

BRA-1 C-0 C-1

BRA-1 C-0 C
Vinicius Lanza Avelar

ICHO
General instructions
Cover sheet

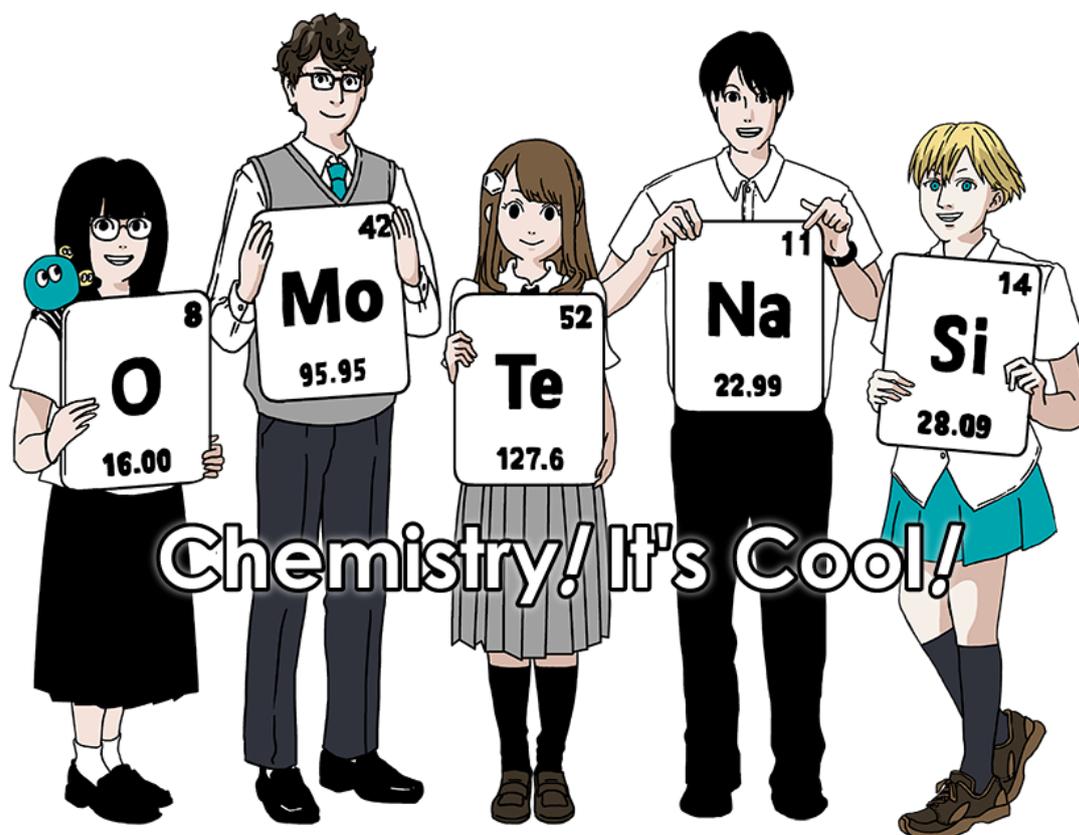
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July - 2nd August, 2021

<https://www.icho2021.org>





BRA-1 C-0 G-2

GO-2

English (Official)

General Instruction

- You are allowed to use only pen to write the answer.
- Your calculator must be non-programmable.
- This examination has **9 problems**.
- You can solve the problems in any order.
- You will have **5 hours** to solve all problems.
- You can **begin** working only after the **START** command is given.
- All results must be written in the appropriate answer boxes with pen on the **answer sheets**. Use the back of the question sheets if you need scratch paper. Remember that answers written outside the answer boxes will not be graded.
- Write relevant calculations in the appropriate boxes when necessary. Full marks will be given for correct answers only when your work is shown.
- The invigilator will announce a **30-minute** warning before the **STOP** command.
- You **must stop** working when the **STOP** command is given. Failure to stop writing will lead to the nullification of your examination.
- The official English version of this examination is available on request only for clarification.
- You are not allowed to leave your working place without permission. If you need any assistance (broken calculator, need to visit a restroom, etc), raise your hand and wait until an invigilator arrives.

GOOD LUCK!

Problems and Grading Information

	Title	Total Score	Percentage
1	Hydrogen at a Metal Surface	24	11
2	Isotope Time Capsule	35	11
3	Lambert–Beer Law?	22	8
4	The Redox Chemistry of Zinc	32	11
5	Mysterious Silicon	60	12
6	The Solid-State Chemistry of Transition Metals	45	13
7	Playing with Non-benzenoid Aromaticity	36	13
8	Dynamic Organic Molecules and Their Chirality	26	11
9	Likes and Dislikes of Capsules	23	10
		Total	100

Physical Constants and Equations

Constants

Speed of light in vacuum	$c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Planck constant	$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Elementary charge	$e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$
Electron mass	$m_e = 9.10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Electric constant (permittivity of vacuum)	$\epsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Avogadro constant	$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmann constant	$k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Faraday constant	$F = N_A \times e = 9.64853321233100184 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Gas constant	$R = N_A \times k_B = 8.31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Unified atomic mass unit	$u = 1 \text{ Da} = 1.66053907 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Standard pressure	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmospheric pressure	$p_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
Zero degree Celsius	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Ångstrom	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Picometer	$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
Electronvolt	$1 \text{ eV} = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$
Part-per-million	$1 \text{ ppm} = 10^{-6}$
Part-per-billion	$1 \text{ ppb} = 10^{-9}$
Part-per-trillion	$1 \text{ ppt} = 10^{-12}$
pi	$\pi = 3.141592653589793$
The base of the natural logarithm (Euler's number)	$e = 2.718281828459045$

Equations

The ideal gas law	$PV = nRT$, where P is the pressure, V is the volume, n is the amount of substance, T is the absolute temperature of ideal gas.
Coulomb's law	$F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$, where F is the electrostatic force, $k_e (\approx 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ is Coulomb's constant, q_1 and q_2 are the magnitudes of the charges, and r is the distance between the charges.
The first law of thermodynamics	$\Delta U = q + w$, where ΔU is the change in the internal energy, q is the heat supplied, w is the work done.
Enthalpy H	$H = U + PV$
Entropy based on Boltzmann's principle S	$S = k_B \ln W$, where W is the number of microstates.
The change of entropy ΔS	$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$, where q_{rev} is the heat for the reversible process.
Gibbs free energy G	$G = H - TS$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$, where K is the equilibrium constant, z is the number of electrons, E° is the standard electrode potential.
Reaction quotient Q	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ For a reaction $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$, where $[A]$ is the concentration of A.

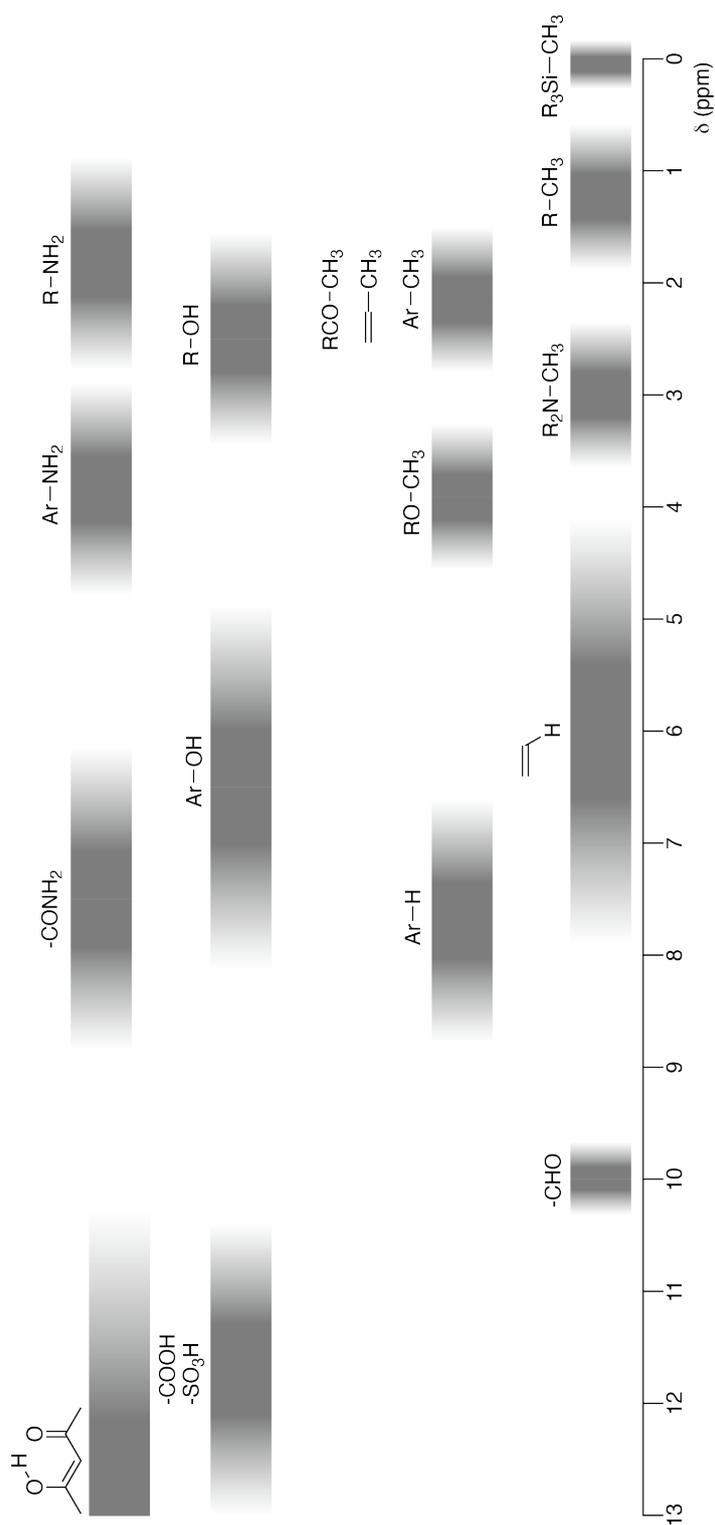
Heat change Δq	$\Delta q = nc_m \Delta T$, where c_m is the temperature-independent molar heat capacity.
Nernst equation for redox reaction	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$, where C_{ox} is the concentration of oxidized substance, C_{red} is the concentration of reduced substance.
Arrhenius equation	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, where k is the rate constant, A is the pre-exponential factor, E_a is the activation energy. $\exp(x) = e^x$
Lambert-Beer equation	$A = \varepsilon lc$, where A is the absorbance, ε is the molar absorption coefficient, l is the optical path length, c is the concentration of the solution.
Henderson-Hasselbalch equation	For an equilibrium $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$, where equilibrium constant is K_a , $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Energy of a photon	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$, where ν is the frequency, λ is the wavelength of the light.
The sum of a geometric series	When $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Approximation equation that can be used to solve problems	When $x \ll 1$, $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$

Periodic Table

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.968	4 Be Beryllium 9.012															9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306															17 Cl Chlorine 35.452	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium [99]	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.293
55 Cs Caesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium [210]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Ac-Lr Actinoids	104 Rf Rutherfordium [267]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]	107 Bh Bohrium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [278]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]
57-71 La-Lu Lanthanoids		57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.045	71 Lu Lutetium 174.967	
89-103 Ac-Lr Actinoids		89 Ac Actinium [227]	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [239]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [252]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]	

Key:
 113
 Nh
 Nihonium
 [278]
 atomic number
 Symbol
 name
 atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]

¹H NMR Chemical Shifts



$\Delta\delta$ for one alkyl group-substitution: *ca.* +0.4 ppm



BRA-1 C-0 G-1

G0-1

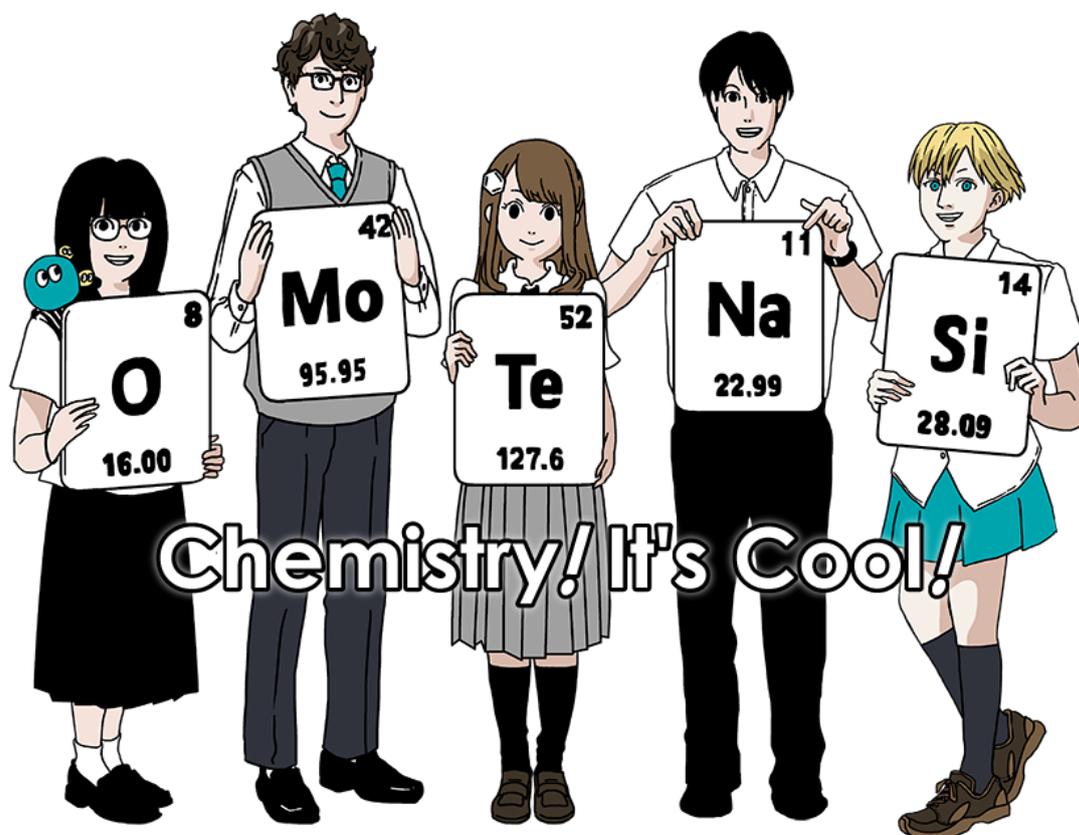
Brazilian Portuguese (Brazil)

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July - 2nd August, 2021

<https://www.icho2021.org>





BRA-1 C-0 G-2

G0-2

Brazilian Portuguese (Brazil)

Instruções Gerais

- Use apenas a caneta para escrever.
- Sua calculadora deve ser não programável.
- Este exame possui **9 problemas**.
- Você pode resolver os problemas em qualquer ordem.
- Você tem **5 horas** para resolver os problemas.
- **Inicie** apenas quando o comando de iniciar (**START**) for dado.
- Todos os resultados devem ser escritos nos quadros apropriados, à caneta, nas áreas designadas nas **folhas de resposta**. Use o verso das folhas de exame se você precisar de papel para rascunho. Lembre-se que respostas escritas fora das caixas de resposta não serão pontuadas.
- Escreva os cálculos relevantes nos quadros apropriados, quando necessário. A pontuação total só é dada para respostas corretas quando seu trabalho é mostrado.
- O aplicador anunciará um aviso de 30 minutos antes do comando de parar (**STOP**).
- Você **deve parar** de escrever quando o comando **STOP** for dado. Continuar escrevendo vai levar à anulação do seu exame.
- A versão oficial desse exame em inglês está disponível sob demanda para esclarecimentos.
- Você não está autorizado a sair de seu local de exame sem permissão. Se precisar de alguma assistência (calculadora quebrada, banheiro, etc), levante a mão e espere até que um aplicador chegue.

BOA SORTE!

Problemas e Informações sobre Pontuação

	Título	Pontuação Total	Porcentagem
1	Hidrogênio em uma Superfície Metálica	24	11
2	Cápsula do Tempo Isotópica	35	11
3	Lei de Lambert-Beer?	22	8
4	A Química Redox do Zinco	32	11
5	Silício Misterioso	60	12
6	A Química de Estado Sólido dos Metais de Transição	45	13
7	Jogando com aromaticidade não-benzenóide	36	13
8	Moléculas Orgânicas Dinâmicas e suas Quiralidades	26	11
9	Os Likes e Dislikes de uma Cápsula	23	10
		Total	100



BRA-1 C-0 G-3

G0-3

Brazilian Portuguese (Brazil)

Constantes Físicas e Equações

Constantes

Velocidade da luz no vácuo	$c = 2,99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6,62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Carga elementar	$e = 1,602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$
Massa do elétron	$m_e = 9,10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Constante elétrica (permissividade no vácuo)	$\epsilon_0 = 8,85418781 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Constante de Avogadro	$N_A = 6,02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1,380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Constante de Faraday	$F = N_A \times e = 9,64853321233100184 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Constante Universal dos Gases	$R = N_A \times k_B = 8,31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 8,2057366081 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Unidade de Massa Atômica	$u = 1 \text{ Da} = 1,66053907 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Pressão Padrão	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Pressão Atmosférica	$p_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
Zero graus Celsius	$0^\circ \text{C} = 273,15 \text{ K}$
Ångstrom	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Picômetro	$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
Elétron-volt	$1 \text{ eV} = 1,602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$
Parte por milhão	$1 \text{ ppm} = 10^{-6}$
Parte por bilhão	$1 \text{ ppb} = 10^{-9}$
Parte por trilhão	$1 \text{ ppt} = 10^{-12}$
pi	$\pi = 3,141592653589793$
A base do logaritmo natural (Número de Euler)	$e = 2,718281828459045$

Equações

Lei dos gases ideais	$PV = nRT$, onde P é a pressão, V é o volume, n é a quantidade de substância, T é a temperatura absoluta do gás ideal.
Lei de Coulomb	$F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$, onde F é a força eletrostática, $k_e (\approx 9,0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ é a constante de Coulomb, q_1 e q_2 são as magnitudes das cargas e r é a distância entre as cargas.
Primeira lei da termodinâmica	$\Delta U = q + w$, onde ΔU é a variação da energia interna, q é o calor fornecido, w é o trabalho realizado.
Entalpia H	$H = U + PV$
Entropia baseada no princípio de Boltzmann S	$S = k_B \ln W$, onde W é o número de microestados.
Variação da entropia ΔS	$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$, onde q_{rev} pe o calor para o processo reversível.
Energia livre de Gibbs G	$G = H - TS$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$, onde K é a constante de equilíbrio, z é o número de elétrons, E° é o potencial padrão do eletrodo.
Quociente de reação Q	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ Para uma reação $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$, onde $[A]$ é a concentração de A.

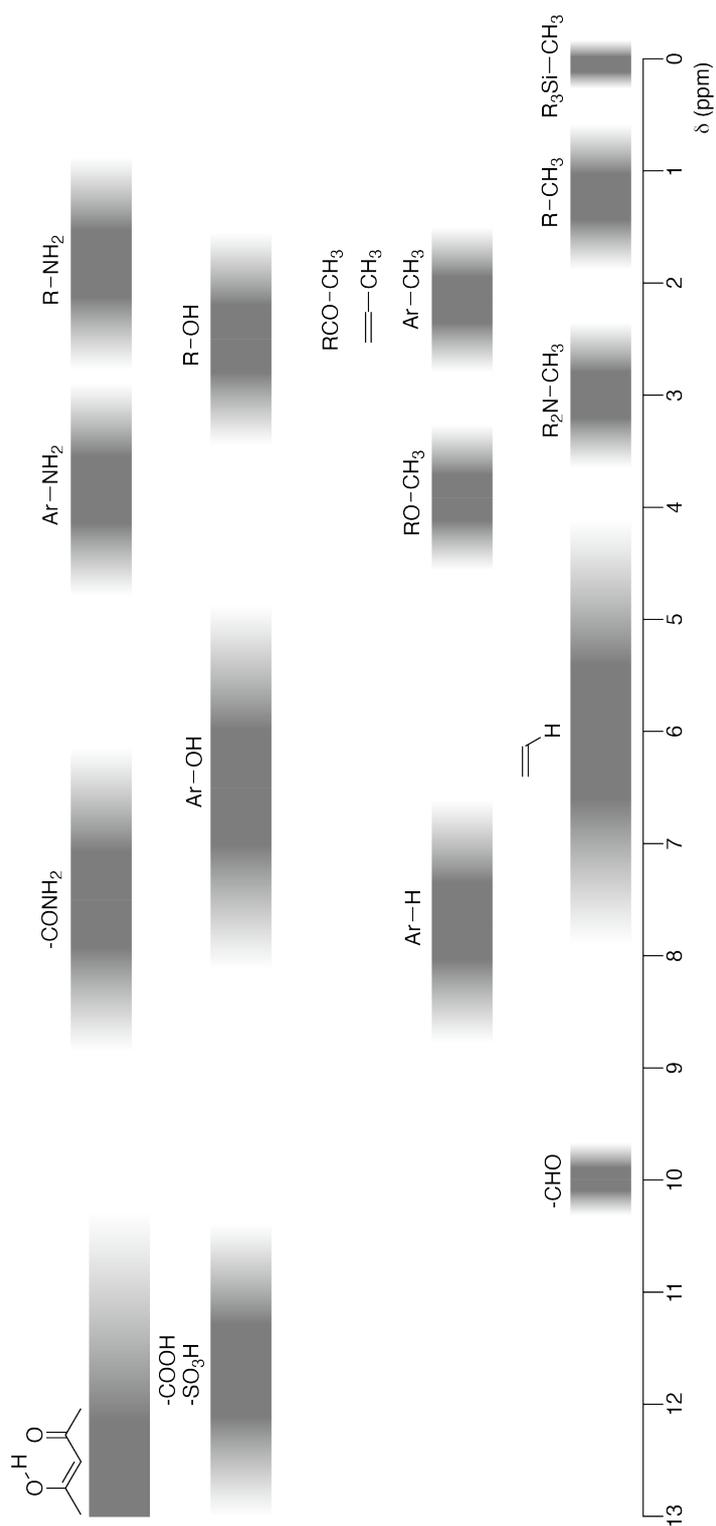
Troca de calor Δq	$\Delta q = nc_m \Delta T$, onde c_m é a capacidade calorífica molar independente da temperatura.
Equação de Nernst para reação redox	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$, onde C_{ox} é a concentração da substância oxidada, C_{red} é a concentração da substância reduzida.
Equação de Arrhenius	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, onde k é a constante de velocidade, A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação. $\exp(x) = e^x$
Equação de Lambert-Beer	$A = \varepsilon lc$, onde A é a absorvância, ε é o coeficiente de absorvidade molar, l é o caminho óptico, c é a concentração da solução.
Equação de Henderson-Hasselbalch	Para um equilíbrio $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$, onde a constante de equilíbrio é K_a , $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Energia de um fóton	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$, onde ν é a frequência, λ é o comprimento de onda da luz.
A soma de uma série geométrica	Quando $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Equação para aproximação que pode ser usada para resolver os problemas	Quando $x \ll 1$, $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$

Tabela Periódica

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.968	4 Be Beryllium 9.012															9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306															17 Cl Chlorine 35.452	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium [99]	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.293
55 Cs Caesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium [210]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Ac-Lr Actinoids	104 Rf Rutherfordium [267]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]	107 Bh Bohrium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [278]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]
57-71 La-Lu Lanthanoids	89-103 Ac-Lr Actinoids	57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.045	71 Lu Lutetium 174.967	
		89 Ac Actinium [227]	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [239]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [252]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]	

Key:
 113
 Nh
 Nihonium
 [278]
 atomic number
 Symbol
 name
 atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]

Deslocamento químico para RMN de ^1H





BRA-1 C-0 G-8

G0-8
Brazilian Portuguese (Brazil)

$\Delta\delta$ para a substituição por um grupo alquila: *ca.* +0,4 ppm

BRA-1 C-1 C-1

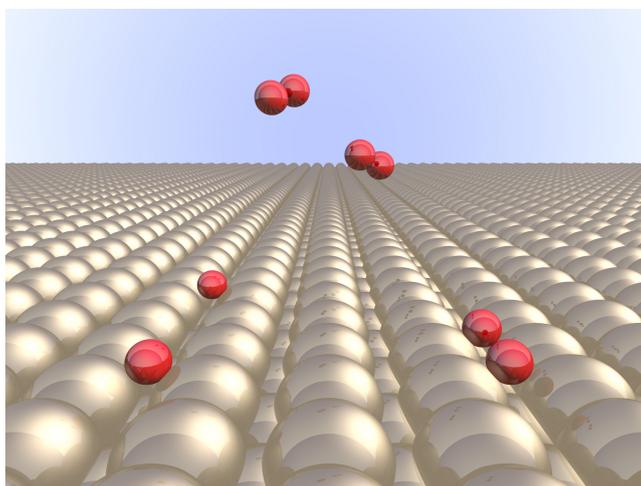
BRA-1 C-1 C
Vinicius Lanza Avelar

ICHO
Problem 1
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Hydrogen at a Metal Surface

11 % of the total							
Question	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Total
Points	6	4	5	3	3	3	24
Score							



Hydrogen is expected to be a future energy source that does not depend on fossil fuels. Here, we will consider the hydrogen-storage process in a metal, which is related to hydrogen-transport and -storage technology.

