



**Olimpíadas de Química Mais**  
**Teste - Semifinal**  
**2015-03-07**

**Duração 1h 30min**

Pergunta	1	2	3	4	Total
Classificação					

Escola

---

Nome

---

Nome

---

Nome

---

**Nota: Apresente todos os cálculos que efetuar**

**Dados:**

Velocidade da luz

$$c = 299\,792\,458 \text{ m/s}$$

Constante de Plank

$$h = 6,62606957 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg/s}$$

Massa atómica relativa do oxigénio

$$Ar(O) = 15,999 \text{ u}$$

Constante dos gases ideais

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

Fórmula geral dos alcanos:  $C_nH_{2n+2}$

## Grupo 1: Importância dos estados excitados do oxigénio

O ozono é o alótropo de oxigénio mais importante na Terra, após o dióxigénio –  $O_2$ , que é o mais abundante. A sua fórmula molecular foi descoberta em 1865 pelo químico Suíço Jacques-Louis Soret, e confirmada em 1867 por Schönbein.

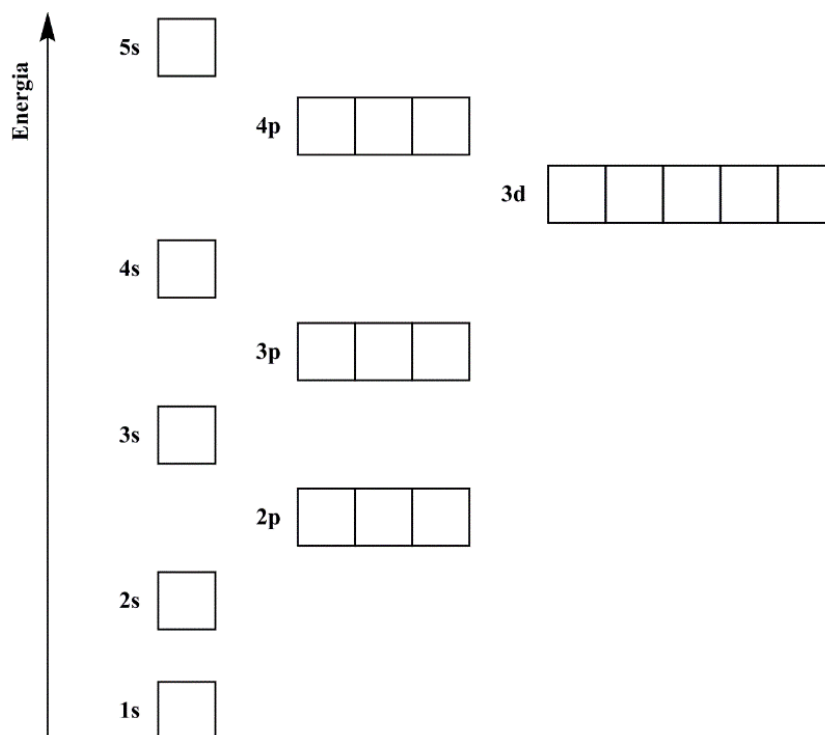
O desenvolvimento das técnicas de espectroscopia de micro-ondas, bastante úteis no estudo de transições rotacionais de fases gasosas, permitiu a descoberta da estrutura angular simétrica deste importante filtro solar, com ligações idênticas entre todos os átomos constituintes (e apenas um par de eletrões não ligantes no átomo central de oxigénio).

**1.1.** Escreva a(s) estrutura(s) de Lewis da molécula de ozono que permita(m)

explicar as características estruturais referidas.

O ozono não é o alótropo mais estável de oxigénio à temperatura e pressão ambientes, decompondo-se facilmente quando irradiado por luz de comprimento de onda inferior a 320 nm. Na fotodecomposição do ozono é formada uma molécula de dióxigénio ( $O_2$ ) e um átomo de oxigénio num estado excitado ( $O^*$ ).

