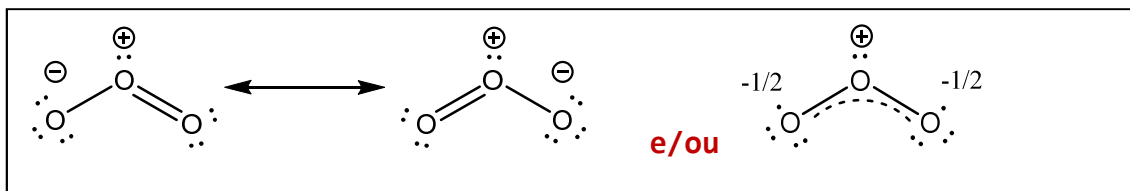


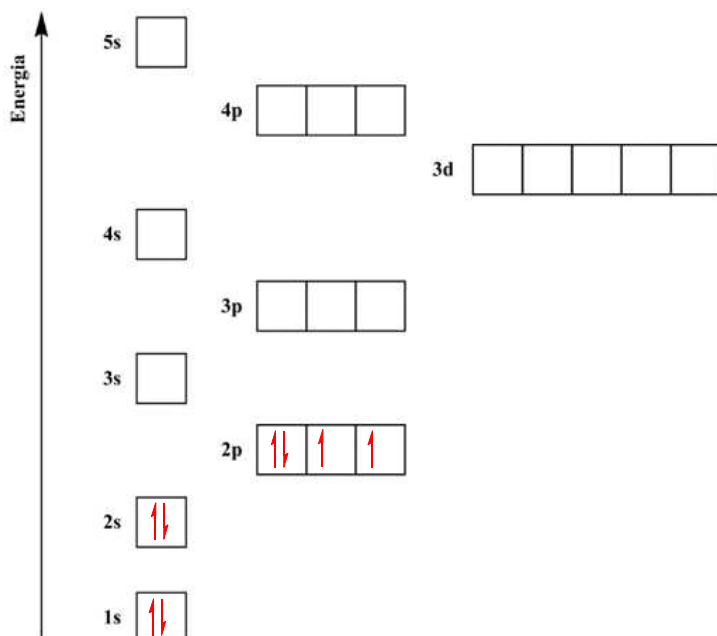
Correção do teste da semifinal OQ+ 2015

Grupo 1: Importância dos estados excitados do oxigénio

- 1.1. Escreva a(s) estrutura(s) de Lewis da molécula de ozono que permita(m) explicar as características estruturais referidas.



- 1.2. Escreva a configuração eletrónica do estado fundamental do oxigénio atómico no seguinte diagrama de caixas.



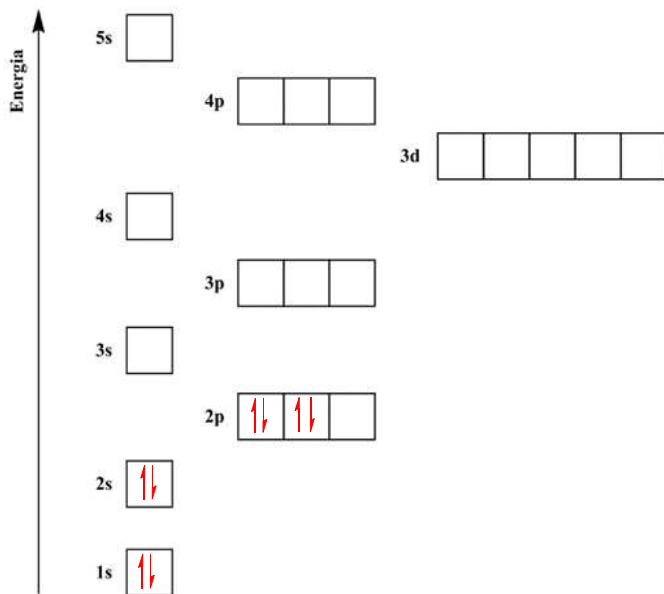
- 1.3. Qual a multiplicidade de *spin* do estado eletrónico fundamental do oxigénio atómico?

5 e⁻ de $m_s=1/2$ + 3 e⁻ de $m_s=-1/2$

S=1

Multiplicidade = $2 \times 1 + 1 = 3$

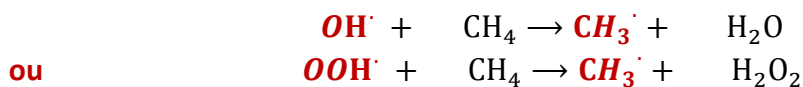
- 1.4. Escreva a configuração eletrónica do átomo de oxigénio excitado, O*, resultante da foto-dissociação do ozono no seguinte diagrama de caixas.