Part A

As hydrogen is absorbed into the bulk of a metal via its surface, let us first consider the adsorption process of hydrogen at the metal surface, $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$, where the gaseous and adsorbed states of hydrogen are represented as (g) and (ad), respectively. Hydrogen molecules (H_2) that reach the metal surface (M) dissociate at the surface and are adsorbed as H atoms (Fig. 1). Here, the potential energy of H_2 is represented by two variables: the interatomic distance, d , and the height relative to the surface metal atom, z . It is assumed that the axis along the two H atoms is parallel to the surface and that the center of gravity is always on the vertical dotted line in Fig. 1. Fig. 2 shows the potential energy contour plot for the dissociation at the surface. The numerical values represent the potential energy in units of kJ per mole of H_2 . The solid line spacing is 20 kJ mol^{-1} , the dashed line spacing is 100 kJ mol^{-1} , and the spacing between solid and dashed lines is 80 kJ mol^{-1} . The zero-point vibration energy is ignored.

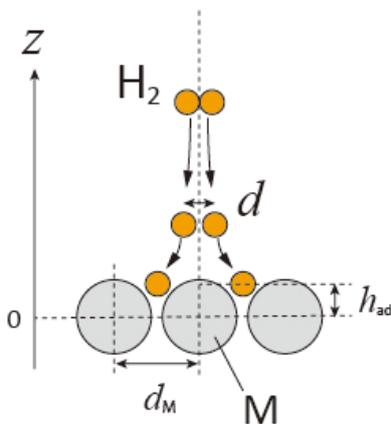


Fig.1 Definition of variables. Drawing is not in scale.

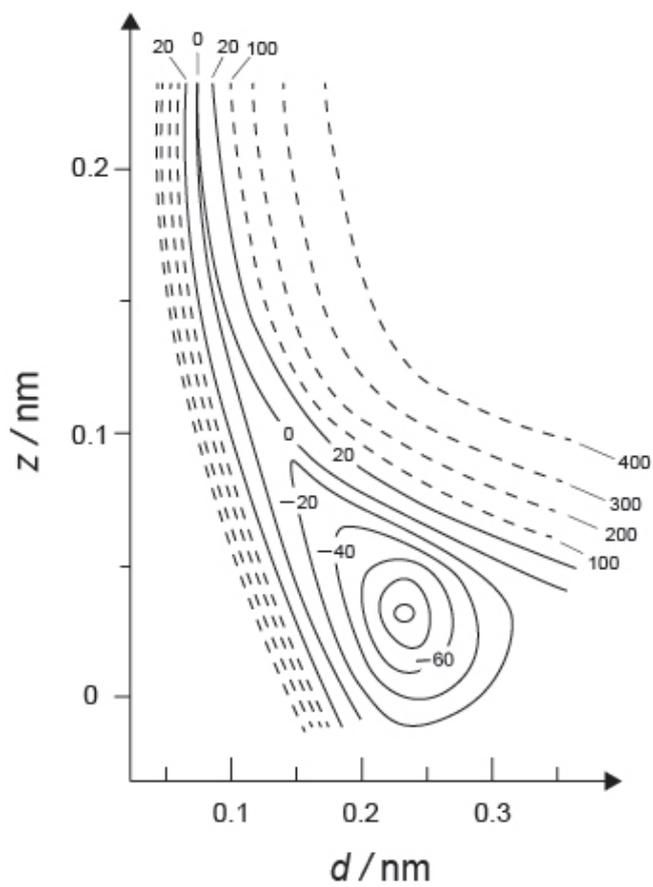


Fig.2

- A.1** For each of the following items (i)–(iii), **select** the closest value from A–G. 6pt
- (i) The interatomic distance for a gaseous H_2 molecule
 - (ii) The interatomic distance between metal atoms (d_M in Fig. 1)
 - (iii) The distance of adsorbed H atoms from the surface (h_{ad} in Fig. 1)

A. 0.03 nm B. 0.07 nm C. 0.11 nm D. 0.15 nm
E. 0.19 nm F. 0.23 nm G. 0.27 nm

- A.2** For each of the following items (i)–(ii), **select** the closest value from A–H. 4pt
- (i) the energy required for the dissociation of gaseous H_2 to gaseous H
[$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g})$]
 - (ii) the energy released during the adsorption of a gaseous H_2 [$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$]

A. 20 kJ mol^{-1} B. 40 kJ mol^{-1} C. 60 kJ mol^{-1} D. 100 kJ mol^{-1}
E. 150 kJ mol^{-1} F. 200 kJ mol^{-1} G. 300 kJ mol^{-1} H. 400 kJ mol^{-1}

Part B

The adsorbed hydrogen atoms are then either absorbed into the bulk, or recombine and desorb back into the gas phase, as shown in the reactions (1a) and (1b). H(ab) represents a hydrogen atom absorbed in the bulk.



The reaction rates per surface site for adsorption, desorption, and absorption are $r_1[\text{s}^{-1}]$, $r_2[\text{s}^{-1}]$ and $r_3[\text{s}^{-1}]$, respectively. They are expressed as:

$$r_1 = k_1 P_{\text{H}_2} (1 - \theta)^2 \quad (2)$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \quad (3)$$

$$r_3 = k_3 \theta \quad (4)$$

where $k_1 [\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$, $k_2 [\text{s}^{-1}]$ and $k_3 [\text{s}^{-1}]$ are the reaction rate constants and P_{H_2} is the pressure of H_2 . Among the sites available on the surface, θ ($0 \leq \theta \leq 1$) is the fraction occupied by H atoms. It is assumed that adsorption and desorption are fast compared to absorption ($r_1, r_2 \gg r_3$) and that θ remains constant.

B.1 r_3 can be expressed as:

5pt

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{1}{P_{\text{H}_2} C}}} \quad (5)$$

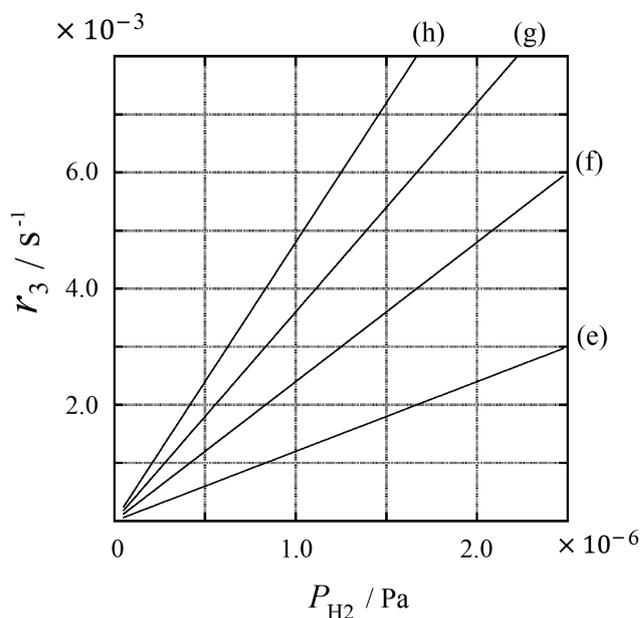
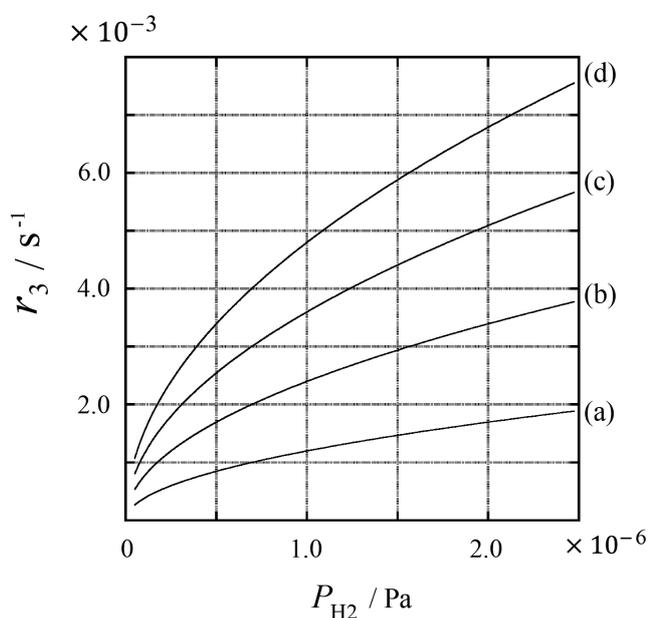
Express C using k_1 and k_2 .

A metal sample with a surface area of $S = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ was placed in a container ($V = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$) with H_2 ($P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$). The density of hydrogen-atom adsorption sites on the surface was $N = 1.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$. The surface temperature was kept at $T = 400 \text{ K}$. As the reaction (1) proceeded, P_{H_2} decreased at a constant rate of $v = 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$. Assume that H_2 is an ideal gas and that the volume of the metal sample is negligible.

B.2 Calculate the amount of H atoms in moles absorbed per unit area of the surface per unit time, A [$\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$]. 3pt

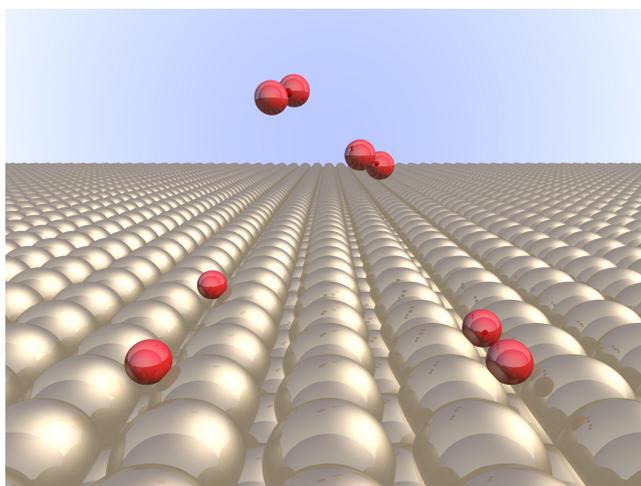
B.3 At $T = 400 \text{ K}$, C equals $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$. Calculate the value of k_3 at 400 K. If you did not obtain the answer to **B.2**, use $A = 3.6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. 3pt

B.4 At a different T , $C = 2.5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$ and $k_3 = 4.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ are given. For r_3 as a function of P_{H_2} at this temperature, select the correct plot from (a)–(h). 3pt



Hidrogênio em uma Superfície Metálica

11 % do total							
Questão	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Total
Pontos	6	4	5	3	3	3	24
Nota							



Espera-se que o hidrogênio seja uma fonte de energia futura que não depende de combustíveis fósseis. Aqui, consideraremos o processo de armazenamento de hidrogênio em um metal, que está relacionado à tecnologia de transporte e armazenamento de hidrogênio.

Parte A

Como o hidrogênio é absorvido em sua maior parte em um metal por meio de sua superfície, vamos primeiro considerar o processo de adsorção de hidrogênio na superfície do metal, $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$, em que os estados gasoso e adsorvido do hidrogênio são representados como (g) e (ad), respectivamente. Moléculas de hidrogênio (H_2) que alcançam a superfície do metal (M) sofrem dissociação na superfície e são adsorvidos como átomos de H (Fig. 1). Aqui, a energia potencial do H_2 é representada por duas variáveis: a distância interatômica, d , e a altura relativa à superfície do metal, z . Considera-se que o eixo ao longo dos dois átomos de H é paralelo à superfície e que o centro de gravidade está sempre na linha tracejada vertical na Fig. 1. A Fig. 2 mostra o gráfico de contorno da energia potencial para a dissociação na superfície. Os valores numéricos representam a energia potencial em unidades de kJ mol^{-1} . O espaçamento entre as linhas sólidas é de 20 kJ mol^{-1} , o espaçamento entre as linhas tracejadas é de 100 kJ mol^{-1} , e o espaçamento entre uma linha sólida e uma tracejada é de 80 kJ mol^{-1} . A energia vibracional no ponto zero é ignorada.

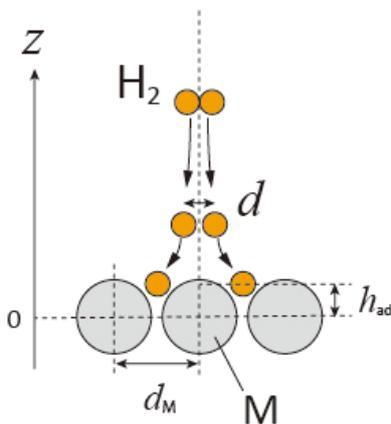


Fig.1 Definição das variáveis. A figura não está em escala.

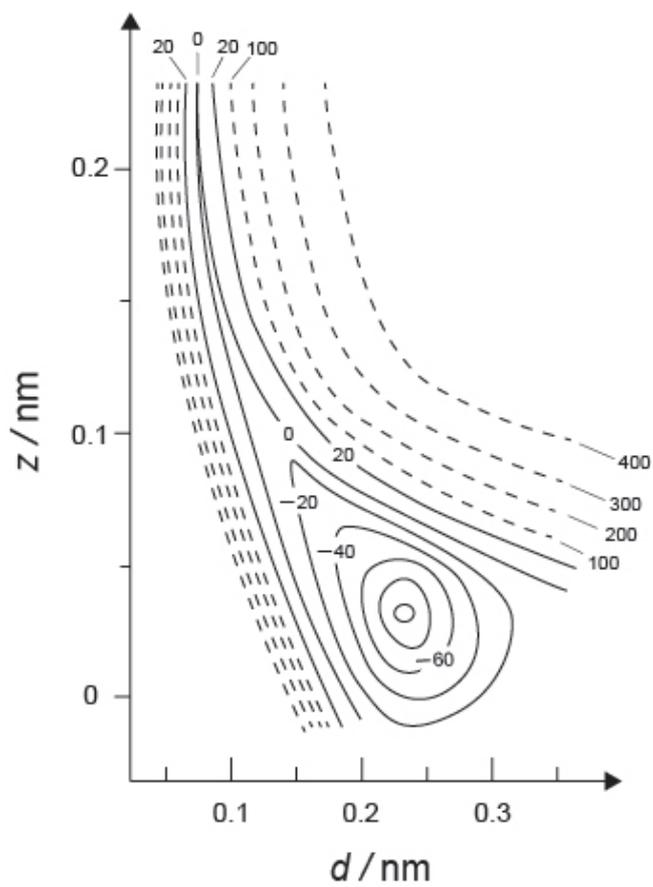


Fig.2

- A.1** **Selecione**, dentre os valores mostrados entre A–G, o valor mais próximo à resposta correspondente a cada um dos itens a seguir (i)–(iii), 6pt
- (i) A distância interatômica em uma molécula de H_2 gasoso
 - (ii) A distância interatômica entre os átomos de metal (d_M na Fig. 1)
 - (iii) A distância dos átomos de H adsorvidos para os átomos da superfície (h_{ad} na Fig. 1)

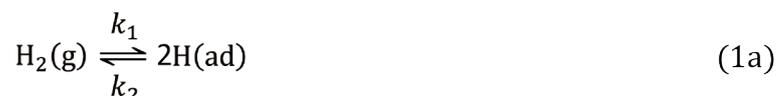
A. 0,03 nm B. 0,07 nm C. 0,11 nm D. 0,15 nm
E. 0,19 nm F. 0,23 nm G. 0,27 nm

- A.2** **Selecione**, dentre os valores apresentados de A–H, aquele que corresponde ao valor mais próximo à resposta correspondente a cada um dos itens a seguir (i)–(ii). 4pt
- (i) a energia necessária para a dissociação do H_2 gasoso em H gasoso [$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g})$]
 - (ii) a energia liberada na adsorção do H_2 gasoso [$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$]

A. 20 kJ mol^{-1} B. 40 kJ mol^{-1} C. 60 kJ mol^{-1} D. 100 kJ mol^{-1}
E. 150 kJ mol^{-1} F. 200 kJ mol^{-1} G. 300 kJ mol^{-1} H. 400 kJ mol^{-1}

Parte B

Os átomos de hidrogênio adsorvidos são então absorvidos na parte interna do metal (bulk) ou recombinados e dessorvidos de volta à fase gasosa, conforme mostrado nas reações (1a) e (1b). H(ab) representa um átomo de hidrogênio absorvido internamente (no bulk).



As velocidades de reação por sítio da superfície para a adsorção, dessorção e absorção são $r_1[\text{s}^{-1}]$, $r_2[\text{s}^{-1}]$ e $r_3[\text{s}^{-1}]$, respectivamente. Elas são expressas como:

$$r_1 = k_1 P_{\text{H}_2} (1 - \theta)^2 \quad (2)$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \quad (3)$$

$$r_3 = k_3 \theta \quad (4)$$

em que $k_1 [\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$, $k_2 [\text{s}^{-1}]$ e $k_3 [\text{s}^{-1}]$ são as constantes de velocidade de reação e P_{H_2} é a pressão do H_2 . Entre os sítios disponíveis na superfície, θ ($0 \leq \theta \leq 1$) é a fração ocupada pelos átomos de H. Considera-se que a adsorção e a dessorção são rápidas quando comparadas à absorção ($r_1, r_2 \gg r_3$) e que θ permanece constante.

B.1 r_3 pode ser expresso como:

5pt

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{1}{P_{\text{H}_2} C}}} \quad (5)$$

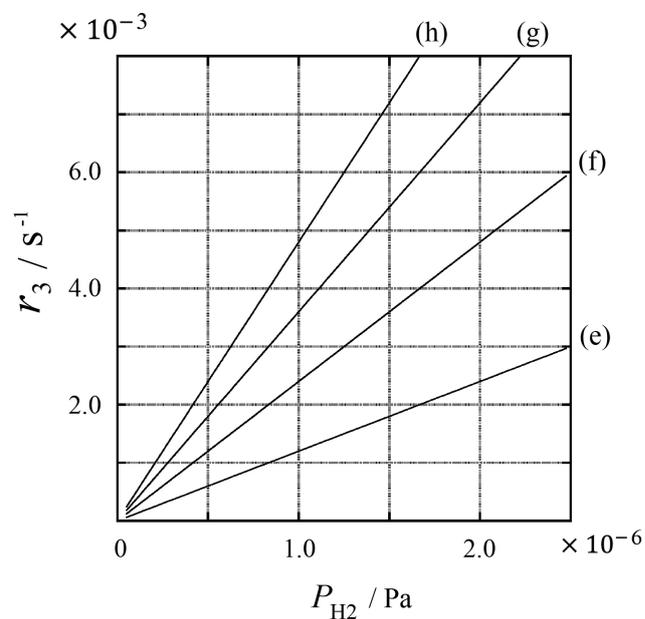
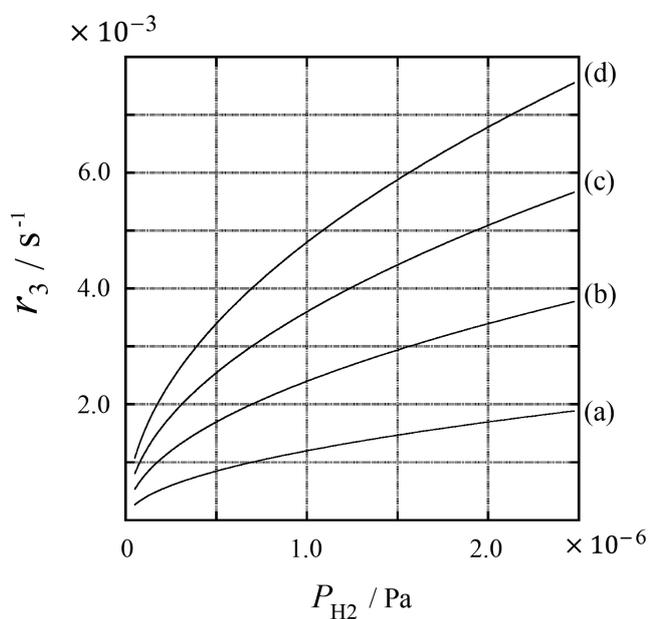
Expresse C em função de k_1 e k_2 .

Uma amostra de metal com área superficial $S = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ foi colocado em um recipiente de 1 L ($1\text{L} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$) contendo H_2 ($P_{\text{H}_2} = 1,0 \times 10^2 \text{ Pa}$). A densidade dos sítios de adsorção de átomos de hidrogênio na superfície é dada por $N = 1,3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$. A temperatura na superfície foi mantida constante em $T = 400 \text{ K}$. À medida que a reação (1) avança, P_{H_2} diminuiu a uma velocidade constante de $v = 4,0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$. Considere que o H_2 é um gás ideal e que o volume da amostra do metal é desprezível.

