitrito de sódio, em meio ácido, libertam nitrogénio (ver esquema da reação usando o aminoácido valina como exemplo). Esta reação com nitrito de sódio é usada para determinar o número de aminoácidos que constituem as proteínas, pois basta medir o volume de nitrogénio libertado. Os aminoácidos são ácidos não muito fortes, cujos valores de pK_a variam entre 1,83 e 2,83. Para o caso da valina temos um $pK_a = 2,32$, ou seja $K_a = 4,79 \times 10^{-3}$.



Esquema da reação:



Notas adicionais:

Da (Dalton) = u (unidade de massa atômica)

$N_A = 6,02 \times 10^{23}$

Volume molar de um gás ideal a PTN = $22,4 \text{ dm}^3$

$pK_a = -\log K_a$

$pH = -\log [H^+]$

- a) Escreva e acerte a equação química que traduz a reação da valina com nitrito de sódio na presença de ácido clorídrico.
- b) Calcule a quantidade de substância de nitrogénio que seria libertada após reação de um excesso de nitrito de sódio com 520 mg de ricina.
- c) Se libertar $4,17 \times 10^{-2}$ mol, qual será o volume em mL de nitrogénio libertado?
- d) O que significa DL_{50} ?
- e) Sabendo que Georgi Markov pesava cerca de 85 kg, qual terá sido a massa de ricina mínima que se encontrava no guarda-chuva para que lhe pudesse causar a morte? Apresente o resultado em miligrama.

f) Escreva a equação química que traduz a dissociação do grupo carboxilo da valina e a respetiva constante de equilíbrio.

g) Determine o pH de uma solução de valina contendo $0,45 \text{ mol dm}^{-3}$ de valina $[\text{NH}_2\text{CH}(\text{CHCH}_3\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}]$ e $0,27 \text{ mol dm}^{-3}$ de seu sal de sódio $[\text{NH}_2\text{CH}(\text{CHCH}_3\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{Na}]$.

Problema 2

Em 2006 o envenenamento de Alexander Litvinenko, antigo elemento da KGB, com polónio-210 foi uma das notícias de abertura na maioria dos telejornais das principais cadeias de televisão nacionais e internacionais. Que se saiba foi o primeiro caso de envenenamento deliberado com este elemento químico, pois Irène Joliot-Curie, a filha da Marie Curie, morreu de leucemia em consequência de um acidente laboratorial com polónio-209. O polónio-209 é um dos cerca de 33 isótopos de polónio conhecidos, obtido de fontes naturais e que apresenta maior tempo de meia-vida, 102 anos. Já o polónio-210, responsável pela morte de Alexander Litvinenko tem um tempo de meia-vida de 138 dias pelo que teria sido preparado recentemente. Pensa-se que o meio de administração usado pelos assassinos foi uma chávena de chá onde dissolveram cloreto de polónio (PoCl_2), que é solúvel em água (0,727 g / 100 mL). Na realidade não foi o polónio-210 o responsável pela morte de Alexander Litvinenko, mas as partículas alfa que se libertam quando este isótopo se transforma em chumbo-206. Estas partículas alfa entram com as células e destroem todos os seus mecanismos de funcionamento originando a sua morte.

A radioatividade de um isótopo é medida em becquerels (Bq), isto é o número de desintegrações por segundo que um dado isótopo sofre. Cada $5,9 \times 10^{-15}$ g de polónio-210 sofre uma desintegração por segundo (1 Bq) e 1,00 μg de polónio-210 é suficiente para causar a morte de um ser humano.

O chumbo possui também vários isótopos, sendo quatro deles naturais estáveis, sendo o chumbo-208 o mais abundante (ver tabela abaixo).

Isótopos	Massa isotópica relativa	Abundância relativa (%)
^{209}Po	208,982404	100
^{210}Po	209,98286	-
^{204}Pb	203,973020	1,4
^{206}Pb	205,974440	24,1
^{207}Pb	206,975872	22,1
^{208}Pb	207,976627	52,4

Notas adicionais:

$A_r(\text{Cl}) = 35,453 \text{ Da}$

Partículas alfa são usualmente representadas por ^4_2He

Partículas beta são usualmente representadas por $^0_{-1}\text{e}$

Podemos ter as seguintes reações nucleares no caso do chumbo-210:



- a) Escreva as equações nucleares que descrevem a transformação do polónio-210 e do polónio-209, respetivamente em chumbo-206 e em chumbo-205.