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



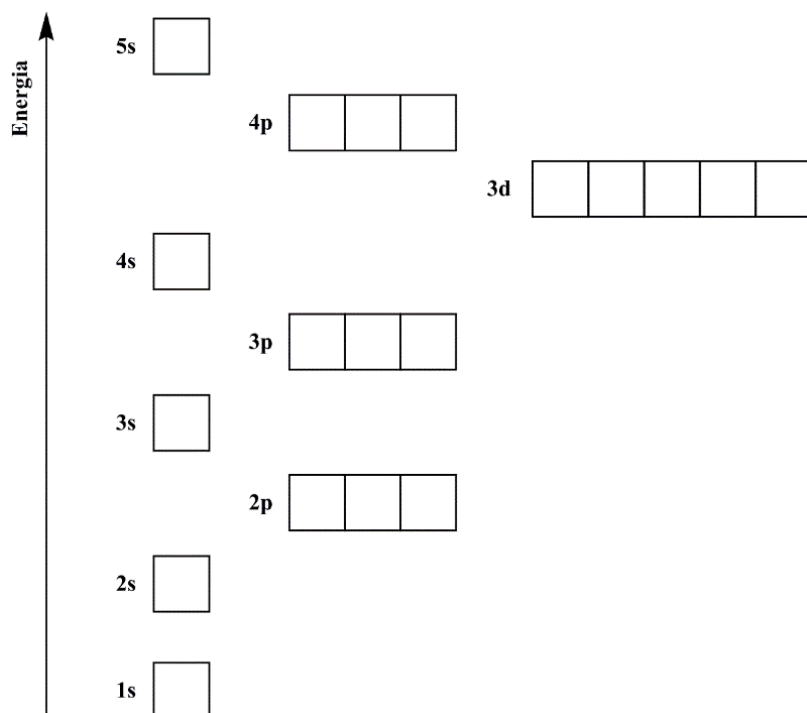
Numa configuração eletrónica o estado de spin (modo como os eletrões estão distribuídos nas orbitais) é caracterizado pelo parâmetro de **multiplicidade de spin**, que é calculado a partir da fórmula  $2S+1$ , onde  $S$  é o número quântico de spin total que se obtém somando os números quânticos de spin secundários ( $m_s$ ) de todos os eletrões nas orbitais do átomo.

Nota: o **número quântico de spin** ( $s$ ) do eletrão é  $\frac{1}{2}$  e  $m_s$  pode tomar os valores  $-\frac{1}{2}$  ou  $+\frac{1}{2}$ .

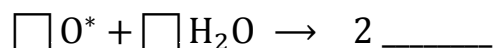
**1.3.** Qual a multiplicidade de *spin* do estado eletrónico fundamental do oxigénio atómico?

Existem várias possibilidades para o preenchimento das orbitais de valência do átomo de oxigénio. Este, quando libertado na foto-dissociação do ozono, encontra-se num estado eletrónico excitado designado por estado singuleto, isto é, a sua **multiplicidade de spin é 1**. Por ser um estado excitado, não cumpre a **regra de Hund** (ou **Princípio da máxima multiplicidade**) e as orbitais de energia mais elevada ocupadas são as  $2p$ .

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



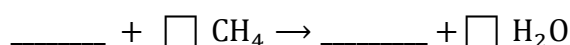
**1.5.** O oxigénio monoatómico singuleto possui uma energia superior à do estado fundamental – tripleto. Este excesso de energia torna possível a sua reação com a água, clivando-a. Complete e acerte a seguinte equação que representa esta reação:



**1.6.** O produto obtido na alínea anterior é uma espécie bastante reativa, um radical, e apresenta-se como o principal responsável por grande parte do potencial oxidante da atmosfera. A sua reação com produtos orgânicos voláteis resultantes da combustão incompleta de combustíveis inicia uma cadeia de reações fulcral para a formação do nevoeiro fotoquímico (*smog*).

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  $\text{HOO}\cdot$  para a reação seguinte e considere que o produto conhecido é  $\text{H}_2\text{O}_2$  em vez de  $\text{H}_2\text{O}$ .)



**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 (acertada) 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  $\text{HOO}\cdot$  e  $\text{NO}\cdot$ ; outros radicais muito importantes na química do *smog*)

Existem, também, estados excitados de moléculas de O<sub>2</sub>. O dióxigênio (O<sub>2</sub>) no estado singuleto é uma forma excitada do oxigênio molecular (triplete) bastante usada em Terapia Fotodinâmica (uma forma de destruição de células recorrendo a luz) como espécie oxidante e altamente citotóxica. O oxigênio diatômico singuleto tem um tempo de meia-vida em solução de 3,5 μs. Isto significa que, dada qualquer concentração inicial de oxigênio diatômico singuleto, essa concentração decresce em 50% ao fim de 3,5 μs.

- 1.8.** Uma dada solução continha 0,72 mol/m<sup>3</sup> de dióxigênio singuleto. Passados 14 μs qual será a concentração desta espécie em g/m<sup>3</sup>?