B.2 Calcule a quantidade de matéria de átomos de H absorvidos por unidade de área da superfície por unidade de tempo, A [$\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$]. 3pt

B.3 Em $T = 400 \text{ K}$, C é igual a $1,0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$. Calcule o valor de k_3 a 400 K. Se você não conseguiu obter a resposta em **B.2**, use $A = 3,6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. 3pt

B.4 A uma temperatura T diferente, são dados $C = 2,5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$ e $k_3 = 4,8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Para r_3 como função de P_{H_2} nessa temperatura, selecione o gráfico correto dentre as opções mostradas em (a)-(h). 3pt





BRA-1 C-1 A-1

A1-1
Brazilian Portuguese (Brazil)

Hidrogênio em uma Superfície Metálica

Parte A

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)



BRA-1 C-1 A-2

A1-2
Brazilian Portuguese (Brazil)

Parte B

B.1 (5 pt)

$C =$ _____

B.2 (3 pt)

$A =$ _____ $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$



BRA-1 C-1 A-3

A1-3
Brazilian Portuguese (Brazil)

B.3 (3 pt)

$k_3 =$ _____ s^{-1}

B.4 (3 pt)

BRA-1 C-2 C-1

BRA-1 C-2 C
Vinicius Lanza Avelar

ICHO
Problem 2
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Isotope Time Capsule

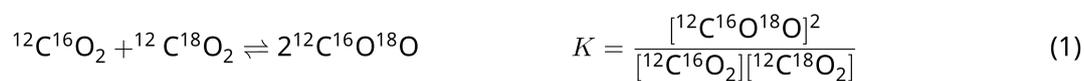
11 % of the total					
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	Total
Points	8	8	10	9	35
Score					



Molecular entities that differ only in isotopic composition, such as CH_4 and CH_3D , are called isotopologues. Isotopologues are considered to have the same chemical characteristics. In nature, however, there exists a slight difference.

Assume that all of the substances shown in this Question are in a gas phase.

Let us consider the following equilibrium:



The entropy, S , increases with increasing the number of possible microscopic states of a system, W :

$$S = k_{\text{B}} \ln W \quad (2)$$

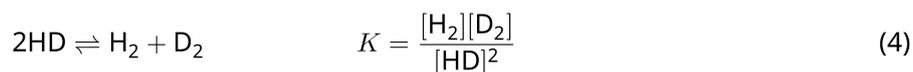
$W = 1$ for $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ and $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$. In contrast, $W = 2$ for a $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ molecule because the oxygen atoms are distinguishable in this molecule. As the right-hand side of the equilibrium shown in eq. 1 has two $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ molecules, $W = 2^2 = 4$.

A.1 The enthalpy change, ΔH , of eq. 3 is positive regardless of the temperature. 8pt



Calculate the equilibrium constants, K , for eq. 3 at very low (think of $T \rightarrow 0$) and very high (think of $T \rightarrow +\infty$) temperatures. Assume that the reaction remains unchanged at these temperatures and that ΔH converges to a constant value for high temperatures.

The ΔH of the following process can be explained by molecular vibrations.



At $T = 0$ K, the vibrational energy of a diatomic molecule whose vibration frequency is ν [s^{-1}] is expressed as:

$$E = \frac{1}{2}h\nu \quad (5)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6)$$

Wherein k is the force constant and μ the reduced mass, which is expressed in terms of the mass of the two atoms in the diatomic molecule, m_1 and m_2 , according to:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7)$$

A.2 The vibration of H_2 is at 4161.0 cm^{-1} when reported as a wavenumber. 8pt
Calculate the ΔH of the following equation at $T = 0$ K in units of J mol^{-1} .



Assume that:

- only the vibrational energy contributes to the ΔH .
- the k values for H_2 , HD , and D_2 are identical.
- the mass of H to be 1 Da and the mass of D to be 2 Da.

The molar ratio of H_2 , HD, and D_2 depends on the temperature in a system in equilibrium. Here, Δ_{D_2} is defined as the change of the molar ratio of D_2 .

$$\Delta_{\text{D}_2} = \frac{R_{\text{D}_2}}{R_{\text{D}_2}^*} - 1 \quad (9)$$

Here, R_{D_2} refers to $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ in the sample and $R_{\text{D}_2}^*$ to $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ at $T \rightarrow +\infty$. It should be noted here that the distribution of isotopes becomes random at $T \rightarrow +\infty$.

A.3 Calculate Δ_{D_2} with natural D abundance when the isotopic exchange is in equilibrium at the temperature where K in eq. 4 is 0.300. Assume that the natural abundance ratios of D and H are 1.5576×10^{-4} and $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$, respectively. 10pt

In general, the molar ratio of the doubly substituted isotopologue, which contains two heavy isotope atoms in one molecule, increases with decreasing temperature. Let us consider the molar ratio of CO₂ molecules with molecular weights of 44 and 47, which are described as CO₂[44] and CO₂[47] below. The quantity Δ_{47} is defined as:

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R_{47}^*} - 1 \quad (10)$$

R_{47} refers to $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ in the sample and R_{47}^* to $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ at $T \rightarrow +\infty$. The natural abundances of carbon and oxygen atoms are shown below; ignore isotopes that are not shown here.

	¹² C	¹³ C
natural abundance	0.988888	0.011112

	¹⁶ O	¹⁷ O	¹⁸ O
natural abundance	0.997621	0.0003790	0.0020000

The temperature dependence of Δ_{47} is determined as follows, where T is given as the absolute temperature in units of K:

$$\Delta_{47} = \frac{36.2}{T^2} + 2.920 \times 10^{-4} \quad (11)$$

A.4 The R_{47} of fossil plankton obtained from the Antarctic seabed was 4.50865×10^{-5} . **9pt**
Estimate the temperature using this R_{47} . This temperature is interpreted as the air temperature during the era in which the plankton lived. Consider only the most common isotopologue of CO₂[47] for the calculation.

Cápsula do Tempo Isotópica

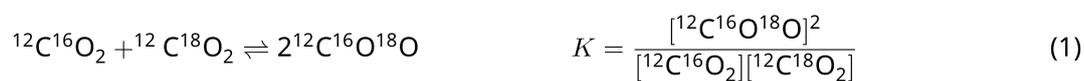
11 % do total					
Questão	A.1	A.2	A.3	A.4	Total
Pontos	8	8	10	9	35
Nota					



Entidades moleculares que diferem entre si apenas na composição isotópica, como CH_4 and CH_3D por exemplo, são chamadas de isotopólogos. Considera-se que isotopólogos têm as mesmas características químicas. Na natureza, no entanto, existe uma pequena diferença.

Considere que todas as substâncias mostradas nesta questão estejam em fase gasosa.

Consideremos agora o seguinte equilíbrio:



A entropia, S , aumenta com o aumento do número de estados microscópicos possíveis de um sistema, W :

$$S = k_B \ln W \quad (2)$$

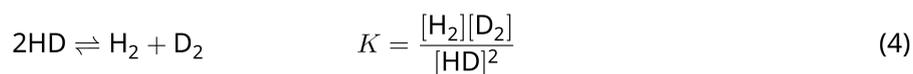
$W = 1$ para $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ e $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$. Em contraste, $W = 2$ para uma molécula de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ porque os átomos de oxigênio são distinguíveis nessa molécula. Como o lado direito do equilíbrio na eq. 1 tem duas moléculas de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ então $W = 2^2 = 4$.

A.1 A variação de entalpia, ΔH , da eq. 3 é positiva independentemente de qual seja a temperatura. 8pt



Calcule as constantes de equilíbrio, K , para a eq. 3 em uma temperatura muito baixa ($T \rightarrow 0$) e em uma temperatura muito alta ($T \rightarrow +\infty$). Considere que a reação permanece inalterada nessas temperaturas e que ΔH converge para um valor constante em altas temperaturas.

O ΔH do seguinte processo pode ser explicado por vibrações moleculares.



Em $T = 0$ K, a energia vibracional de uma molécula diatômica cuja frequência de vibração é ν [s^{-1}] é expressa como:

$$E = \frac{1}{2} h\nu \quad (5)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6)$$

Em que k é a constante de força e μ a massa reduzida, que é expressa em função da massa dos dois átomos na molécula diatômica, m_1 e m_2 , de acordo com:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7)$$

A.2 A vibração do H_2 está em $4161,0 \text{ cm}^{-1}$ quando expressa como número de onda. 8pt
Calcule o ΔH da seguinte equação em $T = 0$ K na unidade de J mol^{-1} .



Considere que:

- apenas a energia vibracional contribui para o ΔH .
- os valores de k para H_2 , HD , e D_2 são idênticos.
- a massa do H seja 1 Da e a massa do D seja 2 Da.



BRA-1 C-2 Q-3

Q2-3

Brazilian Portuguese (Brazil)

A razão molar de H_2 , HD , e D_2 depende da temperatura em um sistema em equilíbrio. Aqui, Δ_{D_2} é definida como a variação da razão molar de D_2 .

$$\Delta_{\text{D}_2} = \frac{R_{\text{D}_2}}{R_{\text{D}_2}^*} - 1 \quad (9)$$

Aqui, R_{D_2} se refere a $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ na amostra e $R_{\text{D}_2}^*$ se refere a $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ em $T \rightarrow +\infty$. Deve-se notar aqui que a distribuição dos isótopos torna-se aleatória em $T \rightarrow +\infty$.

A.3 **Calcule** Δ_{D_2} com a abundância natural D quando a troca isotópica está em equilíbrio na temperatura na qual K na eq. 4 é 0,300. Considere que as razões de abundâncias naturais de D e H são $1,5576 \times 10^{-4}$ e $1 - 1,5576 \times 10^{-4}$, respectivamente. 10pt

Em geral, a razão molar do isotópologo duplamente substituído que contém dois átomos pesados em uma molécula, aumenta com a diminuição da temperatura. Consideremos a razão molar das moléculas de CO_2 com massas moleculares de 44 e 47, que são descritas como $\text{CO}_2[44]$ e $\text{CO}_2[47]$ abaixo. A grandeza Δ_{47} é definida como:

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R_{47}^*} - 1 \quad (10)$$

R_{47} se refere a $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ na amostra e R_{47}^* se refere a $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ em $T \rightarrow +\infty$. As abundâncias naturais dos átomos de carbono e oxigênio são mostradas abaixo; ignore os isótopos que não são mostrados aqui.

	^{12}C	^{13}C
abundância natural	0,988888	0,011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
abundância natural	0,997621	0,0003790	0,0020000

A dependência de Δ_{47} com a temperatura é mostrada a seguir, em que T é dada como a temperatura absoluta na unidade K:

$$\Delta_{47} = \frac{36.2}{T^2} + 2.920 \times 10^{-4} \quad (11)$$

- A.4** O R_{47} de um fóssil de plâncton obtido do fundo do mar Antártico foi $4,50865 \times 10^{-5}$. **Estime** a temperatura usando esse valor de R_{47} . Essa temperatura é interpretada como a temperatura atmosférica durante a era na qual o plâncton viveu. Considere apenas o isotópologo mais comum do $\text{CO}_2[47]$ para esse cálculo. 9pt



BRA-1 C-2 A-1

A2-1
Brazilian Portuguese (Brazil)

Cápsula do Tempo Isotópica

A.1 (8 pt)

$T \rightarrow 0 : K =$ _____ , $T \rightarrow +\infty : K =$ _____



BRA-1 C-2 A-2

A2-2
Brazilian Portuguese (Brazil)

A.2 (8 pt)

$\Delta H =$ _____ J mol^{-1}



BRA-1 C-2 A-3

A2-3

Brazilian Portuguese (Brazil)

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____



BRA-1 C-2 A-4

A2-4
Brazilian Portuguese (Brazil)

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

BRA-1 C-3 C-1

BRA-1 C-3 C
Vinicius Lanza Avelar

ICHO
Problem 3
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

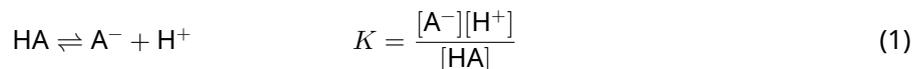
Lambert-Beer Law?

8 % of the total				
Question	A.1	B.1	B.2	Total
Points	10	6	6	22
Score				

In this problem, ignore the absorption of the cell and the solvent. The temperatures of all solutions and gases are kept constant at 25 °C.

Part A

An aqueous solution **X** was prepared using HA and NaA. The concentrations $[A^-]$, $[HA]$, and $[H^+]$ in solution **X** are $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, and $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, respectively, which are correlated via the following acid-base equilibrium:



The optical path length is l in Part A. Ignore the density change upon dilution. Assume that no chemical reactions other than eq 1 occur.

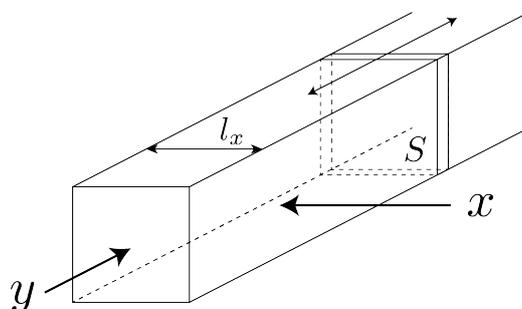
- | | | |
|------------|---|------|
| A.1 | The absorbance of X was A_1 at a wavelength of λ_1 . Then, solution X was diluted to twice its initial volume using hydrochloric acid with pH = 2.500. After the dilution, the absorbance was still A_1 at λ_1 . Determine the ratio $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, where ε_{HA} and ε_{A^-} represent the absorption coefficients of HA and of A^- , respectively, at λ_1 . | 10pt |
|------------|---|------|

Part B

Let us consider the following equilibrium in the gas phase.



Pure gas D is filled into a cuboid container that has a transparent movable wall with a cross-section of S (see the figure below) at a pressure P , and equilibrium is established while the total pressure is kept at P . The absorbance of the gas is $A = \varepsilon(n/V)l$, where ε , n , V , and l are the absorption coefficient, amount of the gas in moles, volume of the gas, and optical path length, respectively. Assume that all components of the gas mixture behave as ideal gases.



Use the following definitions if necessary.

	Initial state		After equilibrium	
	D	M	D	M
Partial pressure	P	0	p_D	p_M
Amount in moles	n_0	0	n_D	n_M
Volume	V_0		V	

B.1 The absorbance of the gas at λ_{B1} measured from direction x ($l = l_x$) was A_{B1} both at the initial state and after the equilibrium. **Determine** the ratio $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ at λ_{B1} , where ε_D and ε_M represent the absorption coefficients of D and of M, respectively. 6pt

B.2 The absorbance of the gas at λ_{B2} measured from direction y was A_{B2} both at the initial state ($l = l_{y0}$) and after the equilibrium ($l = l_y$). **Determine** the ratio $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ at λ_{B2} . 6pt

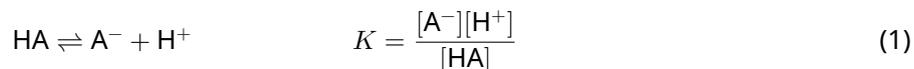
Lei de Lambert-Beer?

8 % do total				
Questão	A.1	B.1	B.2	Total
Pontos	10	6	6	22
Nota				

Neste problema, ignore a absorção da cela e do solvente. As temperaturas de todas as soluções e gases são mantidas constantes a 25 °C.

Parte A

Uma solução aquosa **X** foi preparada usando HA e NaA. As concentrações $[A^-]$, $[HA]$, e $[H^+]$ na solução **X** são $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, e $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente, as quais são correlacionadas por meio do equilíbrio ácido-base:

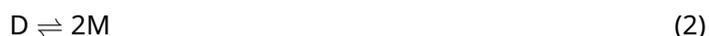


O caminho óptico é l na Parte A. Ignore a mudança de densidade que ocorre com a diluição. Considere que nenhuma reação química, além da eq 1, está ocorrendo.

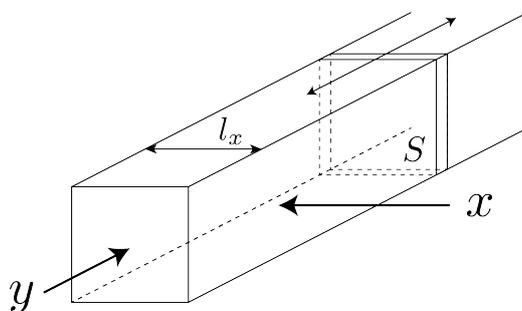
- A.1** A absorvância de **X** foi A_1 no comprimento de onda λ_1 . Em seguida, a solução **X** foi diluída para duas vezes seu volume inicial usando-se ácido clorídrico de pH = 2,500. Depois da diluição, a absorvância ainda era A_1 em λ_1 . **Determine** a razão $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, em que ε_{HA} e ε_{A^-} representam os coeficientes de absorção de HA e de A^- , respectivamente, em λ_1 . 10pt

Parte B

Consideremos o seguinte equilíbrio em fase gasosa.



O gás puro D é inserido em um recipiente cubóide que tem um êmbolo móvel transparente com área de seção S (veja a figura abaixo) a uma pressão P , e o equilíbrio é estabelecido enquanto a pressão total é mantida constante em P . A absorvância do gás é $A = \varepsilon(n/V)l$, em que ε , n , V , e l são o coeficiente de absorção, quantidade de matéria de gás (em mol), volume de gás e caminho óptico, respectivamente. Considere que todos os componentes da mistura gasosa se comportam como gases ideais.



Use as seguintes definições, se necessário.

	Estado inicial		Depois do equilíbrio	
	D	M	D	M
Pressão parcial	P	0	p_D	p_M
Quantidade de matéria (em mol)	n_0	0	n_D	n_M
Volume	V_0		V	

B.1 A absorvância do gás em λ_{B1} medida na direção x ($l = l_x$) foi A_{B1} tanto no estado inicial quanto depois do equilíbrio. **Determine** a razão $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ em λ_{B1} , em que ε_D e ε_M representam os coeficientes de absorção de D e de M, respectivamente. 6pt

B.2 A absorvância do gás em λ_{B2} medida na direção y foi A_{B2} tanto no estado inicial ($l = l_{y0}$) quanto depois do equilíbrio ($l = l_y$). **Determine** a razão $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ em λ_{B2} . 6pt



BRA-1 C-3 A-1

A3-1
Brazilian Portuguese (Brazil)

Lei de Lambert-Beer?

Parte A

A.1 (10 pt)

(Continua na próxima página)



BRA-1 C-3 A-2

A3-2
Brazilian Portuguese (Brazil)

A.1 (cont.)

$\epsilon_{HA}/\epsilon_{A^-} =$



BRA-1 C-3 A-3

A3-3
Brazilian Portuguese (Brazil)

Parte B

B.1 (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$ _____



BRA-1 C-3 A-4

A3-4
Brazilian Portuguese (Brazil)

B.2 (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$

BRA-1 C-4 C-1

BRA-1 C-4 C
Vinicius Lanza Avelar

ICHO
Problem 4
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

The Redox Chemistry of Zinc

11 % of the total							
Question	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Total
Points	6	5	4	3	5	9	32
Score							



Zinc has long been used as alloys for brass and steel materials. The zinc contained in industrial wastewater is separated by precipitation to detoxify the water, and the obtained precipitate is reduced to recover and reuse it as metallic zinc.

Part A

The dissolution equilibrium of zinc hydroxide $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ at 25 °C and the relevant equilibrium constants are given in eq. 1-4.



The solubility, S , of zinc (concentration of zinc in a saturated aqueous solution) is given in eq. 5.

$$S = [\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})] \quad (5)$$

A.1 When the equilibria in eq. 1–4 are established, **calculate** the pH range in which $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ is the greatest among $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]$, $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ and $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})]$. 6pt

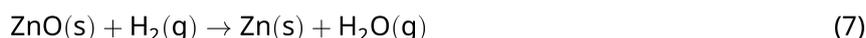
A.2 A saturated aqueous solution of $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ with $\text{pH} = 7.00$ was prepared and filtered. NaOH was added to this filtrate to increase its pH to 12.00. **Calculate** the molar percentage of zinc that precipitates when increasing the pH from 7.00 to 12.00. Ignore the volume and temperature changes. 5pt

Part B

Next, the recovered zinc hydroxide is heated to obtain zinc oxide according to the reaction below:



The zinc oxide is then reduced to metallic zinc by reaction with hydrogen:



B.1 In order for reaction (7) to proceed at a hydrogen pressure kept at 1 bar, it is necessary to reduce the partial pressure of the generated water vapor. **Calculate** the upper limit for the partial pressure of water vapor to allow reaction (7) to proceed at 300 °C. Here, the Gibbs formation energies of zinc oxide and water vapor at 300 °C and 1 bar for all gaseous species are $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectively. 4pt

Metallic zinc is used as a negative electrode (anode) material for metal-air batteries. The electrode consists of Zn and ZnO. It uses the following redox reaction to generate electricity with the electromotive force (e.m.f.) at 25 °C and pressure of 1 bar, E° .



B.2 A zinc–air battery was discharged at 20 mA for 24 hours. **Calculate** the change in mass of the negative electrode (anode) of the battery. 3pt



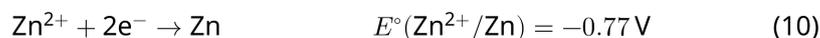
Mt. Fuji

- B.3** Consider the change of e.m.f. of a zinc-air battery depending on the environment. **Calculate** the e.m.f. at the summit of Mt. Fuji, where the temperature and altitude are -38°C (February) and 3776 m, respectively. The atmospheric pressure is represented by 5pt

$$P [\text{bar}] = 1.013 \times \left(1 - \frac{0.0065h}{T + 0.0065h + 273.15} \right)^{5.257} \quad (9)$$

at altitude h [m] and temperature T [$^\circ\text{C}$]. The molar ratio of oxygen in the atmosphere is 21%. The Gibbs energy change of reaction (8) is $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^\circ\text{C}) = -3.26 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ at -38°C and 1 bar.

- B.4** **Calculate** the Gibbs energy change for reaction (6) at 25°C . Note that the standard reduction potentials, $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ and $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ at 25°C and 1 bar are given as (10) and (11), respectively. 9pt



A Química Redox do Zinco

11 % do total							
Questão	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Total
Pontos	6	5	4	3	5	9	32
Nota							



O zinco é usado há muito tempo em ligas para materiais de latão e aço. O zinco contido nas águas de resíduos industriais é separado por precipitação para desintoxicar a água, e o precipitado obtido é reduzido para recuperá-lo e reutilizá-lo como zinco metálico.

Parte A

O equilíbrio de dissolução do hidróxido de zinco $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ a 25°C e as constantes de equilíbrio relevantes são dados nas equações 1–4.