- 1.5. O oxigénio monoatómico singuleto possui uma energia superior à do estado fundamental – tripleto. Este excesso de energia torna possível a sua reação com a água, clivando-a. Complete e acerte a seguinte equação que representa esta reação:

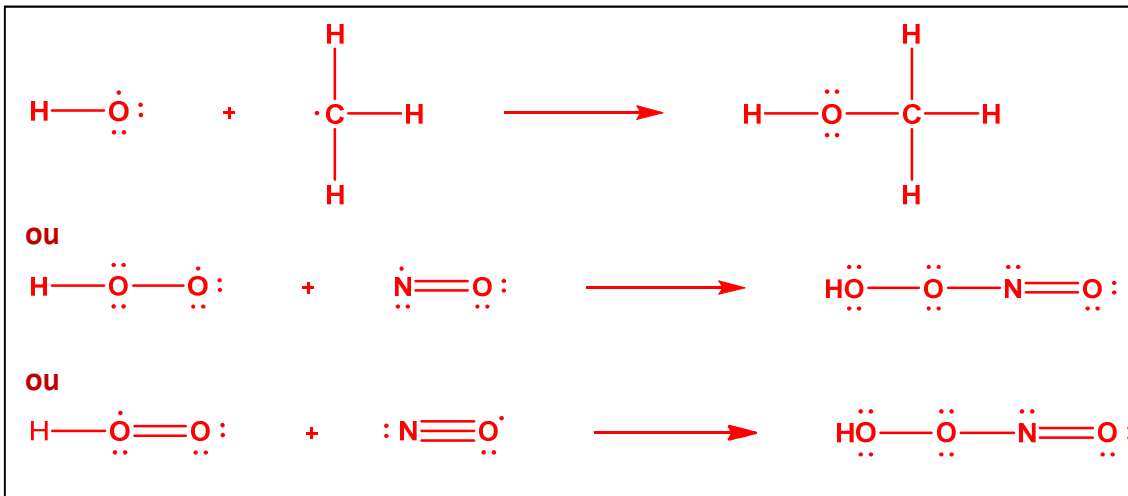


- 1.6. Complete e acerte a seguinte equação, que representa a reação deste radical com o metano, sabendo que um dos seus produtos é água.
(Nota: Caso não tenha respondido à questão anterior, considere o radical HOO^{\cdot} para a reação seguinte e considere que o produto conhecido é H_2O_2 em vez de H_2O .)



- 1.7. As espécies radicalares são muito reativas e tendem a formar ligações entre si através da junção dos seus eletrões desemparelhados (radicais). Escreva a equação (certada) que representa a reação entre os produtos radicais das alíneas 1.5. e 1.6.. Desenhe as estruturas de Lewis de cada um dos compostos envolvidos na reação, como meio de justificação.

(Nota: Se não conhecer o produto de 1.5. ou o produto de 1.6. use os radicais HOO^{\cdot} e NO^{\cdot} ; outros radicais muito importantes na química do *smog*)



- 1.8. Uma dada solução continha $0,72 \text{ mol/m}^3$ de dioxigénio singuleto. Passados $14 \mu\text{s}$ qual será a concentração desta espécie em g/m^3 ?

14 μs são 4 tempos de meia-vida

$$\frac{0,72}{2^4} = \frac{0,72}{16} = 0,045 \text{ mol/m}^3 \quad 0,045 \times 15,999 \times 2 = 1,4 \text{ g/m}^3$$

- 1.9. Supondo que a transferência de energia é total (a energia da radiação absorvida pelo *Photofrin* é totalmente transmitida ao dioxigénio), calcule a quantidade de energia ganha por uma molécula de dioxigénio quando excitada pelo fármaco.

($E_{\text{radiação}} = h \times f$, onde f é a frequência da radiação e h é a constante de Plank)

$$\begin{array}{l}
 630 \text{ nm} = 630 \times 10^{-9} \text{ m} \\
 f = \frac{299792458}{630 \times 10^{-9}} = 4,76 \times 10^{14} \text{ Hz ou } 4,76 \text{ GHz} \\
 E_{\text{radiação}} = 6,62606957 \times 10^{-34} \times 4,76 \times 10^{14} = 3,15 \times 10^{-21} \text{ J}
 \end{array}$$

Grupo 2: Espectroscopia de fluorescência

2.1. Observou-se que a amostra produzia no fluorímetro uma radiação com intensidade 1390 (unidades arbitrárias). Sabe-se que uma solução de calibração de clorofila com concentração 0,450 mmol/dm³ produz uma radiação com intensidade 1556 (após irradiada com luz com a mesma intensidade). Qual a concentração de clorofila na amostra?