O dióxigênio singuleto para Terapia Fotodinâmica (PDT) é gerado *in situ* pela ação da luz em fármacos fotossensibilizadores administrados previamente. O *Photofrin*® foi um dos primeiros fármacos fotossensibilizadores para PDT, tendo sido aprovado em 1993, no Canadá, para uso no tratamento do cancro da bexiga. O oxigênio singuleto é gerado por transferência de energia da molécula do *Photofrin*® (excitada com luz vermelha com um comprimento de onda de **630 nm**) para a molécula de oxigênio no estado fundamental, que fica excitada.

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

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

## Grupo 2: Espectroscopia de fluorescência

O estudo de fenómenos de absorção de radiação por moléculas e posterior relaxamento deu origem a domínios científicos como a Fotoquímica e a Fotofísica. A complexidade deste campo de estudo justifica-se pela variedade de modos através dos quais uma molécula pode perder esta energia extra, ou seja, relaxar.

A fluorescência é um fenómeno fotofísico em que uma molécula excitada relaxa, emitindo parte da sua energia extra na forma de um fotão. No entanto, nem sempre a absorção de um fotão provoca a emissão de outro. Por vezes a energia é dissipada termicamente devido ao contacto com outras moléculas. O fator que quantifica este fenómeno é o **rendimento quântico** –  $\Phi$ .

$$\Phi = \frac{\textit{intensidade radiação emitida}}{\textit{intensidade de radiação absorvida}}$$

(A intensidade da radiação é proporcional ao número de fotões. Para simplificar, considere-os o mesmo)

A intensidade da fluorescência –  $I_{\textit{fluorescência}}$  – é igual ao produto da absorptividade da molécula (dependente só da espécie química) –  $a$  – do rendimento quântico (dependente só da espécie química) –  $\Phi$  – da intensidade da radiação incidente –  $I_{\textit{incidente}}$  – e da concentração –  $c$ . A intensidade de fluorescência depende linearmente da intensidade de radiação e da concentração de substância.

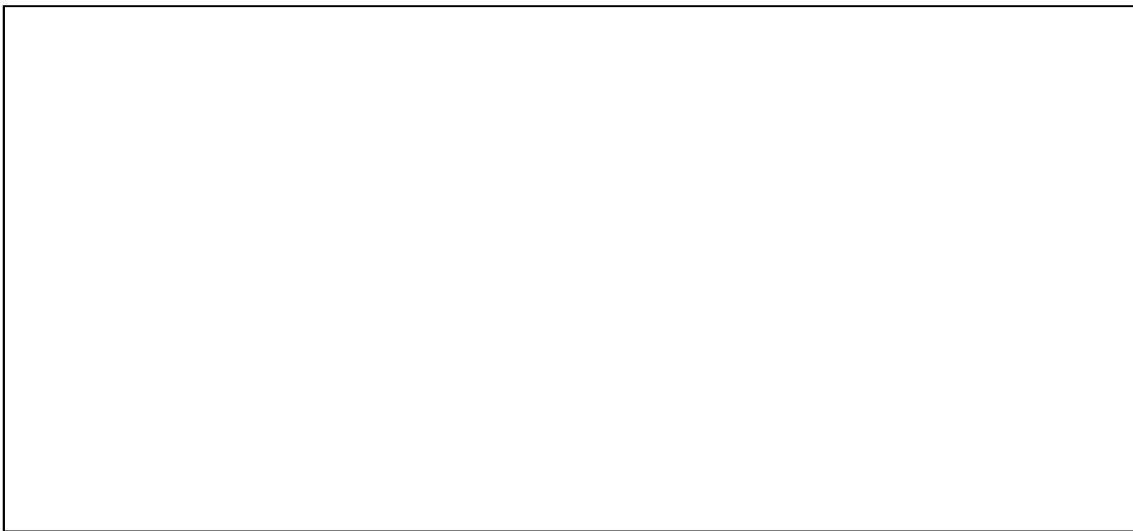
$$I_{\textit{fluorescência}} = a \times \Phi \times I_{\textit{incidente}} \times c$$

**2.1.** Num estudo da uma amostra com clorofila (irradiada com uma radiação de certa intensidade) por espectroscopia de fluorescência 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/dm<sup>3</sup> produz uma radiação com intensidade 1556 (após irradiada com luz com a mesma intensidade). Qual a concentração de clorofila na amostra?