A solubilidade, S , de zinco (concentração de zinco em uma solução aquosa saturada) é dada na equação 5.

$$S = [\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})] \quad (5)$$

A.1 Quando os equilíbrios das equações 1–4 são atingidos, **calcule** a faixa de pH na qual $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ é a maior dentre $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]$, $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ e $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})]$. 6pt

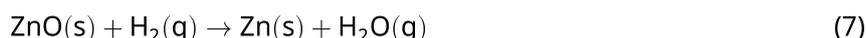
A.2 Uma solução aquosa saturada de $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ com $\text{pH} = 7.00$ foi preparada e filtrada. NaOH foi adicionado a esse filtrado para aumentar seu pH para 12.00. **Calcule** a porcentagem molar de zinco que precipita com o aumento do pH de 7.00 para 12.00. Ignore as mudanças de volume e temperatura. 5pt

Parte B

A seguir, o hidróxido de zinco recuperado é aquecido para se obter óxido de zinco de acordo com a reação abaixo:

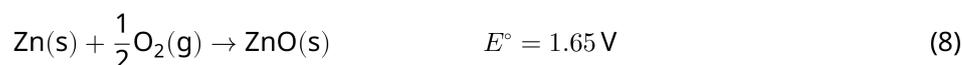


Então, o óxido de zinco é reduzido a zinco metálico pela reação com hidrogênio:



B.1 Para que a reação (7) aconteça a uma pressão parcial de hidrogênio mantida a 1 bar, é necessário reduzir a pressão parcial do vapor de água gerado. **Calcule** o limite superior para a pressão parcial do vapor de água para que a reação (7) ocorra à 300°C . Considere que as energias de Gibbs de formação de óxido de zinco e de vapor de água à 300°C e 1 bar para todas as espécies gasosas são $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2,90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2,20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. 4pt

Zinco metálico é usado como material para eletrodo negativo (ânodo) em baterias de metal-ar. O eletrodo consiste de Zn e ZnO . Ele usa a reação redox à seguir para gerar eletricidade com uma força eletromotriz (f.e.m.) a 25°C e pressão de 1 bar, E° .



B.2 Uma bateria de zinco-ar foi descarregada com 20 mA por 24 horas. **Calcule** a mudança de massa no eletrodo negativo (ânodo) da bateria. 3pt



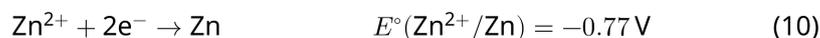
Monte Fuji

- B.3** Considere que a mudança da f.e.m. de uma bateria de zinco-ar depende do meio. **Calcule** a f.e.m. no pico do Monte Fuji, onde as temperatura e altitude são -38°C (fevereiro) e 3776 m, respectivamente. A pressão atmosférica é representada por 5pt

$$P [\text{bar}] = 1.013 \times \left(1 - \frac{0.0065h}{T + 0.0065h + 273.15} \right)^{5.257} \quad (9)$$

numa altitude h [m] e temperatura T [$^\circ\text{C}$]. A fração molar de oxigênio na atmosfera é 21%. A variação da energia de Gibbs da reação (8) é $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^\circ\text{C}) = -3,26 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ a -38°C e 1 bar.

- B.4** **Calcule** a variação da energia de Gibbs para a reação (6) a 25°C . Note que os potenciais de redução padrão, $E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})$ e $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ a 25°C e 1 bar são dados em (10) e (11), respectivamente. 9pt





BRA-1 C-4 A-1

A4-1
Brazilian Portuguese (Brazil)

A Química Redox do Zinco

Parte A

A.1 (6 pt)

_____ < pH < _____



BRA-1 C-4 A-2

A4-2
Brazilian Portuguese (Brazil)

A.2 (5 pt)

_____ %



BRA-1 C-4 A-3

A4-3
Brazilian Portuguese (Brazil)

Parte B

B.1 (4 pt)

$p_{\text{H}_2\text{O}} =$ _____ bar

B.2 (3 pt)

_____ g



BRA-1 C-4 A-4

A4-4
Brazilian Portuguese (Brazil)

B.3 (5 pt)

_____ v



BRA-1 C-4 A-5

A4-5
Brazilian Portuguese (Brazil)

B.4 (9 pt)

$\Delta G^\circ =$ _____ J mol^{-1}

BRA-1 C-5 C-1

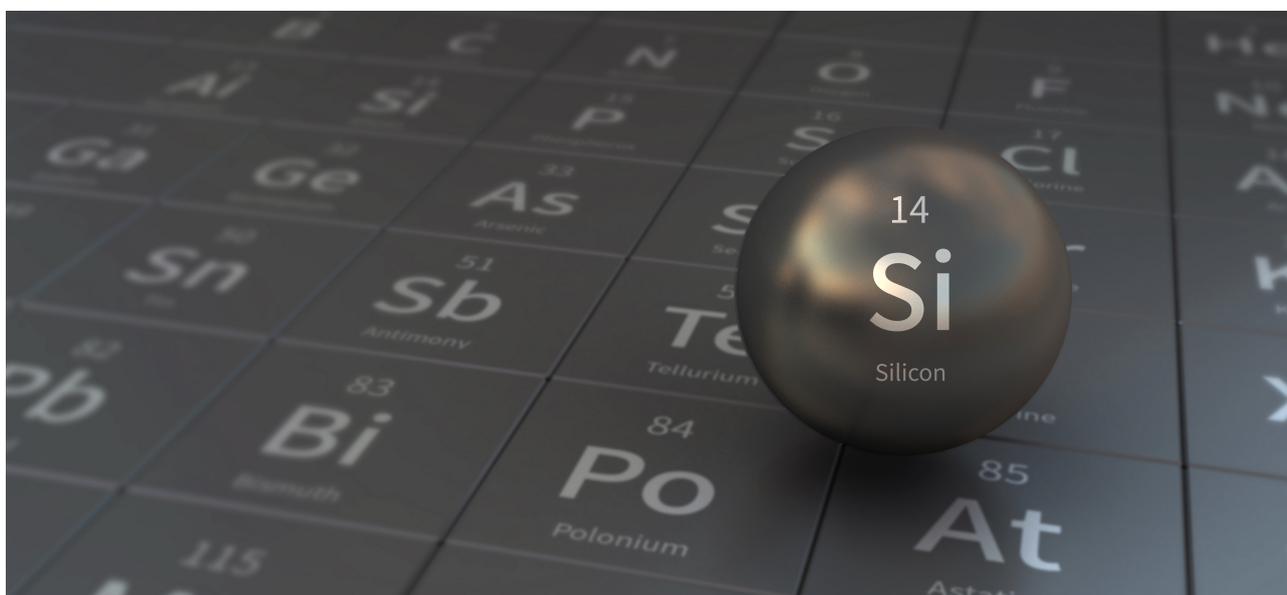
BRA-1 C-5 C
Vinicius Lanza Avelar

ICHO
Problem 5
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Mysterious Silicon

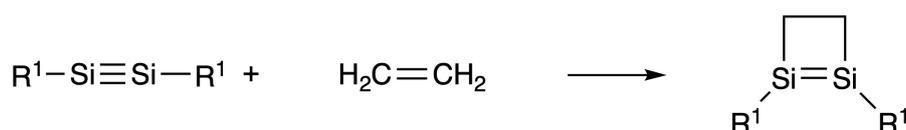
12 % of the total								
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Total
Points	9	7	6	10	5	15	8	60
Score								



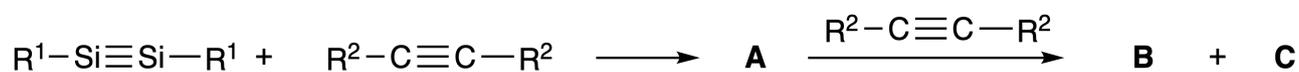
Although silicon is also a group 14 element like carbon, their properties differ significantly.

Part A

Unlike the carbon-carbon triple bond, the silicon-silicon triple bond in a compound formulated as $R^1-Si \equiv Si-R^1$ (R : organic substituent) is extremely reactive. For example, it reacts with ethylene to form a cyclic product that contains a four-membered ring.



When $R^1-Si \equiv Si-R^1$ is treated with an alkyne ($R^2-C \equiv C-R^2$), the four-membered-ring compound **A** is formed as an initial intermediate. Further reaction of another molecule of $R^2-C \equiv C-R^2$ with **A** affords isomers **B** and **C**, both of which have benzene-like cyclic conjugated structures, so-called 'disilabenzenes' that contain a six-membered ring and can be formulated as $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$.



The ^{13}C NMR analysis of the corresponding six-membered ring skeletons Si_2C_4 shows two signals for **B** and one signal for **C**.

A.1 **Draw** the structural formulae of **A**, **B**, and **C** using R^1 , R^2 , Si, and C, with one of the possible resonance structures. 9pt

A.2 **Calculate** the aromatic stabilization energy (ASE) for benzene and **C** (in the case of $R^1 = R^2 = H$) as positive values, considering the enthalpy change in some hydrogenation reactions of unsaturated systems shown below (Fig. 1). 7pt

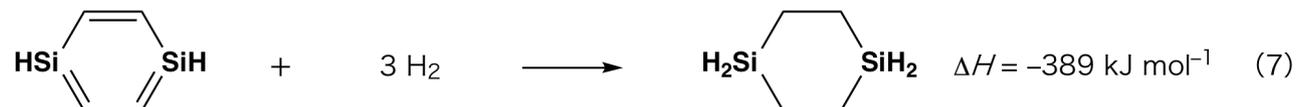
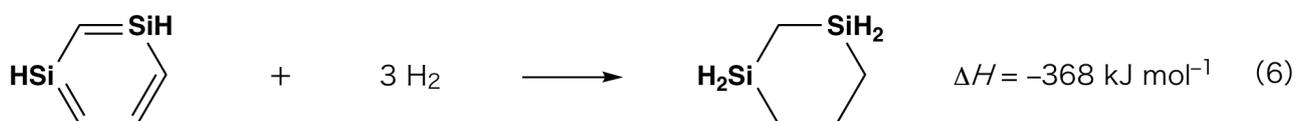


Fig. 1

When a xylene solution of **C** is heated, it undergoes isomerization to give an equilibrium mixture of compounds **D** and **E**. The molar ratio is **D** : **E** = 1 : 40.0 at 50.0 °C and **D** : **E** = 1 : 20.0 at 120.0 °C.

A.3 Calculate ΔH for the transformation of **D** to **E**. Assume that ΔH does not depend on temperature. 6pt

The isomerization from **C** to **D** and to **E** proceeds via transformations of π -bonds into σ -bonds without breaking any σ -bonds. A ^{13}C NMR analysis revealed one signal for the Si_2C_4 skeleton of **D** and two signals for that of **E**. The skeleton of **D** does not contain any three-membered rings, while **E** has two three-membered rings that share an edge.

A.4 Draw the structural formulae of **D** and **E** using R^1 , R^2 , Si, and C. 10pt

Part B

Silicon is able to form highly coordinated compounds (> four substituents) with electronegative elements such as fluorine. As metal fluorides are often used as fluorination reagents, highly coordinated silicon fluorides also act as fluorination reagents.

The fluorination reaction of CCl_4 using Na_2SiF_6 was carried out as follows.

- **Standardization of Na_2SiF_6 solution :**

- Preparation

Aqueous solution **F**: 0.855 g of Na_2SiF_6 ($188.053 \text{ g mol}^{-1}$) dissolved in water (total volume: 200 mL).

Aqueous solution **G**: 6.86 g of $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ ($568.424 \text{ g mol}^{-1}$) dissolved in water (total volume: 200 mL).

- Procedure

Precipitation titration of a solution **F** (50.0 mL) by dropwise adding solution **G** in the presence of xylenol orange, which coordinates to Ce^{3+} , as an indicator. After adding 18.8 mL of solution **G**, the color of the solution changes from yellow to magenta. The generated precipitate is a binary compound that contains Ce^{3+} , and the only resulting silicon compound is $\text{Si}(\text{OH})_4$.

B.1 Write the balanced equation for the reaction of Na_2SiF_6 with $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$. 5pt

- **Reaction of CCl_4 with Na_2SiF_6 :**

(Substance losses by *e.g.* evaporation are negligible during the following operations.)

Na_2SiF_6 (x [g]) was added to CCl_4 (500.0 g) and heated to 300 °C in a sealed pressure-resistant reaction vessel. The unreacted Na_2SiF_6 and generated NaCl were removed by filtration. The filtrate was diluted to a total volume of 1.00 L with CCl_4 (solution **H**). The ^{29}Si and ^{19}F NMR spectra of solution **H** showed SiF_4 as the only silicon compound. In the ^{19}F NMR spectrum, in addition to SiF_4 , signals corresponding to CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl , and CF_4 were observed (*cf.* Table 1). The integration ratios in the ^{19}F NMR spectrum are proportional to the number of fluorine nuclei.

Table 1

^{19}F NMR data	CFCl_3	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Integration ratio	45.0	65.0	18.0	2.0

SiF_4 is hydrolyzed to form H_2SiF_6 according to the following eq. 8:



Solution **H** (10 mL) was added to an excess amount of water, which resulted in the complete hydrolysis of SiF_4 . After separation, the H_2SiF_6 generated from the hydrolysis in the aqueous solution was neutralized and completely converted to Na_2SiF_6 (aqueous solution **J**).

The precipitate of unreacted Na_2SiF_6 and NaCl , which was removed by filtration in the initial step (underlined), was completely dissolved in water to give an aqueous solution (solution **K**; 10.0 L).

Then, additional precipitation titrations using solution **G** were carried out, and the endpoints of the titrations with **G** were as follows:

·For solution **J** (entire amount): 61.6 mL.

·For 100 mL of solution **K**: 44.4 mL.

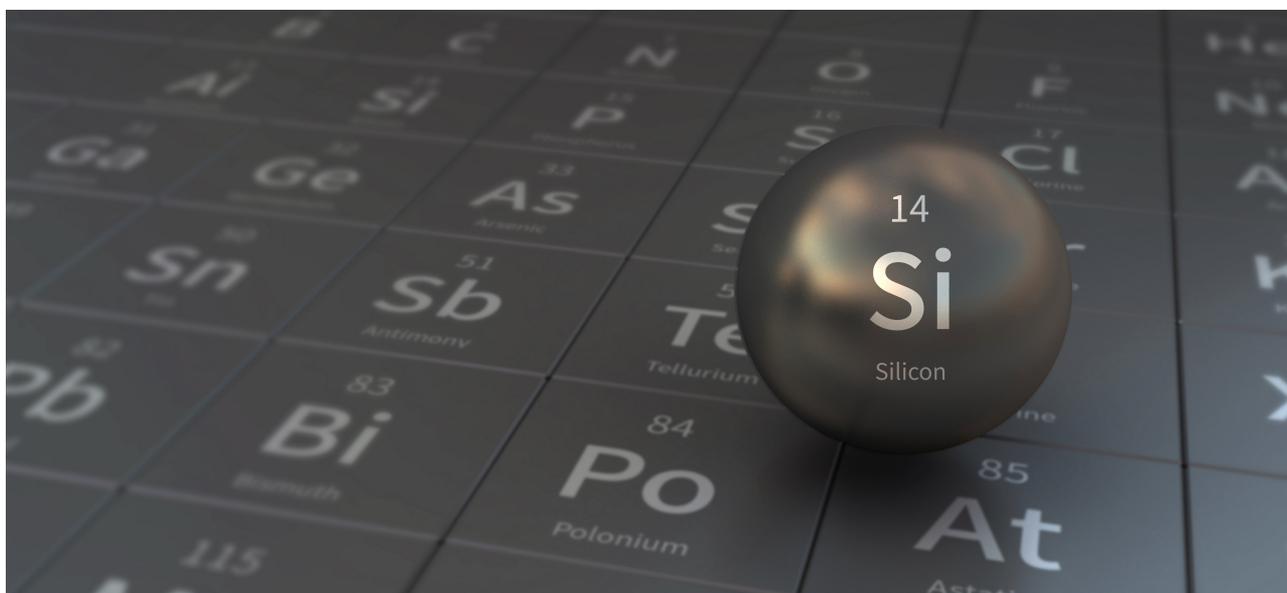
It should be noted here that the coexistence of NaCl or SiO_2 has no effect on the precipitation titration.

<p>B.2 Calculate the mass of the NaCl produced in the reaction vessel (information <u>underlined</u>), and calculate the mass (x [g]) of the Na_2SiF_6 used as a starting material. 15pt</p>

<p>B.3 77.8% of the CCl_4 used as a starting material was unreacted. Calculate the mass of CF_3Cl generated. 8pt</p>

Silício Misterioso

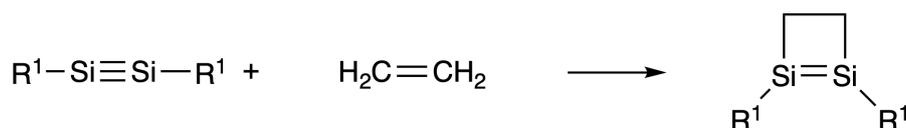
12 % do total								
Questão	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Total
Pontos	9	7	6	10	5	15	8	60
Nota								



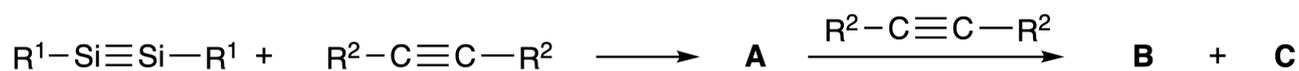
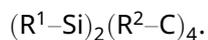
Ainda que silício também seja um elemento do grupo 14 como o carbono, suas propriedades diferem significativamente.

Parte A

Diferente da ligação tripla carbono-carbono, a ligação tripla silício-silício em um composto formulado como $R^1-Si \equiv Si-R^1$ (R: substituinte orgânico) é extremamente reativa. Por exemplo, ele reage com etileno para formar um produto cíclico que contém um anel com 4 membros.



Quando $R^1-Si \equiv Si-R^1$ reage com um alcino ($R^2-C \equiv C-R^2$), o composto **A**, com anel de quatro membros, é formado como um intermediário inicial. Uma reação posterior de outra molécula de $R^2-C \equiv C-R^2$ com **A** gera os isômeros **B** e **C**, ambos possuindo estruturas conjugadas cíclicas semelhantes ao benzeno, chamadas 'disilabenzenos' que contém um anel de seis membros e podem ser formulados como



A análise de RMN de ^{13}C dos esqueletos de anel de seis membros Si_2C_4 correspondentes mostra dois sinais para **B** e um sinal para **C**.

A.1 **Desenhe** as formulas estruturais de **A**, **B**, e **C** usando R^1 , R^2 , Si, e C, com uma das possíveis estruturas de ressonância. 9pt

A.2 **Calcule** a energia de estabilização aromática (ASE) para o benzeno e para o composto **C** (no caso de $R^1 = R^2 = H$) como valores positivos, considerando as variações da entalpia em algumas reações de hidrogenação de sistemas insaturados mostradas abaixo (Fig. 1). 7pt

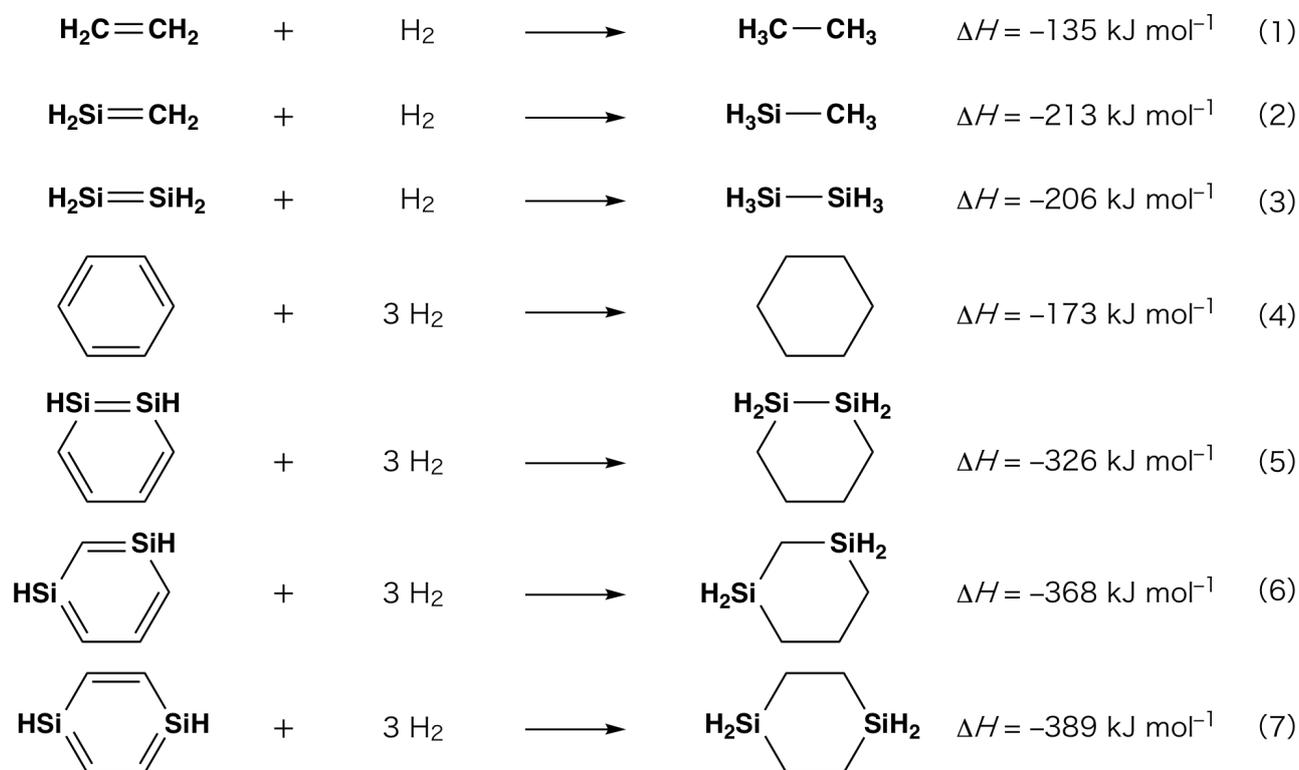


Fig. 1

Quando uma solução de **C** em Xileno é aquecida ele sofre isomerização para formar uma mistura em equilíbrio dos compostos **D** e **E**. A razão molar é **D** : **E** = 1 : 40,0 a 50,0 °C e **D** : **E** = 1 : 20,0 a 120,0 °C.

A.3 **Calcule** o ΔH para a transformação de **D** para **E**. Assuma que o ΔH não depende da temperatura. 6pt

A isomerização de **C** para **D** e para **E** acontece através de transformações das ligações π em ligações σ sem que se quebre nenhuma ligação σ . Uma análise de RMN de ^{13}C revelou um sinal para o esqueleto Si_2C_4 de **D** e dois sinais para o esqueleto de **E**. O esqueleto de **D** não contém nenhum anel de três membros enquanto o do **E** tem dois anéis de três membros que compartilham uma aresta.