- b)** Sabendo que uma chávena de chá usualmente contém 58 cm^3 , calcule a massa de cloreto de polónio máxima que Alexander Litvinenko poderá ter ingerido aquando do seu envenenamento.
- c)** Calcule a concentração mínima de polónio-210 presente na chávena de chá que provocou a morte de Alexander Litvinenko.
- d)** Determine o número de partículas alfa emitidas por segundo por $1,0 \text{ mg}$ de polónio-210.
- e)** Determine a massa atómica relativa do elemento chumbo.

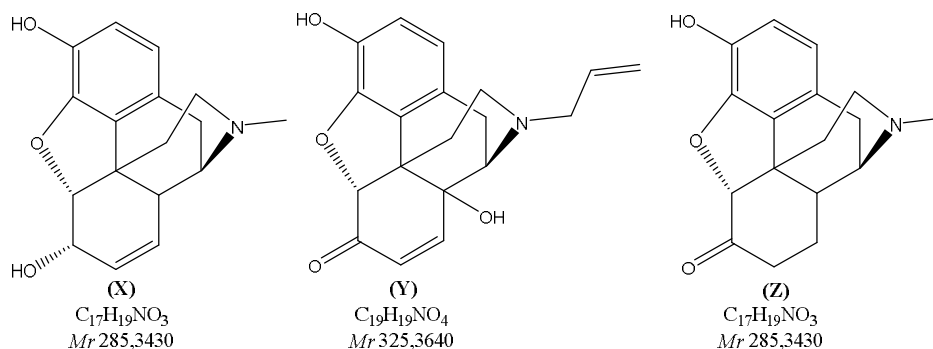
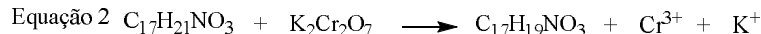
Problema 3

Dr Harold Frederick Shipman durante os seus 25 anos como médico de família em Hyde que matou aproximadamente 400 pacientes usando morfina (**X**). Este “*serial killer*” foi descoberto em 1998 e condenado em 2000 tendo-se suicidado na prisão em 2004.

A morfina (**X**) é um composto natural, extraído da espécie *Papaver somniferum* L., que é usado na medicina embora lhe sejam conhecidas importantes contra-indicações, como seja o facto de ser letal em doses elevadas e de causar dependência. O seu nome foi inspirado no Deus grego dos sonhos, Morpheu, por esta provocar sonolência. Hoje sabemos que esta não é o seu único efeito secundário. Por este motivo, têm sido feitas modificações estruturais para encontrar compostos com o mesmo grau de eficiência mas apresentando menos efeitos secundários. Exemplos disso são a naloxona (**Y**), composto que pode ser usado como antídoto em casos de envenenamento com morfina (**X**), e a hidromorfona (**Z**), composto com excelente atividade e que causa menor habituação.



A hidromorfona (**Z**) pode ser obtida a partir da morfina (**X**) por uma redução com H_2 , seguida de uma oxidação com $K_2Cr_2O_7$ (ver esquema abaixo). O rendimento global da reação é de 58% (note que o rendimento global é obtido pela multiplicação dos rendimentos parciais e divisão por 100).



- a) Assinale com círculo(s) ou seta(s) nas estruturas (**Y**) e (**Z**) as modificações estruturais que foram efetuadas e que as distinguem da morfina.
- b) Acerte a equação 2 que traduz a síntese da hidromorfona (**Z**) e sabendo que a reação descrita ocorre na presença de ácido sulfúrico (H_2SO_4).

c) Sabendo que o rendimento da redução é de 97%, calcule o rendimento parcial da oxidação.

d) Se numa síntese da hidromorfona (**Z**) foram usadas 0,854 g de morfina (**X**), calcule a massa de hidromorfona (**Z**) obtida (apresente o resultado final em mg).