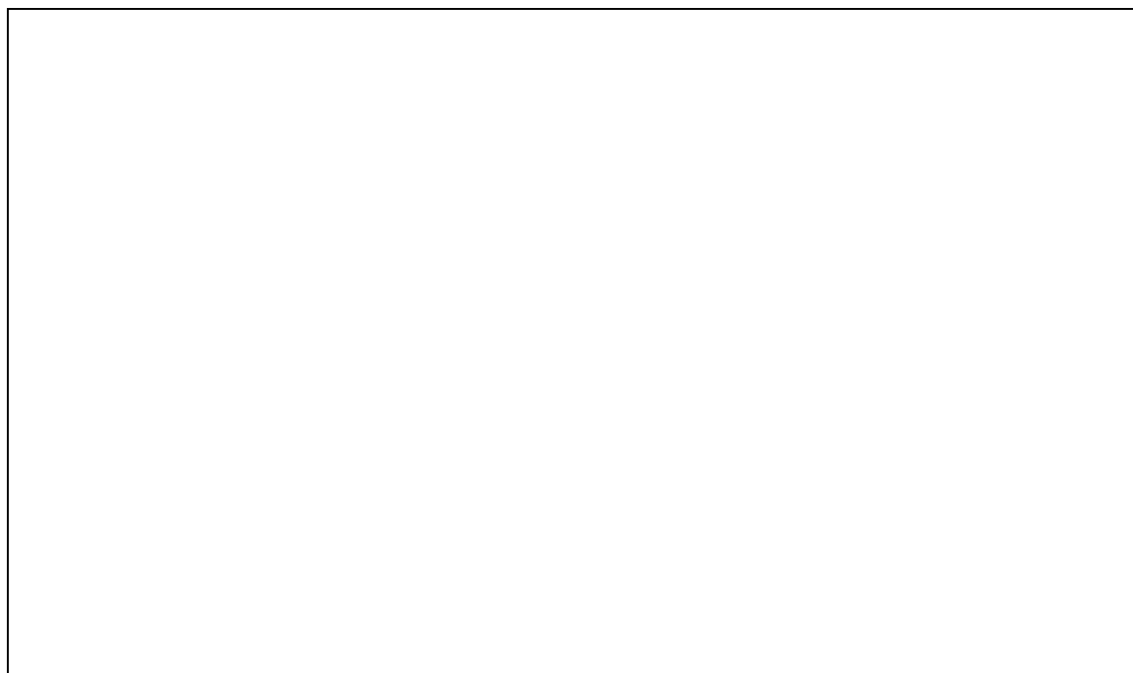
Para se saber o rendimento quântico de fluorescência da clorofila mediu-se a intensidade de fluorescência a diferentes intensidades de radiação incidente **numa mesma amostra**. Para intensidades de radiação incidente de 1583 e 4430, a fluorescência tinha intensidades de 894 e 2542 respetivamente. A absorvidade da clorofila é de 0,491 e a concentração utilizada foi 2,00. Num espectrómetro existe sempre algum sinal apesar de poder não haver fluorescência. Este sinal de fundo (sinal do branco) considera-se constante e independente da concentração do analito. A equação que relaciona a quantidade toma então este aspeto:

$$I_{fluorescência} = a \times \Phi \times I_{incidente} \times c + S_{branco}$$

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



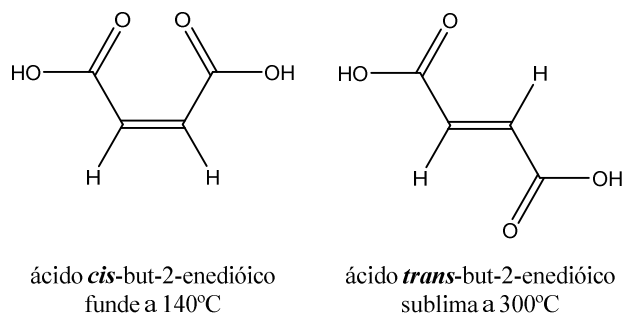
**2.3.** Calcule o sinal de fundo nas medições referenciadas acima.