A.4 **Desenhe** as fórmulas estruturais de **D** e **E** usando R^1 , R^2 , Si, e C. 10pt

Parte B

O silício é capaz de formar compostos altamente coordenados (> 4 substituintes) com elementos eletro-negativos como flúor. Assim como os fluoretos metálicos são normalmente usados como agentes de fluoração, fluoretos de silício altamente coordenados também atuam como reagentes para fluoração.

A reação de fluoração do CCl_4 usando Na_2SiF_6 foi realizada como descrito a seguir.

• **Padronização da solução de Na_2SiF_6 :**

• Preparação

Solução aquosa **F**: 0,855 g de Na_2SiF_6 ($188,053 \text{ g mol}^{-1}$) dissolvido em água (volume total: 200 mL).

Solução aquosa **G**: 6,86 g de $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ ($568,424 \text{ g mol}^{-1}$) dissolvido em água (volume total: 200 mL).

• Procedimento

Titulação de precipitação de uma da solução **F** (50,0 mL) por adição gota a gota da solução **G** na presença de alaranjado de xilenol, que coordena com Ce^{3+} , como um indicador. Após a adição de 18,8 mL da solução **G**, a cor da solução muda de amarelo para magenta. O precipitado gerado é um composto binário que contém Ce^{3+} , e o único composto de silício resultante é $\text{Si}(\text{OH})_4$.

B.1 **Escreva** a reação balanceada para a reação de Na_2SiF_6 com $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$. 5pt

• **Reação do CCl_4 com Na_2SiF_6 :**

(Perdas de substâncias através de evaporação, por exemplo, são desprezíveis nas operações seguintes.)

$\text{Na}_2\text{SiF}_6(x \text{ [g]})$ foi adicionado a CCl_4 (500,0 g) e aquecido a 300 °C em um frasco de reação vedado resistente à pressão. O Na_2SiF_6 que não reagiu e o NaCl gerado foram removidos por filtração. O filtrado foi diluído para um volume total de 1,00 L com CCl_4 (solução **H**). Os espectros de RMN de ^{29}Si e ^{19}F da solução **H** mostraram SiF_4 como o único composto de silício. No espectro de RMN de ^{19}F foram observados, além do SiF_4 , sinais correspondentes a CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl , e CF_4 (confira Tabela 1). As razões de integração no espectro de RMN de ^{19}F são proporcionais aos números de núcleos de flúor.

Tabela 1

Dados de RMN de ^{19}F	CFCl_3	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Razão de integração	45,0	65,0	18,0	2,0



BRA-1 C-5 Q-4

Q5-4

Brazilian Portuguese (Brazil)

SiF_4 é hidrolisado formando H_2SiF_6 de acordo com a eq. 8 a seguir:



Solução **H** (10 mL) foi adicionada a uma quantidade em excesso de água, o que resultou na hidrólise completa do SiF_4 . Após a separação, o H_2SiF_6 gerado na hidrólise em solução aquosa foi neutralizado e convertido completamente em Na_2SiF_6 (solução aquosa **J**).

O precipitado contendo o Na_2SiF_6 que não reagiu e NaCl , que foi removido por filtração na etapa inicial (sublinhada) foi completamente dissolvido em água resultando em uma solução aquosa (solução **K**; 10,0 L).

Então, titulações de precipitação adicionais usando a solução **G** foram realizadas e os pontos finais das titulações com **G** foram os seguintes:

·Para a solução **J** (quantidade total): 61,6 mL.

·Para 100 mL da solução **K**: 44,4 mL.

Deve-se notar aqui que a coexistência de NaCl ou SiO_2 não tem nenhum efeito na titulação de precipitação.

B.2	Calcule a massa de NaCl produzida no frasco de reação (informação sublinhada), e calcule a massa (x [g]) do Na_2SiF_6 usado como reagente de partida.	15pt
------------	---	------

B.3	77,8% do CCl_4 usado como reagente de partida não reagiu. Calcule a massa de CF_3Cl gerado.	8pt
------------	---	-----



BRA-1 C-5 A-1

A5-1
Brazilian Portuguese (Brazil)

Silício Misterioso

Parte A

A.1 (9 pt)

A (3 pt)

B (3 pt)

C (3 pt)

A.2 (7 pt)

C_6H_6 : _____ kJ mol^{-1} , **C** : _____ kJ mol^{-1}



BRA-1 C-5 A-2

A5-2

Brazilian Portuguese (Brazil)

A.3 (6 pt)

$\Delta H =$ _____ kJ mol^{-1}

A.4 (10 pt)

D (5 pt)

E (5 pt)



BRA-1 C-5 A-3

A5-3
Brazilian Portuguese (Brazil)

Parte B

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(Continua na próxima página)



BRA-1 C-5 A-4

A5-4
Brazilian Portuguese (Brazil)

B.2 (cont.)

NaCl : _____ g, Na₂SiF₆ : _____ g



BRA-1 C-5 A-5

A5-5
Brazilian Portuguese (Brazil)

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

BRA-1 C-6 C-1

BRA-1 C-6 C
Vinicius Lanza Avelar

IChO
Problem 6
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

The Solid-State Chemistry of Transition Metals

13 % of the total											
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	Total
Points	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	45
Score											



Volcano at Sakurajima island

Part A

Japan is one of the countries with the highest numbers of volcanos worldwide. When silicate minerals crystallize from magma, a part of the transition-metal ions (M^{n+}) in the magma is incorporated into the silicate minerals. The M^{n+} studied in the problem are coordinated by oxide ions (O^{2-}) and adopt a four-coordinate tetrahedral (T_d) geometry in the magma and six-coordinate octahedral (O_h) geometry in the silicate minerals, both of which exhibit a high-spin electron configuration. The distribution coefficient of M^{n+} between the silicate minerals and magma, D , can be expressed by:

$$D = \frac{[M]_s}{[M]_l}$$

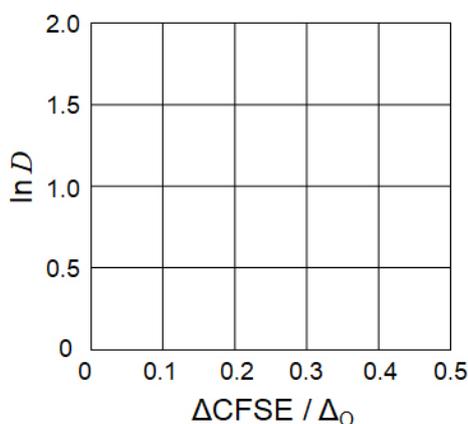
where $[M]_s$ and $[M]_l$ are the concentrations of M^{n+} in the silicate minerals and the magma, respectively. The table below shows the D values of Cr^{2+} and Mn^{2+} as examples.

	Cr^{2+}	Mn^{2+}
D	7.2	1.1

Let Δ_o and $CFSE^O$ be the energy separation of the d-orbitals of M^{n+} and the crystal-field stabilization energy in a O_h field, respectively. Let Δ_T and $CFSE^T$ be those in a T_d field.

A.1 Calculate $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$ in terms of Δ_o for Cr^{2+} , Mn^{2+} , and Co^{2+} ; assume $\Delta_T = 4/9\Delta_o$. 6pt

A.2 A linear relationship is observed by plotting $\ln D$ against $\Delta CFSE / \Delta_o$ in the Cartesian coordinate system shown below. 3pt
Estimate D for Co^{2+} .



Metal oxides MO (M: Ca, Ti, V, Mn, or Co) crystallize in a rock-salt structure wherein the M^{n+} adopts an O_h geometry with a high-spin electron configuration. The lattice enthalpy of these oxides is mainly governed by the Coulomb interactions based on the radius and charge of the ions and some contributions from the CFSE of M^{n+} in the O_h field.

A.3 Choose the appropriate set of lattice enthalpies [$kJ mol^{-1}$] from one of the options (a) to (f). 3pt

	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
(a)	3460	3878	3913	3810	3916
(b)	3460	3916	3878	3810	3913
(c)	3460	3913	3916	3810	3878
(d)	3810	3878	3913	3460	3916
(e)	3810	3916	3878	3460	3913
(f)	3810	3913	3916	3460	3878

Part B

A mixed oxide **A**, which contains La^{3+} and Cu^{2+} , crystallizes in a tetragonal unit cell shown in Fig.1. In the $[\text{CuO}_6]$ octahedron, the Cu–O length along the z-axis (l_z) is longer than that of the x-axis (l_x), and $[\text{CuO}_6]$ is distorted from the regular O_h geometry. This distortion removes the degeneracy of the e_g orbitals ($d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2}).

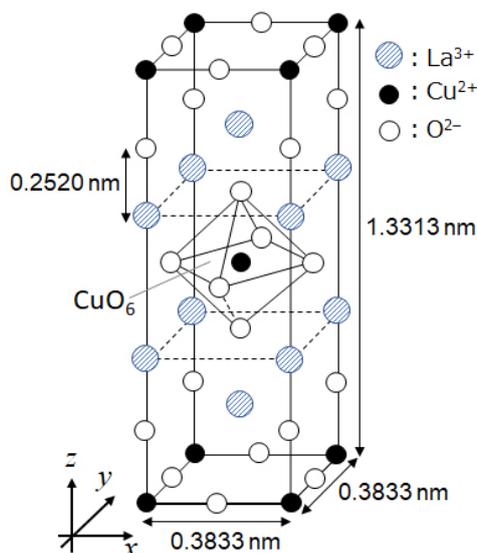


Fig. 1

A can be synthesized by thermal decomposition (pyrolysis) of complex **B**, which is formed by mixing metal chlorides in dilute aqueous ammonia solution containing squaric acid $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$, i.e., a diacid. The pyrolysis behavior of **B** in dry air shows a weight loss of 29.1% up to 200 °C due to the loss of crystallization water, followed by another weight loss up to 700 °C due to the release of CO_2 . The total weight loss during the formation of **A** from **B** is 63.6%. It should be noted that only water and CO_2 are released in the pyrolysis reaction.

B.1 Write the chemical formulae for **A** and **B**.

6pt

B.2 Calculate l_x and l_z using Fig. 1.

4pt

B.3 For Cu^{2+} in the distorted $[\text{CuO}_6]$ octahedron in **A** of Fig. 1, write the names of the split e_g orbitals ($d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2}) in (i) and (ii), and draw the electron configuration in the dotted box in your answer sheet.

4pt

A is an insulator. When one La^{3+} is substituted with one Sr^{2+} , one hole is generated in the crystal lattice that can conduct electricity. As a result, the Sr^{2+} -doped **A** shows superconductivity below 38 K. When a substitution reaction took place for **A**, 2.05×10^{27} holes m^{-3} were generated.

B.4 Calculate the percentage of Sr^{2+} substituted for La^{3+} based on the mole ratio in the substitution reaction. Note that the valences of the constituent ions and the crystal structure are not altered by the substitution reaction. 4pt

Part C

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ is composed of four CH_3CO_2^- coordinated to two Cu^{2+} (Fig. 2A). $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ exhibits high levels of structural symmetry, with two axes passing through the carbon atoms of the four CH_3CO_2^- and an axis passing through the two Cu^{2+} , all of which are oriented orthogonal relative to each other. When a dicarboxylate ligand is used instead of CH_3CO_2^- , a "cage complex" is formed. The cage complex $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$ is composed of planar dicarboxylate **L1** (Fig. 2B) and Cu^{2+} (Fig. 2C). The angle θ between the coordination directions of the two carboxylates, indicated by the arrows in Fig. 2B, determines the structure of the cage complex. The θ is 0° for **L1**. Note that hydrogen atoms are not shown in Fig. 2.

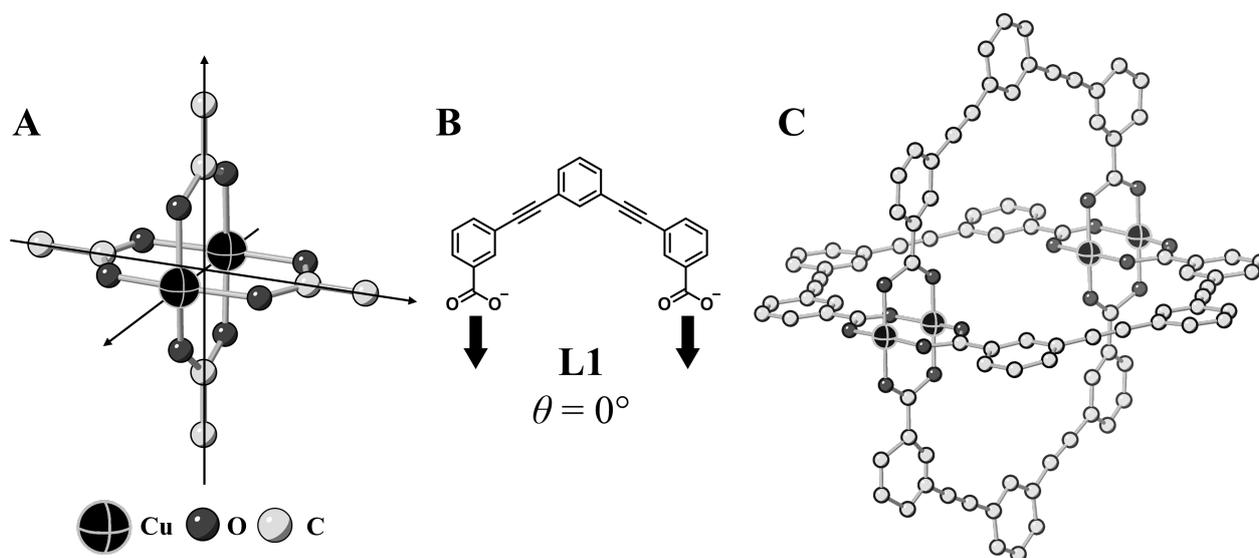
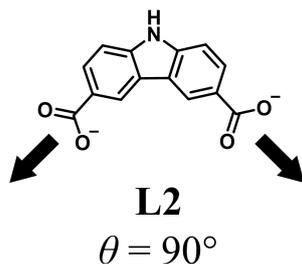


Fig. 2

- C.1** The θ of the planar dicarboxylate **L2** below is fixed to 90° . If the composition of the cage complex formed from **L2** and Cu^{2+} is $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$, **give** the smallest integer combination of n and m . Assume that only the CO_2^- groups of **L2** form a coordination bond to Cu^{2+} ions. 5pt



A zinc complex, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$, contains four tetrahedral Zn^{2+} , six CH_3CO_2^- , and one O^{2-} (Fig. 3A). In $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$, the O^{2-} is located at the origin, and the three axes passing through the carbon atoms of CH_3CO_2^- are oriented orthogonal relative to each other. When *p*-benzenedicarboxylate (Fig. 3B, **L3**, $\theta = 180^\circ$) is used instead of CH_3CO_2^- , the Zn^{2+} clusters are linked to each other to form a crystalline solid (**X**) that is called a “porous coordination polymer” (Fig. 3C). The composition of **X** is $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L3})_3]_n$, and it has a cubic crystal structure with nano-sized pores. One pore is represented as a sphere in Fig. 3D, and each tetrahedral Zn^{2+} cluster is represented as a dark gray polyhedron in Fig. 3C and 3D. Note that hydrogen atoms are not shown in Fig. 3.

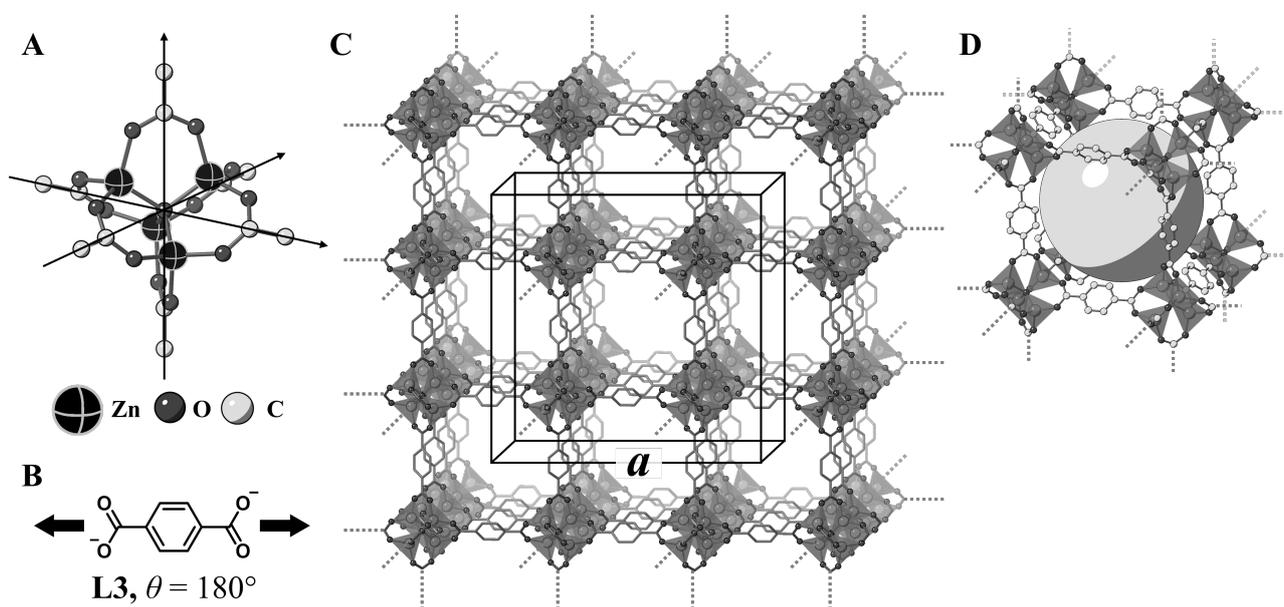


Fig. 3

C.2 **X** has a cubic unit cell with a side length of a (Fig. 3C) and a density of 0.592 g cm^{-3} . **Calculate** a in [cm]. 5pt

C.3 **X** contains a considerable number of pores, and 1 g of **X** can accommodate $3.0 \times 10^2 \text{ mL}$ of CO_2 gas in the pores at 1 bar and 25°C . **Calculate** the average number of CO_2 molecules per pore. 5pt

A Química de Estado Sólido dos Metais de Transição

13% do total											
Questão	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	Total
Pontos	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	45
Nota											



Vulcão na ilha de Sakurajima

Parte A

O Japão é um dos países com maior número de vulcões ativos. Quando os silicatos cristalizam a partir do magma, uma parte dos íons de metais de transição (M^{n+}) do magma é incorporada nos silicatos. Os íons M^{n+} estudados nesse problema são coordenados por íons óxido (O^{2-}) e adotam uma geometria tetraédrica tetracoordenada (T_d) no magma e uma geometria octaédrica hexacoordenada (O_h) nos silicatos, ambas numa configuração eletrônica de spin-alto. O coeficiente de distribuição dos íons M^{n+} entre os silicatos e o magma, D , é definido pela seguinte expressão:

$$D = \frac{[M]_s}{[M]_l}$$

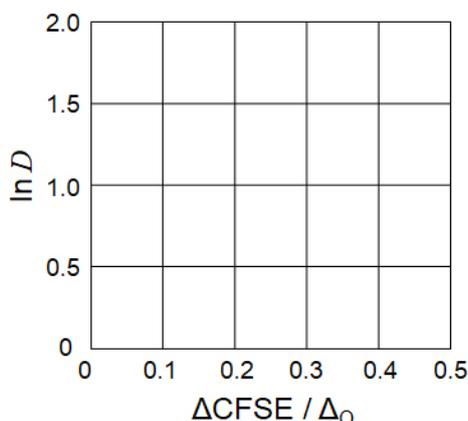
onde $[M]_s$ e $[M]_l$ são as concentrações de M^{n+} nos silicatos e no magma, respetivamente. A tabela a seguir mostra os valores de D dos íons Cr^{2+} e Mn^{2+} como exemplos.

	Cr^{2+}	Mn^{2+}
D	7.2	1.1

Sejam Δ_o e $EECC^O$ a energia de separação das orbitais d do íon M^{n+} e a energia de estabilização do campo cristalino num campo O_h , respectivamente. Sejam Δ_T e $EECC^T$ as respectivas energias num campo T_d .

A.1 Calcule $|EECC^O - EECC^T| = \Delta EECC$ em função de Δ_o para Cr^{2+} , Mn^{2+} , e Co^{2+} ; 6pt
assuma que $\Delta_T = 4/9\Delta_o$.

A.2 Podemos observar uma relação linear no gráfico de $\ln D$ em função de $\Delta EECC/\Delta_o$ (indicado no gráfico como $\Delta CFSE/\Delta_o$) usando o sistema de coordenadas cartesianas que se segue. 3pt
Estime o valor de D para Co^{2+} .



Os óxidos metálicos MO (M: Ca, Ti, V, Mn ou Co) cristalizam numa estrutura do tipo Halita onde os íons M^{n+} adotam uma geometria octaédrica com uma configuração eletrônica de spin alto. A entalpia de rede destes óxidos é governada majoritariamente por interações Coulômbicas baseadas no raio e carga dos íons e em algumas contribuições da $EECC$ do íon M^{n+} no campo O_h .

A.3 Escolha a opção certa dentre as opções (a) - (f) para as entalpias de rede [kJ mol⁻¹]. 3pt

	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
(a)	3460	3878	3913	3810	3916
(b)	3460	3916	3878	3810	3913
(c)	3460	3913	3916	3810	3878
(d)	3810	3878	3913	3460	3916
(e)	3810	3916	3878	3460	3913
(f)	3810	3913	3916	3460	3878

Parte B

Um óxido metálico misto **A**, que contém La^{3+} e Cu^{2+} , cristaliza numa célula unitária tetragonal representada na Fig. 1. No octaedro $[\text{CuO}_6]$ a distância Cu-O ao longo do eixo z (l_z) é maior do que a distância ao longo do eixo x (l_x), ou seja, o octaedro $[\text{CuO}_6]$ encontra-se distorcido relativamente a uma geometria O_h regular. Esta distorção remove a degenerescência dos orbitais e_g ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}).

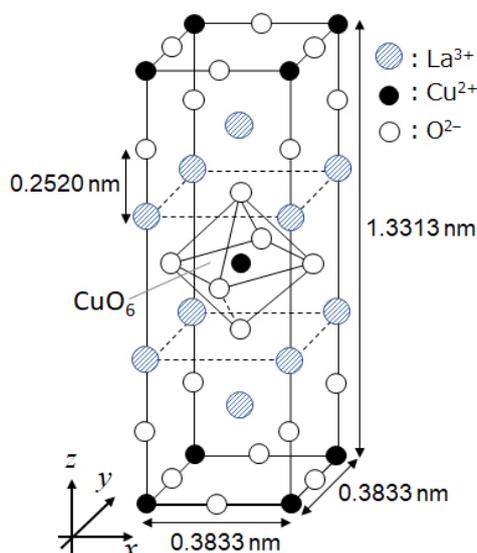


Fig. 1

A pode ser sintetizado através da decomposição térmica (pirólise) do complexo **B**. O complexo **B** é obtido pela mistura de cloretos metálicos numa solução diluída de amoníaco contendo ácido esquárico $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ que é um diácido. A pirólise de **B** em ar seco revela uma perda de 29,1% de massa até aos 200°C atribuída à perda das águas de cristalização, seguida por uma perda até 700°C atribuída à liberação de CO_2 . A perda total de massa na transformação de **B** em **A** é de 63,6%. Salienta-se que apenas são liberados água e CO_2 durante a reação de pirólise.