$$\begin{aligned}I_{\text{fluorescência amostra}} &= a \times \Phi \times I_{\text{incidente}} \times c_{\text{amostra}} \\I_{\text{fluorescência padrão}} &= a \times \Phi \times I_{\text{incidente}} \times c_{\text{padrão}} \\ \frac{I_{\text{fluorescência padrão}}}{c_{\text{padrão}}} &= \frac{I_{\text{fluorescência amostra}}}{c_{\text{amostra}}}\end{aligned}$$

$$\frac{0,450}{1556} = \frac{c}{1390} \Leftrightarrow c = 0,402 \text{ mmol/dm}^3$$

2.2. Calcule o rendimento quântico de fluorescência da clorofila nas condições da medição.

$a \times \Phi \times c$ é constante e é o declive da reta que passa pelos 2 pontos de medição

$$a \times \Phi \times c = \frac{I_{\text{fluorescência 1}} - I_{\text{fluorescência 2}}}{I_{\text{incidente 1}} - I_{\text{incidente 2}}} = 0,578_8$$

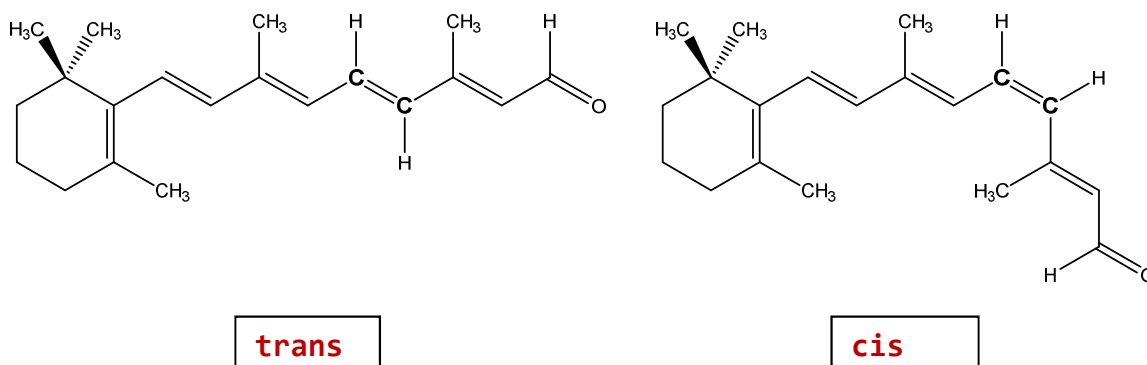
$$\Phi = \frac{0,578_8}{0,491 \times 2,00} = 0,589_4$$

2.3. Calcule o sinal de fundo nas medições referenciadas acima.

$$\begin{aligned}I_{\text{fluorescência}} - a \times \Phi \times c &= s_{\text{branco}} \\s_{\text{branco}} &= 894(2542) - 0,578 * 1583(4430) \Leftrightarrow s_{\text{branco}} = -21,0(-18,5)\end{aligned}$$

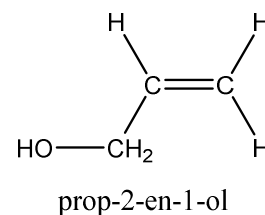
Grupo 3: Estereoisomerismo

3.1. Tendo em consideração as estruturas anteriores, bem como os conhecimentos de estereoquímica introduzidos acima, **identifique os isómeros *cis* e *trans* do retinal nos seguintes esquemas** (em relação à ligação dupla realçada).



3.2. Observando a estrutura do álcool (à direita), indique se esta molécula apresenta estereoisomerismo.

Não



Grupo 4: Oxidação de Pfitzner-Moffatt

4.1. A oxidação de Pfitzner-Moffatt converte álcoois primários em aldeídos, usando como agente oxidante o sulfóxido de dimetilo – $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ – que produz sulfureto de dimetilo – $(\text{CH}_3)_2\text{S}$. Este método pode ser utilizado para a oxidação do retinol (Ret- CH_2OH) a retinal (Ret- CHO). Escreva a equação química global acertada que representa este processo de oxidação, sabendo que nele ocorre a libertação de água.



4.2. O dissulfureto de dimetilo pode ser facilmente obtido a partir do metiltiol através de uma reação redox na presença de bromo (como oxidante). Escreva a equação que representa a reação global, sabendo que o produto da redução do bromo é o ácido bromídrico (HBr).



4.3. Acerte a equação global que representa a oxidação do dimetil dissulfureto a ácido metanosulfónico ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$), usando NaOCl como agente oxidante.



4.4. Considerando a teoria de Lewis desenhe a fórmula de estrutura do ácido metanosulfónico e indique a sua estrutura mais provável. Note que este ácido contém apenas um grupo OH e que o átomo de enxofre possui 6 elétrons de valência. Indique a geometria mais provável em do átomo de enxofre e do átomo de carbono.