### Grupo 3: Estereoisomerismo

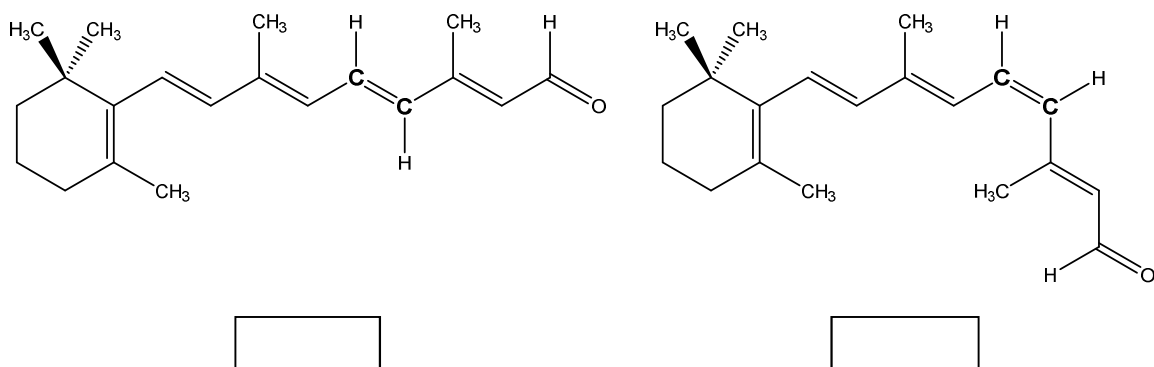
Ao contrário da ligação simples, a ligação dupla não pode rodar livremente sem haver quebra da mesma. Esta rigidez estrutural gera **estereoisómeros**, que são moléculas com a mesma fórmula química cuja única diferença depende do arranjo espacial dos átomos, não da sua conectividade. Para cada ligação dupla cujos átomos constituintes tenham ambos dois substituintes diferentes existem dois estereoisómeros possíveis: *cis* e *trans*.

A estereoquímica da ligação dupla influencia as propriedades físico-químicas de um composto e a sua interação com macromoléculas: Veja-se o exemplo (à direita) do ácido maleico (isómero *cis*) e ácido fumárico (isómero *trans*).



Um exemplo simples da importância da estereoquímica no corpo humano é o do retinal enquanto co-fator (molécula ligada a uma enzima) da rodopsina, proteína fotossensível responsável pela deteção de luz vermelha. A transição do retinal de isómero *cis* para isómero *trans* por absorção de um fotão quebra temporariamente o carácter duplo da ligação, permitindo à molécula rodar e restabelecer posteriormente a ligação no isómero mais estável.

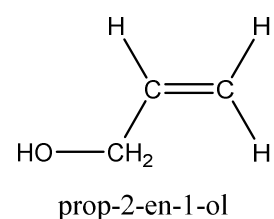
**3.1.** Tendo em consideração as estruturas anteriores, bem como os conhecimentos de estereoquímica introduzidos acima, **identifique os isómeros *cis* e *trans* do retinal nos seguintes esquemas** (em relação à ligação dupla realçada).



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

Sim

Não



octano



## Grupo 4: Oxidação de Pfitzner-Moffatt

A oxidação parcial de álcoois primários constitui um grande desafio na Química Orgânica. Esses álcoois oxidam formando aldeídos que, por sua vez, são oxidados a ácidos carboxílicos. Um exemplo é a transformação do vinho em vinagre, devida à oxidação do álcool etílico a ácido acético.

O problema surge porque os aldeídos são mais reativos que os álcoois primários, o que torna particularmente complicado terminar uma reação de modo a evitar a posterior oxidação a ácido. Deste modo, só em condições especialmente controladas se obtém o aldeído como produto principal da oxidação de álcoois primários.

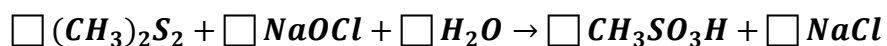
- 4.1.** A oxidação de Pfitzner-Moffatt converte álcoois primários em aldeídos, usando como agente oxidante o sulfóxido de dimetilo –  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  – que produz sulfureto de dimetilo –  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ . Este método pode ser utilizado para a oxidação do retinol (Ret- $\text{CH}_2\text{OH}$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

O sulfureto de dimetilo tem um dos maus odores mais intensos conhecidos. Este composto faz parte de um conjunto de compostos orgânicos que incluem enxofre na sua composição e que partilham esta desagradável característica, entre os quais se incluem o metiltiol –  $\text{CH}_3\text{SH}$  – e o dissulfureto de dimetilo –  $\text{CH}_3\text{S-SCH}_3$ .

- 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).

O nefasto odor destes compostos gera algumas dificuldades no que toca à lavagem do material laboratorial utilizado na reação acima. Assim, parte do processo utilizado para eliminar os vestígios destes compostos envolve lavagem com lixívia, que contém NaOCl, um forte agente oxidante. Deste modo é possível oxidar estes compostos aos respetivos ácidos, que são compostos inodoros e solúveis em água.

**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 eletrões de valência. Indique a geometria mais provável em torno do átomo de enxofre e do átomo de carbono.

**Piada final:**

- Um neutrino tentou fundar um restaurante italiano... mas a massa dele era desprezável.
- O que é que os carbonos estavam a fazer de mãos dadas com hidrogénios numa igreja?  
Estavam benzen(d)o.