B.1	Escreva as fórmulas químicas de A e B .	6pt
B.2	Calcule l_x e l_z através da Fig. 1.	4pt
B.3	Para o íon Cu^{2+} no octaedro distorcido $[\text{CuO}_6]$ no composto A da Fig. 1, escreva o nome dos orbitais e_g ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}) nos campos (i) e (ii), e desenhe a configuração eletrônica na caixa pontilhada de seu caderno de respostas.	4pt

O óxido **A** é um isolante. Quando um íon La^{3+} é substituído por um íon Sr^{2+} forma-se uma vacância na estrutura cristalina capaz de conduzir eletricidade. Deste modo, um óxido **A** dopado com Sr^{2+} apresenta supercondutividade abaixo dos 38K. Quando se realizou uma reação de substituição em **A** foram criadas $2,05 \times 10^{27}$ vacâncias. m^{-3} .

B.4 Calcule a porcentagem de substituição de La^{3+} por Sr^{2+} tendo por base a razão molar da reação de substituição. Note que as valências dos íons constituintes e a estrutura cristalina não são alteradas. 4pt

Parte C

O $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ é composto por quatro ligantes CH_3CO_2^- coordenados a dois íons Cu^{2+} (Fig. 2A). $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ exibe uma elevada simetria estrutural, com dois eixos de simetria que passam pelos átomos de carbono dos quatro grupos CH_3CO_2^- e um eixo de simetria que passa pelos dois átomos de Cu^{2+} , todos ortogonais entre si. Quando um ligante dicarboxilato é usado em vez de CH_3CO_2^- forma-se um “complexo gaiola”. O complexo gaiola $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$ é constituído pelo ligante planar dicarboxilato **L1** (Fig. 2B) e por Cu^{2+} (Fig. 2C). O ângulo θ entre as direções de coordenação dos dois carboxilatos, indicadas pelas setas na Fig. 2B, determina a estrutura do complexo. θ é 0° para **L1**. Note que os átomos de hidrogénio não foram representados na Figura 2.

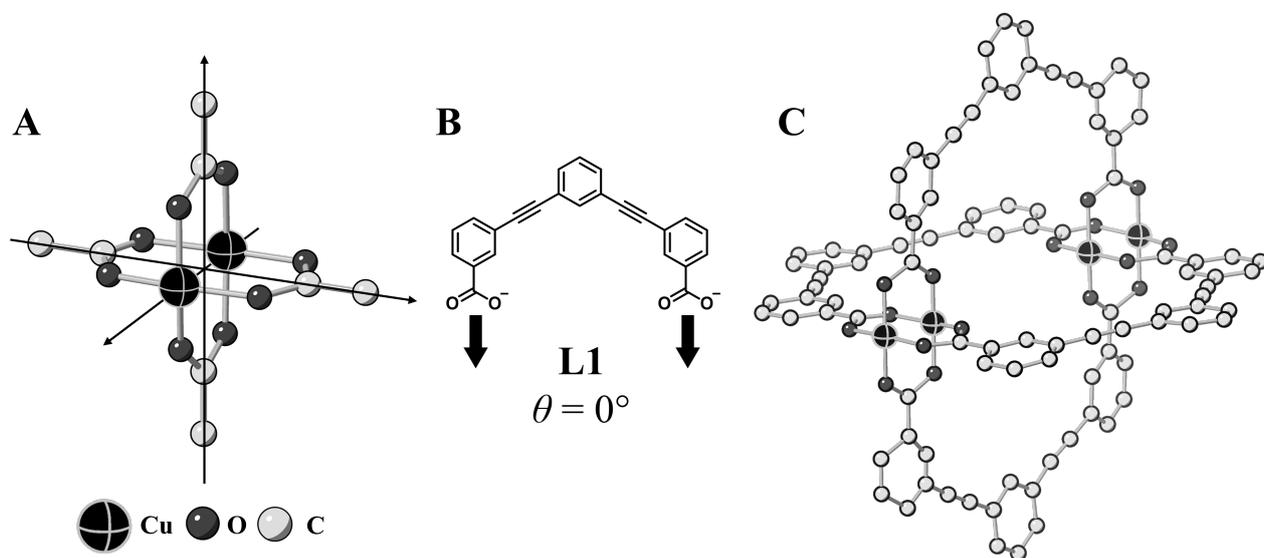
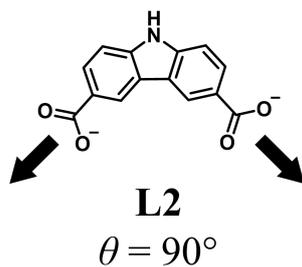


Fig. 2

- C.1 O ângulo θ do dicarboxilato planar **L2**, abaixo, é fixo em 90° . Assumindo que a composição do complexo gaiola formado por **L2** e Cu^{2+} é $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$, **indique** qual a menor combinação possível de números inteiros n e m para o complexo. Assuma que apenas os grupos CO_2^- em **L2** coordenam com os íons Cu^{2+} . 5pt



Um complexo de zinco, $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, contém quatro íons Zn^{2+} em geometria tetraédrica, seis $CH_3CO_2^-$ e um O^{2-} (Fig. 3A). Neste complexo $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, o O^{2-} encontra-se localizado na origem do referencial, e os três eixos, ortogonais entre si, passam pelos átomos de carbono dos grupos $CH_3CO_2^-$. Quando o ligante *p*-benzenodicarboxilato (Fig. 3B, **L3**, $\theta = 180^\circ$) é usado em vez de $CH_3CO_2^-$, os grupos de Zn^{2+} ligam-se entre si para formar um sólido cristalino (**X**) chamado de “polímero poroso de coordenação” (Fig. 3C). A composição de **X** é $[Zn_4O(L3)_3]_n$, e apresenta uma estrutura cristalina cúbica com poros nanométricos. Um desses poros é representado como uma esfera na Fig. 3D, e cada cluster tetraédrico de Zn^{2+} está representado como um poliedro cinza escuro nas Fig. 3C e 3D. Note que os átomos de hidrogênio foram omitidos na Figura 3.

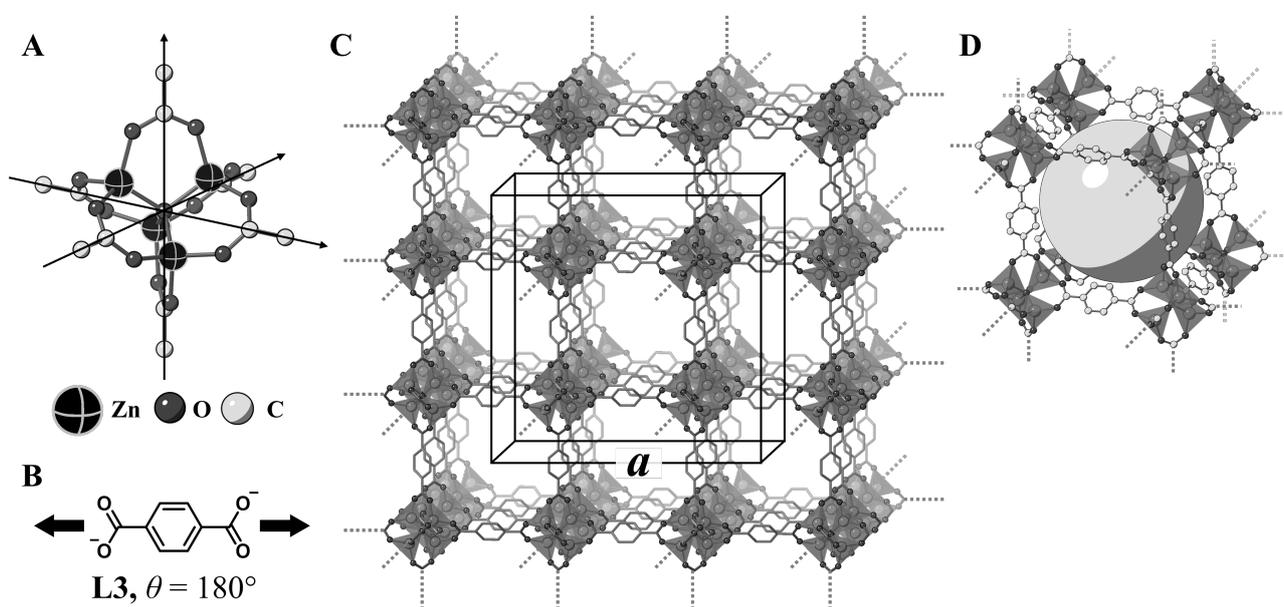


Fig. 3

C.2 O polímero **X** tem uma célula unitária cúbica de lado a (Fig. 3C) e uma densidade de $0,592 \text{ g cm}^{-3}$. **Calcule** a em [cm]. 5pt

C.3 O polímero **X** contém um número considerável de poros. 1g de **X** pode acumular em seus poros $3,0 \times 10^2 \text{ mL}$ de gás CO_2 a 1 bar e 25°C . **Calcule** o número médio de moléculas de CO_2 por poro. 5pt



BRA-1 C-6 A-1

A6-1
Brazilian Portuguese (Brazil)

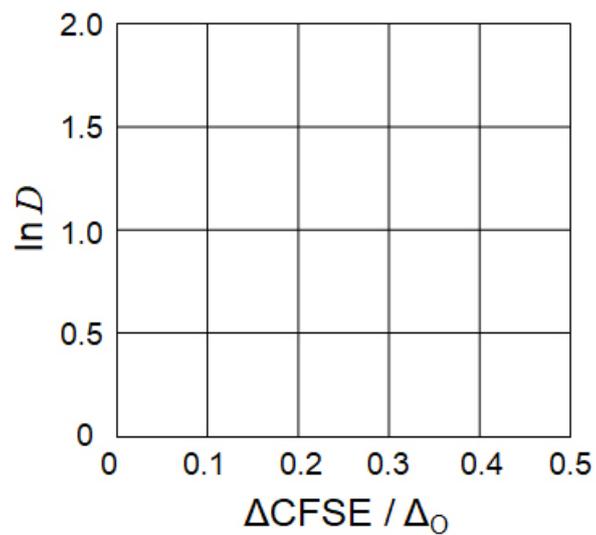
A Química de Estado Sólido dos Metais de Transição

Parte A

A.1 (6 pt)

Cr^{2+} : _____ Δ_o , Mn^{2+} : _____ Δ_o , Co^{2+} : _____ Δ_o

A.2 (3 pt)



D : _____

A.3 (3 pt)



BRA-1 C-6 A-3

A6-3
Brazilian Portuguese (Brazil)

Parte B

B.1 (6 pt)

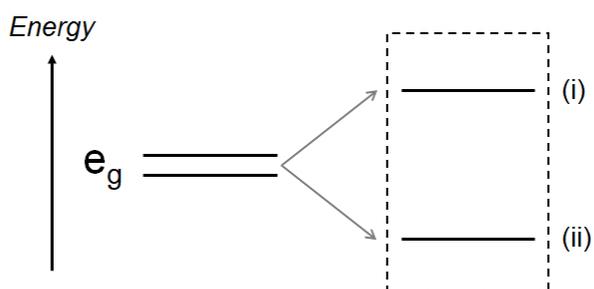
A : _____, B : _____

B.2 (4 pt)

$l_x =$ _____ nm, $l_z =$ _____ nm

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %



BRA-1 C-6 A-5

A6-5
Brazilian Portuguese (Brazil)

Parte C

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm



BRA-1 C-6 A-6

A6-6
Brazilian Portuguese (Brazil)

C.3 (5 pt)

BRA-1 C-7 C-1

BRA-1 C-7 C
Vinicius Lanza Avelar

ICHO
Problem 7
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Playing with Non-benzenoid Aromaticity

13 % of the total					
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	Total
Points	5	2	19	10	36
Score					

Prof. Nozoe (1902–1996) opened the research field of non-benzenoid aromatic compounds, which are now ubiquitous in organic chemistry.



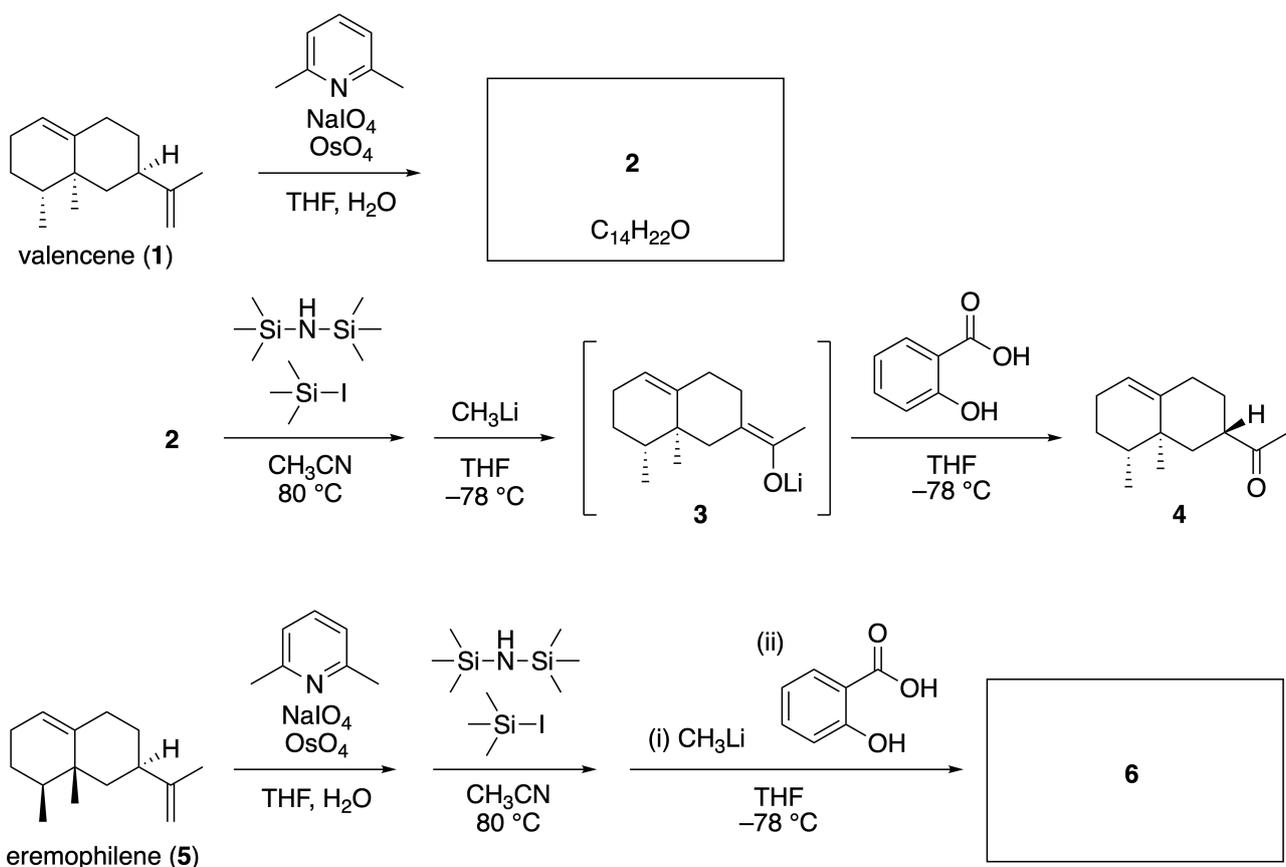
Photo courtesy: Tohoku Univ.

Part A

Lineariifolianone is a natural product with a unique structure, which was isolated from *Inula linariifolia*. From valencene (**1**), a one-step conversion yields **2**, before a three-step conversion via **3** yields ketone **4**. Eremophilene (**5**) is converted into **6** by performing the same four-step conversion.



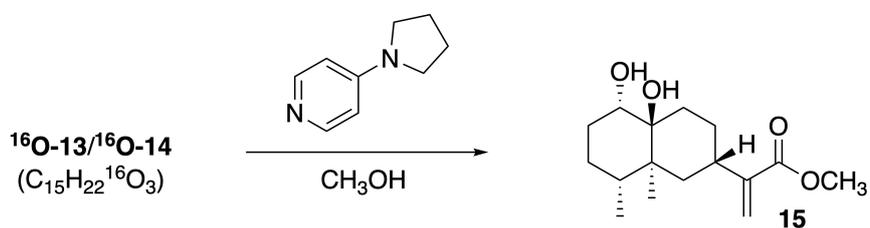
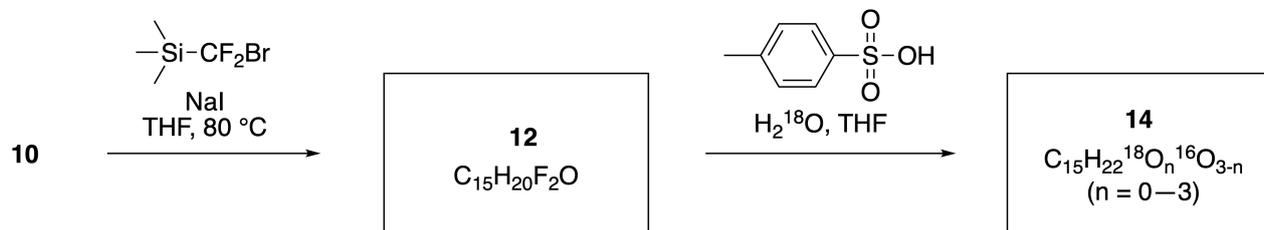
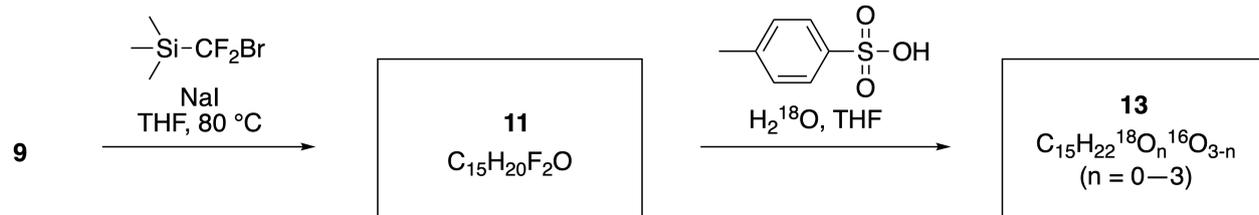
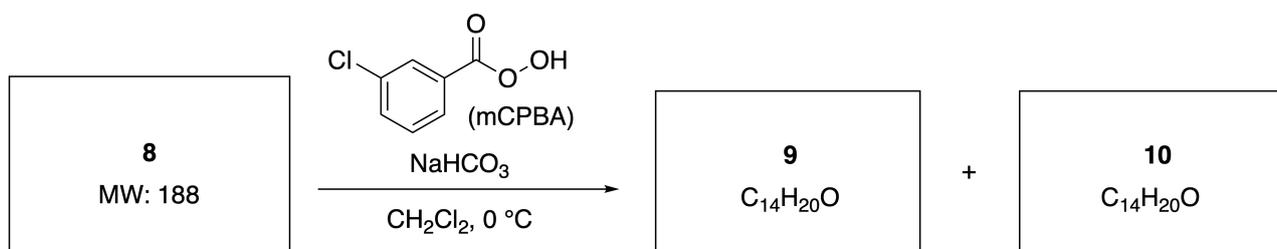
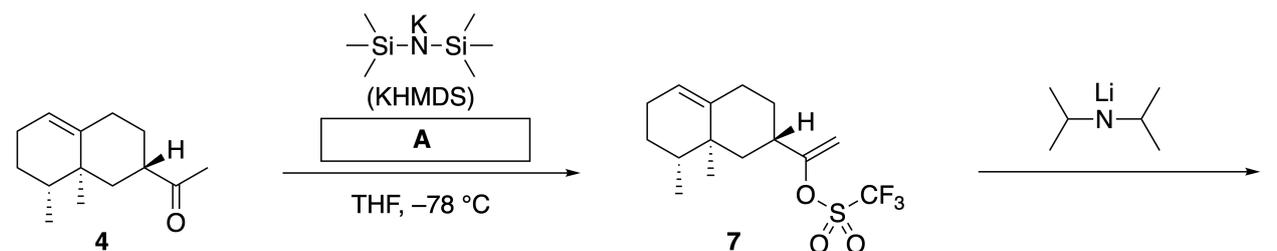
Inula linariifolia



A.1 Draw the structures of **2** and **6** and clearly identify the stereochemistry where necessary. 5pt

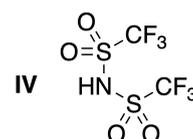
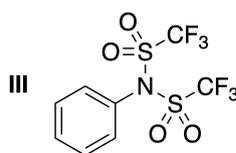
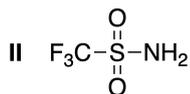
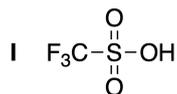
Then, ketone **4** is converted into ester **15**. Compound **8** (molecular weight: 188) retains all the stereocenters in **7**. Compounds **9** and **10** have five stereocenters and no carbon-carbon double bonds. Assume

that H_2^{18}O is used instead of H_2^{16}O for the synthesis of ^{18}O -labelled-linearifolianones **13** and **14** from **11** and **12**, respectively. Compounds **13** and **14** are ^{18}O -labelled isotopomers. Ignoring isotopic labelling, both **13** and **14** provide the same product **15** with identical stereochemistry.



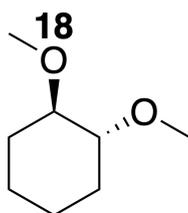
A.2 Choose the appropriate structure for **A**.

2pt



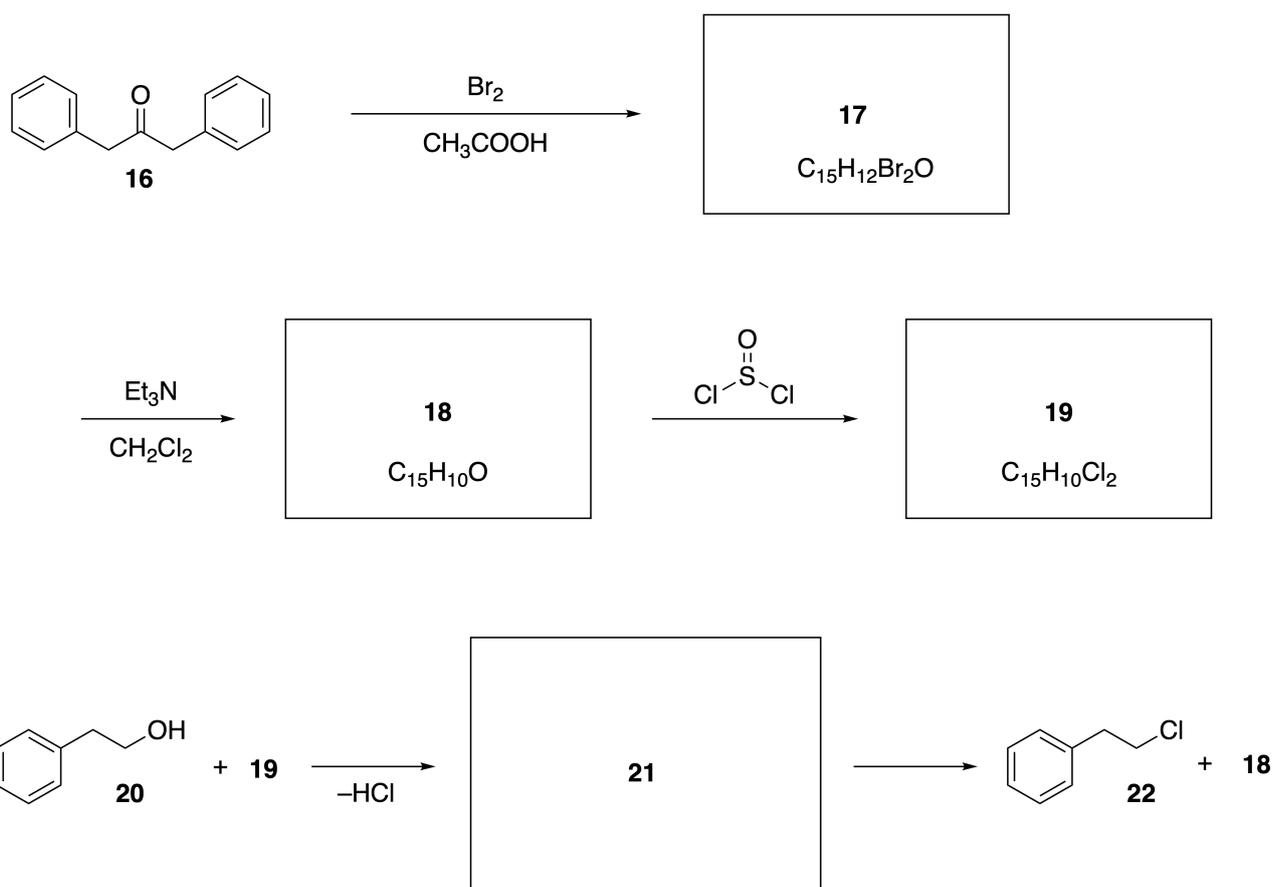
A.3 Draw the structures of **8-14** and clearly identify the stereochemistry where necessary. Also, indicate the introduced ^{18}O atoms for **13** and **14** as shown in the example below.

19pt



Part B

Compound **19** is synthesized as shown below. In relation to non-benzenoid aromaticity, **19** can be used as an activator for alcohols, and **20** was converted to **22** via ion-pair intermediate **21**. Although the formation of **21** was observed by NMR, **21** gradually decomposes to give **18** and **22**.



^1H NMR (CD_3CN , ppm) **20**: δ 7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)

21: δ 8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

B.1 **Draw** the structures of **17–19** and **21**. Identifying the stereochemistry is not necessary. 10pt

Jogando com aromaticidade não-benzenóide

13 % do total					
Questão	A.1	A.2	A.3	B.1	Total
Pontos	5	2	19	10	36
Nota					

Prof. Nozoe (1902 - 1996) inaugurou o campo de pesquisa de compostos aromáticos não-benzenóides, que agora são populares em Química Orgânica.



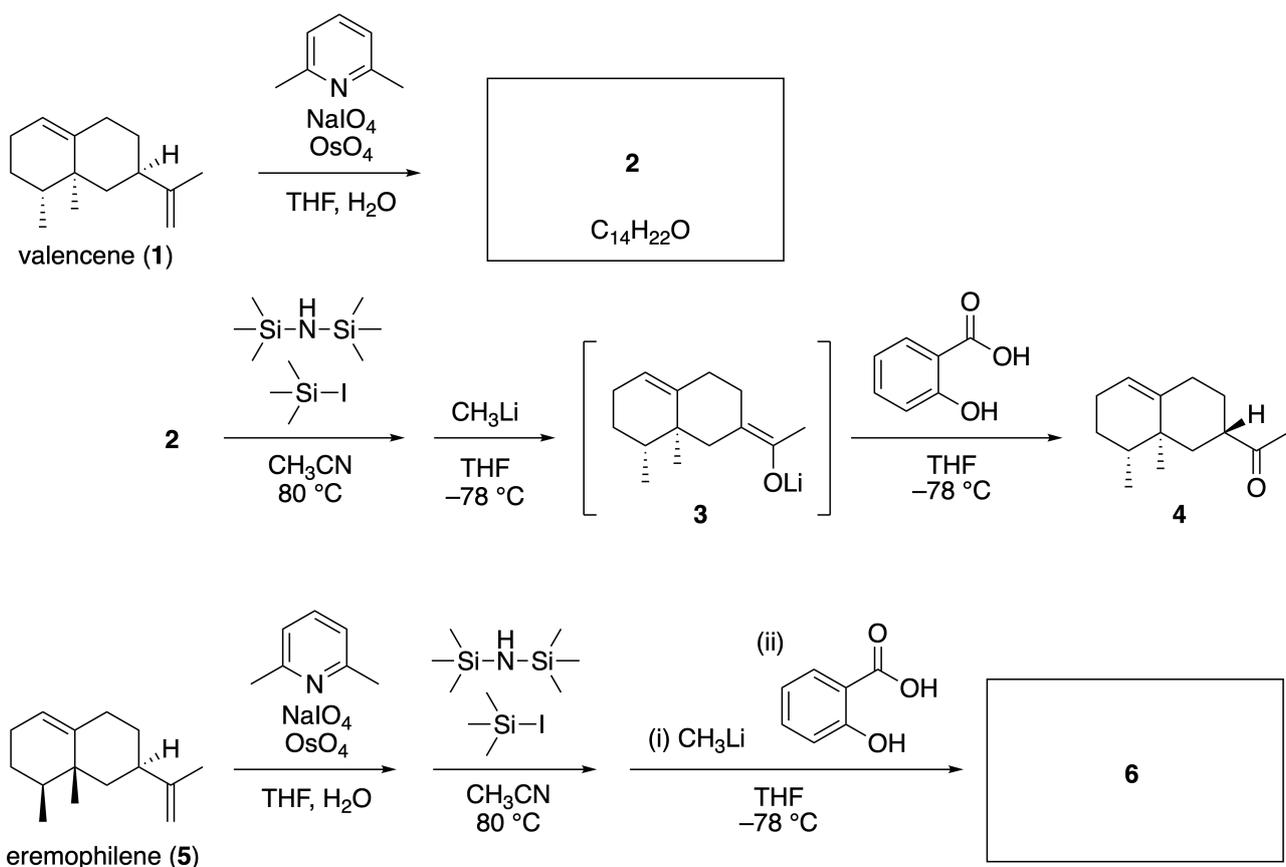
Foto cortesia: Universidade de Tohoku

Parte A

Lineariifolianona é um produto natural com uma estrutura única, que foi isolada da *Inula linariifolia*. A partir do valenceno (**1**), uma conversão em uma etapa fornece **2**, antes de uma conversão em três etapas via **3** que fornece a cetona **4**. O Eremofileno (**5**) é convertido em **6** realizando-se a mesma conversão de quatro etapas.



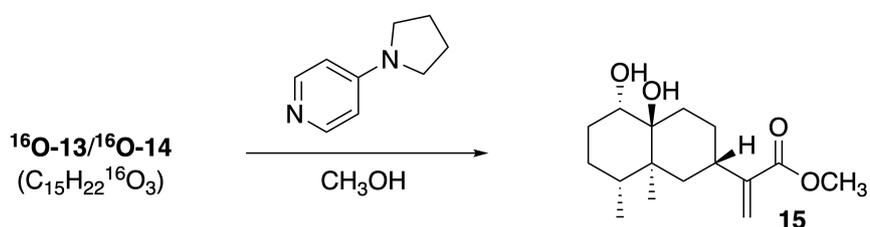
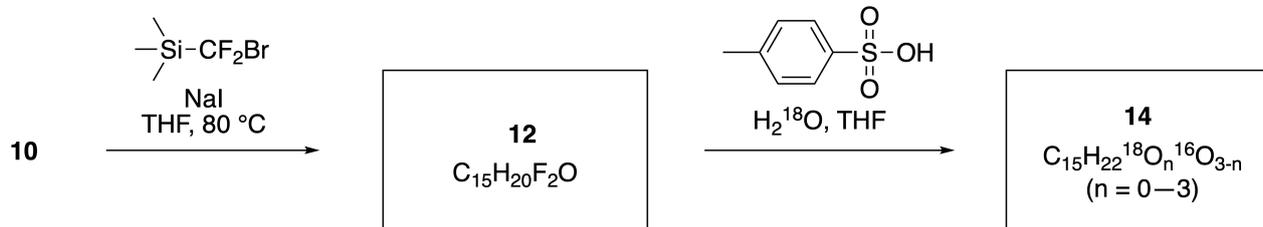
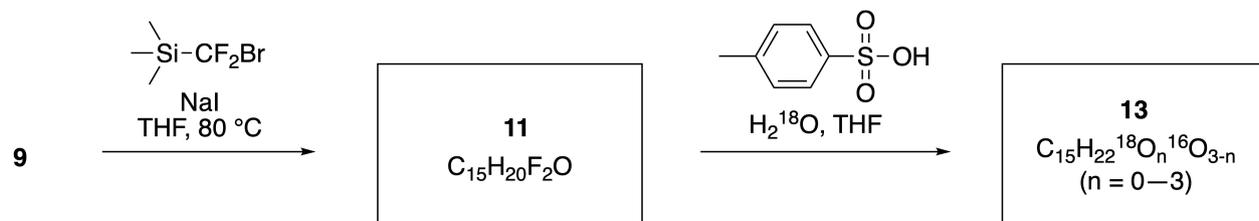
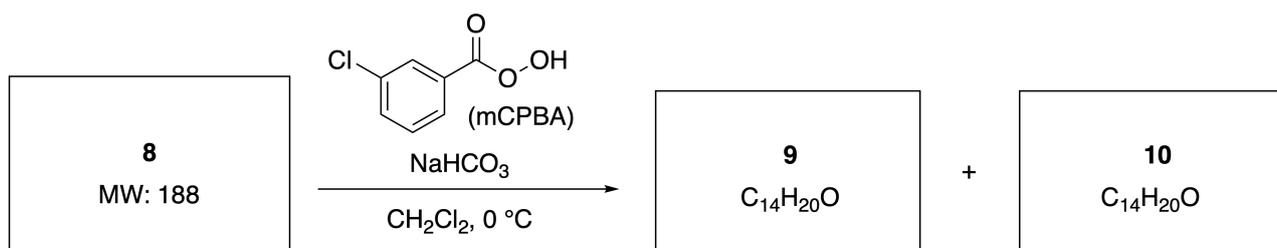
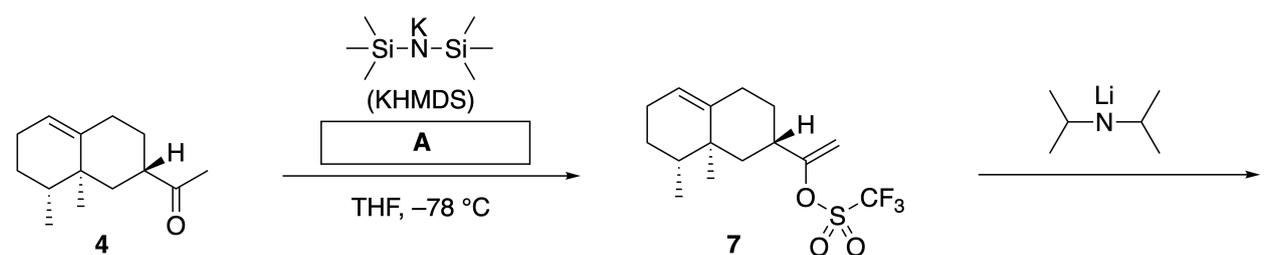
Inula linariifolia



A.1 **Desenhe** as estruturas de **2** e **6** e identifique claramente a estereoquímica onde necessário. 5pt

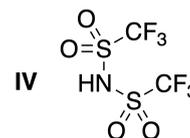
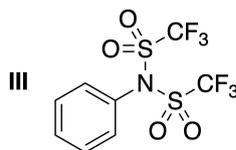
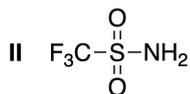
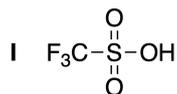
A seguir, a cetona **4** é convertida no éster **15**. O composto **8** (peso molecular: 188) retém todos os estereocentros de **7**. Os compostos **9** e **10** possuem cinco estereocentros e nenhuma ligação dupla

carbono-carbono. Assuma que H_2^{18}O é usada ao invés de H_2^{16}O para a síntese das lineariifolianonas **13** e **14**, marcadas com ^{18}O , a partir de **11** e **12**, respectivamente. Os compostos **13** e **14** são isotopômeros marcados com ^{18}O . Ignorando a marcação isotópica, ambos compostos **13** e **14** fornecem o mesmo produto **15** com estereoquímica idêntica.



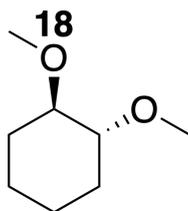
A.2 **Escolha** a estrutura apropriada para **A**.

2pt



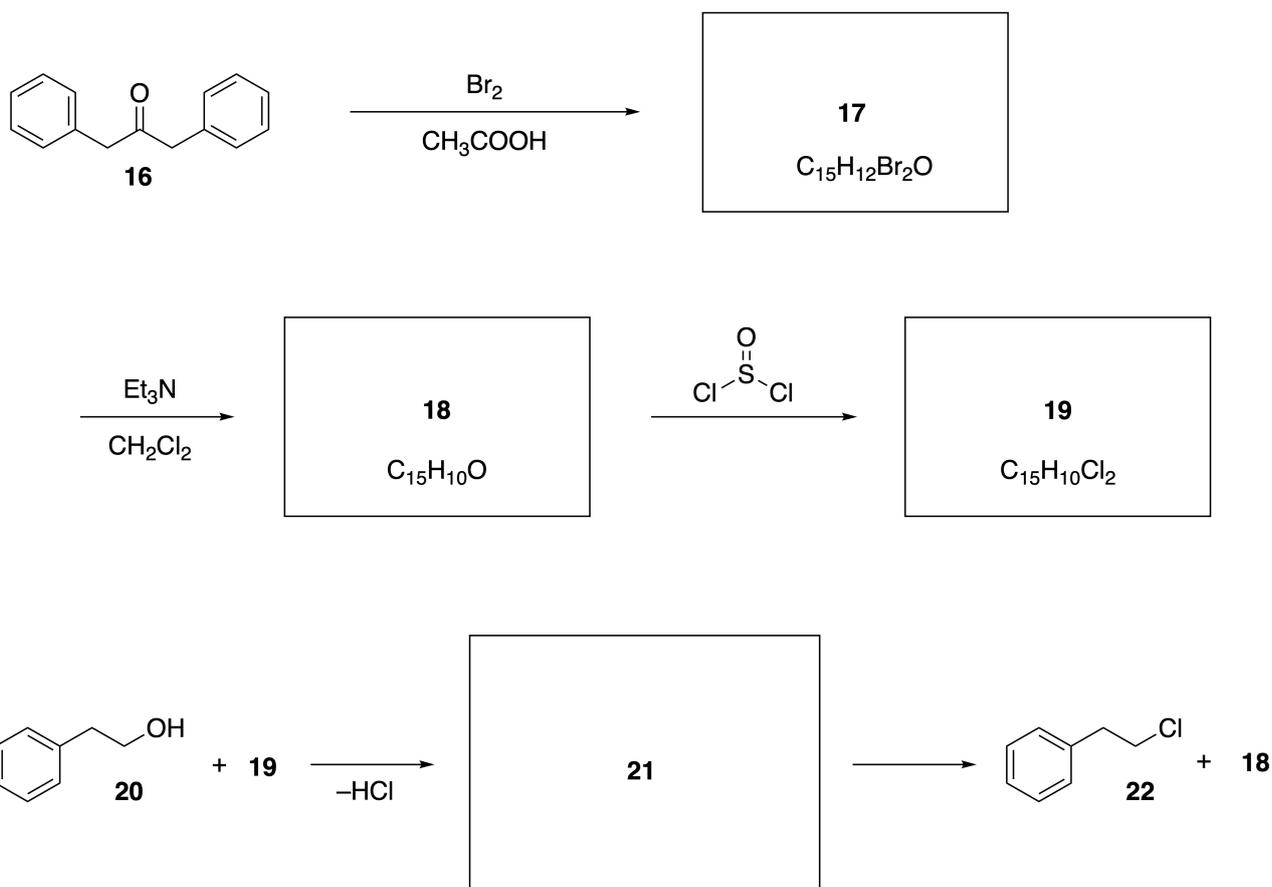
A.3 **Desenhe** as estruturas de **8-14** e identifique claramente a estereoquímica onde necessário. Também, indique o átomo de ^{18}O introduzido em **13** e **14** como mostrado no exemplo abaixo.

19pt



Parte B

O composto **19** é sintetizado como mostrado abaixo. Em relação à aromaticidade não-benzenóide, **19** pode ser usado como um ativador para álcoois, e **20** foi convertido em **22** via o par iônico intermediário **21**. Embora a formação de **21** seja observada por RMN, **21** gradualmente se decompõe gerando **18** e **22**.



^1H NMR (CD_3CN , ppm) **20**: δ 7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)

21: δ 8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

B.1 **Desenhe** as estruturas de **17–19** e **21**. A identificação da estereoquímica não é necessária. 10pt



BRA-1 C-7 A-1

A7-1
Brazilian Portuguese (Brazil)

Jogando com aromaticidade não-benzenóide

Parte A

A.1 (5 pt)

2 (2 pt)

6 (3 pt)

A.2 (2 pt)



BRA-1 C-7 A-2

A7-2

Brazilian Portuguese (Brazil)

A.3 (19 pt)

8 (3 pt)



9 (2 pt)

10 (2 pt)



11 (2 pt)

12 (2 pt)



13 (4 pt)

14 (4 pt)



BRA-1 C-7 A-3

A7-3
Brazilian Portuguese (Brazil)

Parte B

B.1 (10 pt)

17 (2 pt)

18 (2 pt)

19 (3 pt)

21 (3 pt)

BRA-1 C-8 C-1

BRA-1 C-8 C
Vinicius Lanza Avelar

ICHO
Problem 8
Cover sheet

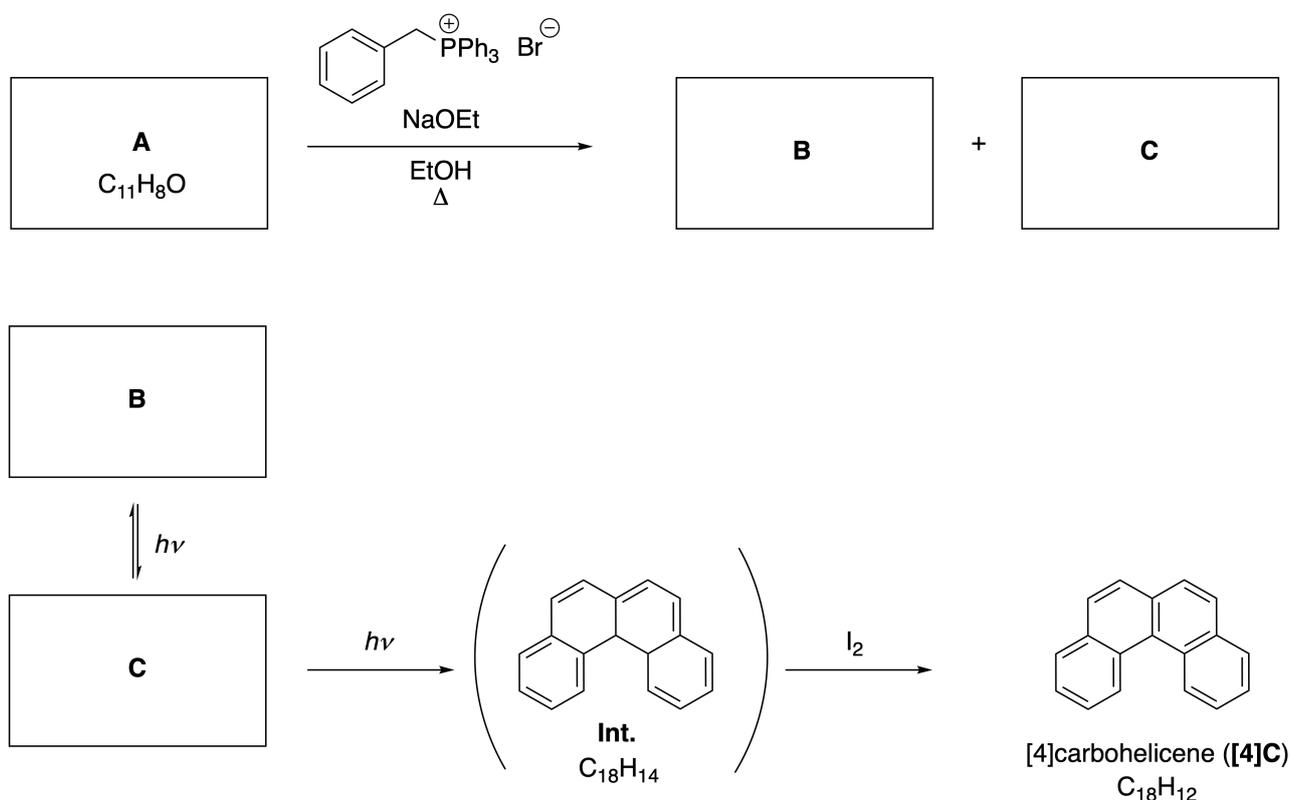
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Dynamic Organic Molecules and Their Chirality

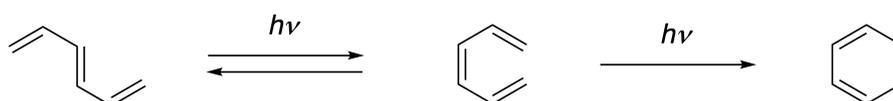
11 % of the total						
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Total
Points	9	3	7	3	4	26
Score						

Part A

Polycyclic aromatic hydrocarbons with successive ortho-connections are called [n]carbohelicenes (here, n represents the number of six-membered rings) (see below). [4]Carbohelicene (**[4]C**) is efficiently prepared by a route using a photoreaction as shown below, via an intermediate (**Int.**) that is readily oxidized by iodine.



The photoreaction proceeds in a manner similar to the following example.

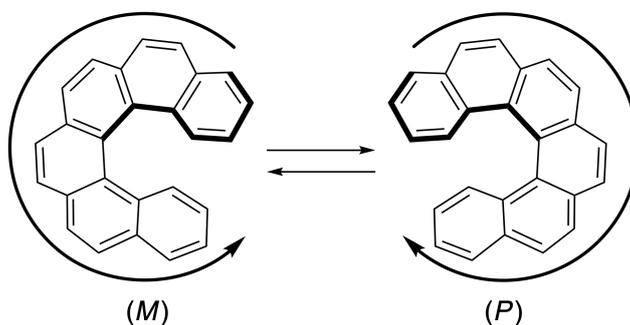


Note: For all of Question 8, please draw alternating single and double bonds in your answers to the problems as depicted in the examples of carbohelicene. Do not use circles for conjugated π systems.

A.1 **Draw** the structures of **A-C**. Stereoisomers should be distinguished. 9pt

A.2 Attempts to synthesize [5]carbohelicene from the same phosphonium salt and an appropriate starting compound resulted in the formation of only a trace amount of [5]carbohelicene, instead affording product **D** whose molecular weight was 2 Da lower than that of [5]carbohelicene. The ^1H NMR chemical shifts of **D** are listed below. **Draw** the structure of **D**.
[D (δ , ppm in CS_2 , r.t.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)]

[5]- and larger [n]carbohelicenes have helical chirality and interconversion between enantiomers of these helicenes is significantly slow at room temperature. The chirality of [n]carbohelicenes is defined as (*M*) or (*P*) as shown below.

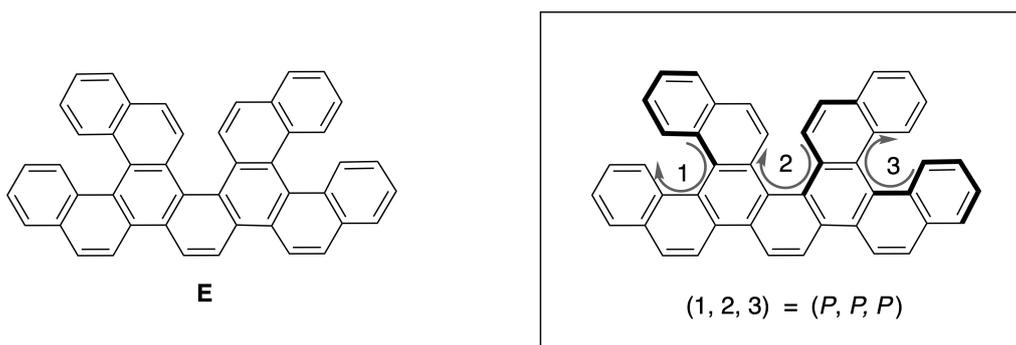


[n]Carbohelicenes with n larger than 4 can be enantiomerically separated by a chiral column chromatography, which was developed by Prof. Yoshio Okamoto.

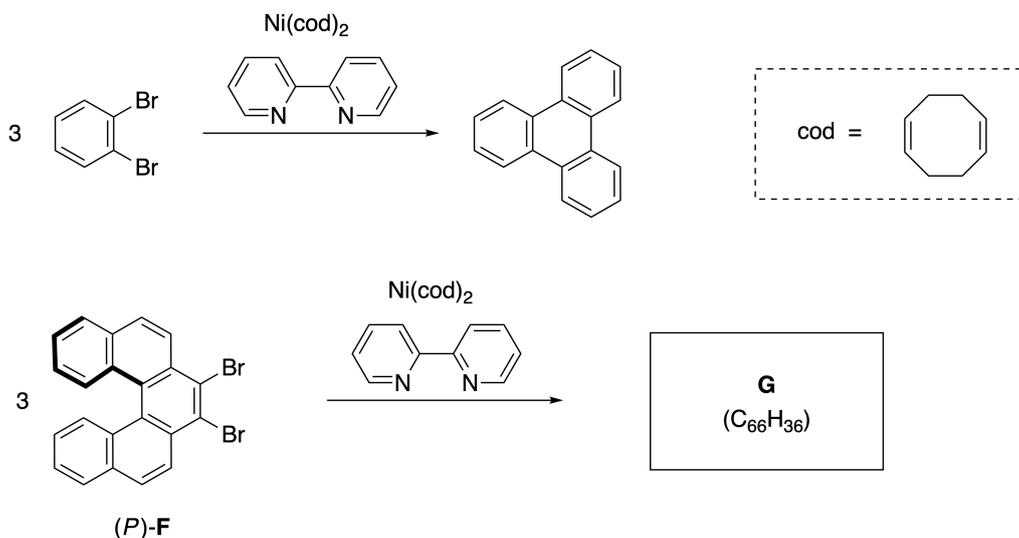


Photo courtesy: The Japan Prize Foundation

Multiple helicenes are molecules that contain two or more helicene-like structures. If its helical chirality is considered, several stereoisomers exist in a multiple helicene. For example, compound **E** contains three [5]carbohelicene-like moieties in one molecule. One of the stereoisomers is described as (P, P, P) as shown below.

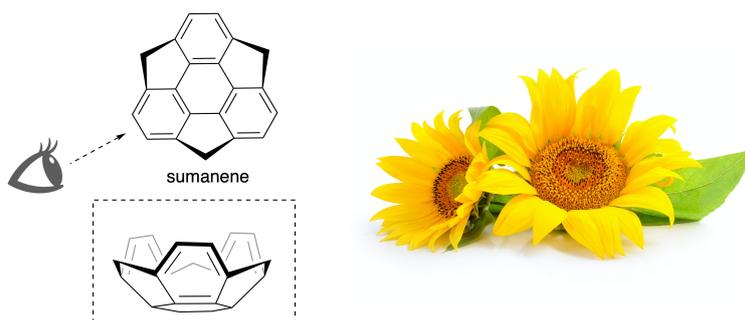


- A.3** The nickel-mediated trimerization of 1,2-dibromobenzene generates triphenylene. When the same reaction is applied to an enantiomer of **F**, (P) -**F**, multiple helicene **G** ($C_{66}H_{36}$) is obtained. Given that interconversion between stereoisomers does not occur during the reaction, **identify all** the possible stereoisomers of **G** formed in this process, without duplication. As a reference, one isomer should be drawn completely with the chirality defined as in the example above, with numerical labels; the other stereoisomers should be listed with location numbers and *M* and *P* labels according to the same numbering. For instance, the other stereoisomers of **E** should be listed as $(1, 2, 3) = (P, M, P)$, (P, M, M) , (P, P, M) , (M, M, M) , (M, M, P) , (M, P, P) , and (M, P, M) . 7pt

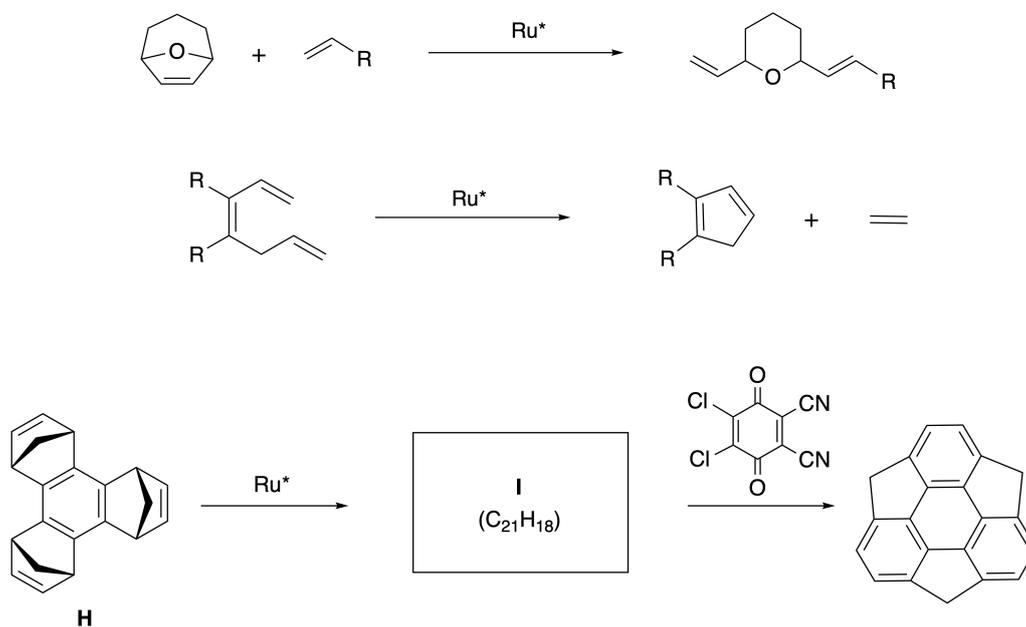


Part B

Sumanene is a bowl-shaped hydrocarbon that was first reported in Japan in 2003. The name "sumanene" derives from a Sanskrit-Hindi word "suman" that means sunflower. The synthesis of sumanene was achieved by a reaction sequence that consists of a ring-opening and a ring-closing metathesis.

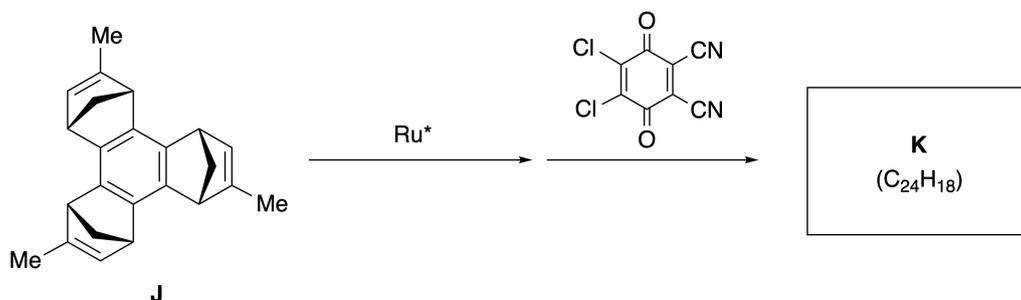


Representative metathesis reactions catalyzed by a ruthenium catalyst (Ru^*) are shown below.



B.1 Draw the structure of intermediate **I** (its stereochemistry is not required).

3pt



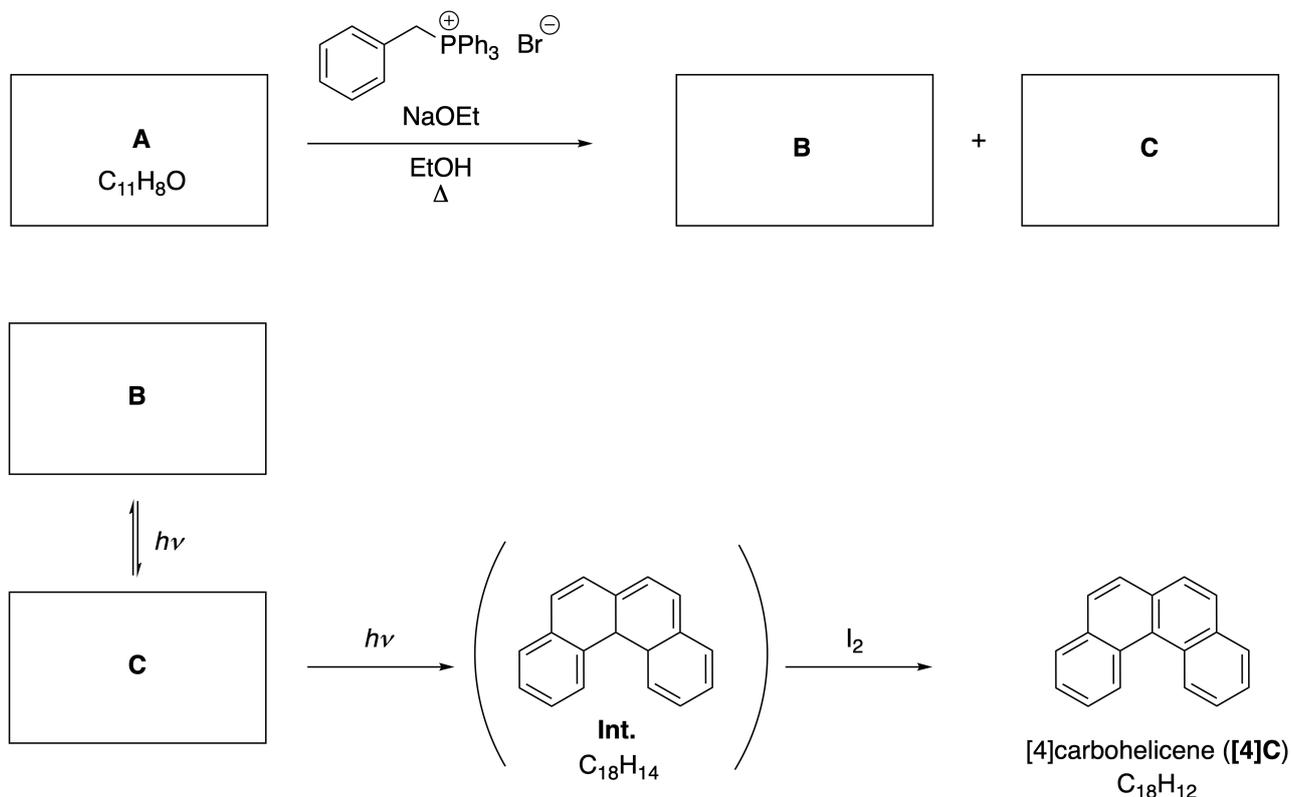
- B.2** Starting from the optically active precursor **J**, the same reaction sequence gives the optically active sumanene derivative **K**. The stereocenters in **J** suffer no inversion during the metathesis reaction. **Draw** the structure of **K** with the appropriate stereochemistry. 4pt

Moléculas Orgânicas Dinâmicas e suas Quiralidades

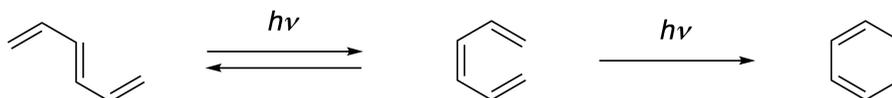
11 % do total						
Questão	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Total
Pontos	9	3	7	3	4	26
Nota						

Parte A

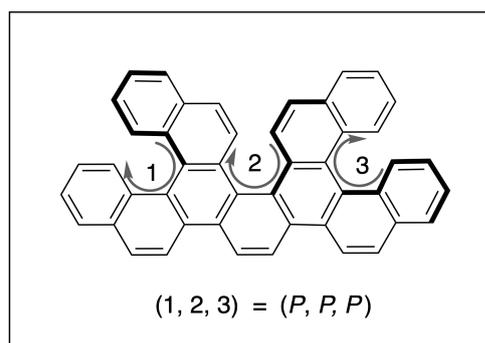
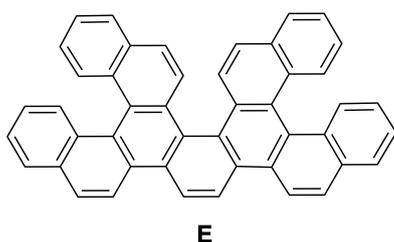
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com sucessivas conexões na posição orto são chamados [n]carbohelicenos (aqui, n representa o número de anéis de seis membros) (veja abaixo). O [4]Carboheliceno (**[4]C**) é eficientemente preparado por uma rota usando uma fotoreação como mostrado abaixo, via um intermediário (**Int.**) que é prontamente oxidado pelo iodo.



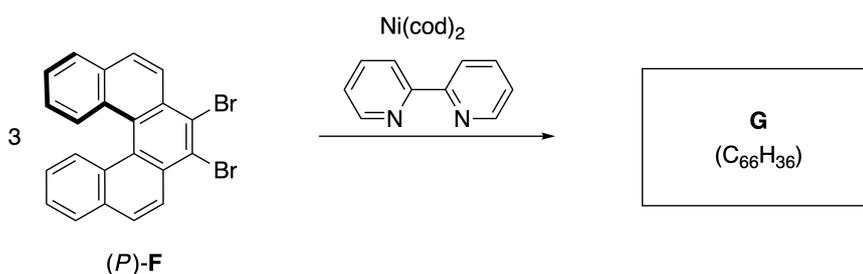
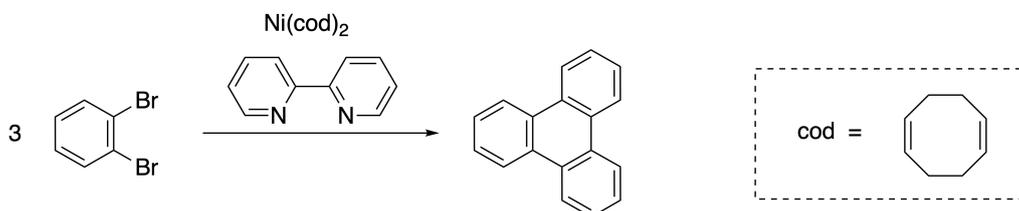
A fotoreação procede de maneira similar ao seguinte exemplo.



Helicenos múltiplos são moléculas que contêm duas ou mais estruturas do tipo heliceno. Se sua quiralidade helicoidal é considerada, vários estereoisômeros existem em um heliceno múltiplo. Por exemplo, o composto **E** contém três porções do tipo [5]carboheliceno em uma molécula. Um destes estereoisômeros é descrito como (P, P, P) como mostrado abaixo.



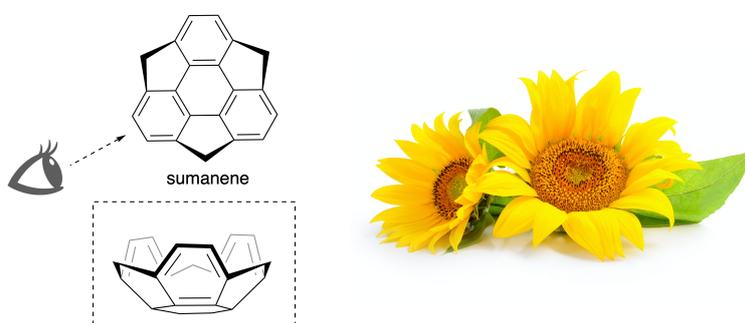
- A.3** A trimerização mediada por níquel de 1,2-dibromobenzeno gera trifenileno. 7pt
Quando a mesma reação é aplicada para um enantiômero de **F**, (P) -**F**, o heliceno múltiplo **G** ($C_{66}H_{36}$) é obtido. Dada que a conversão entre estereoisômeros não ocorre durante a reação, **identifique todos** os possíveis estereoisômeros de **G** formado neste processo, sem duplicação. Como uma referência, um isômero deve ser desenhado completamente com a quiralidade definida conforme o exemplo acima, com rótulos numéricos; os outros estereoisômeros devem ser listados com os números das localizações e os rótulos *M* e *P* de acordo com a mesma numeração. Por exemplo, os outros estereoisômeros de **E** devem ser listados como $(1, 2, 3) = (P, M, P)$, (P, M, M) , (P, P, M) , (M, M, M) , (M, M, P) , (M, P, P) , e (M, P, M) .



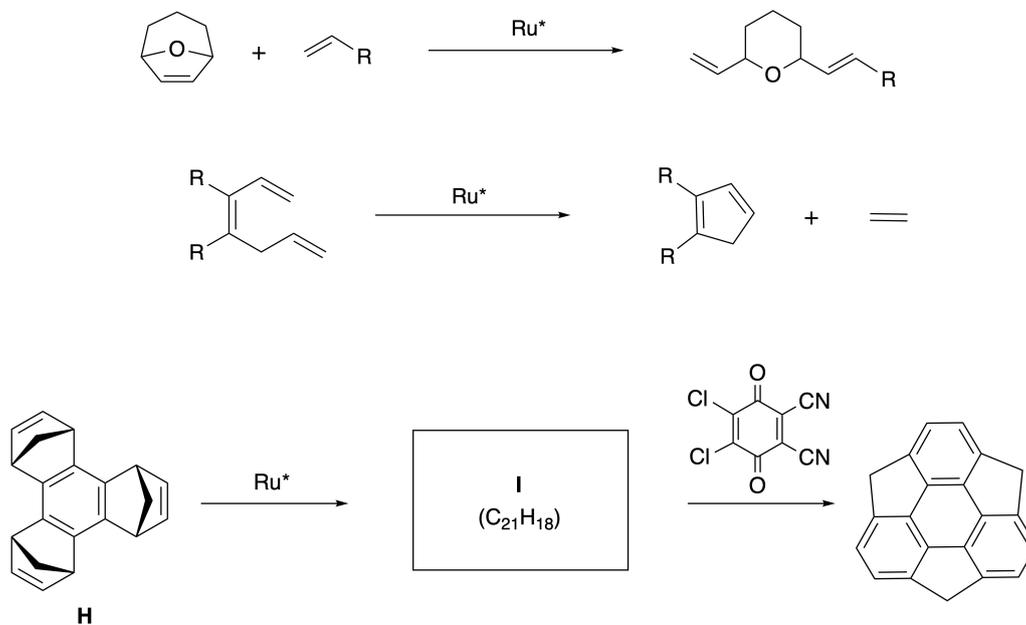
Parte B

O sumaneno é um hidrocarboneto em formato de tigela (bowl) que foi primeiro reportado no Japão em 2003. O nome "sumaneno" deriva de uma palavra Sânscrito-Hindi "suman" que significa girassol.

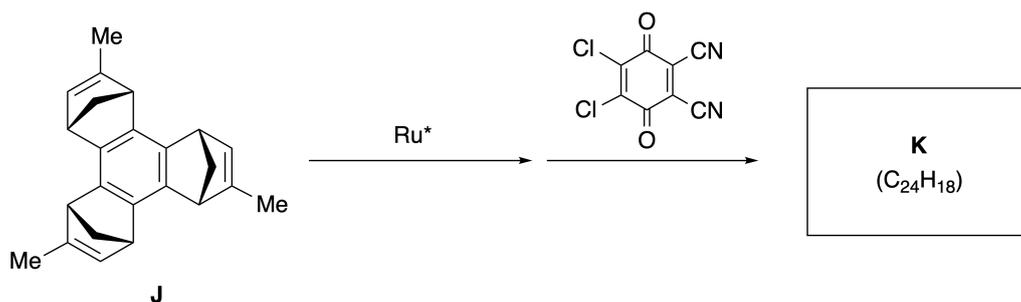
A síntese do sumaneno foi realizada pela sequência de reações que consistem de uma metátese de abertura e fechamento de anel.



Reações representativas da metátese catalisada por um catalisador de rutênio (Ru^*) são mostradas abaixo.



B.1 **Desenhe** a estrutura do intermediário **I** (sua estereoquímica não é requerida). 3pt



B.2 Iniciando do precursor opticamente ativo **J**, a mesma sequência de reações fornece o derivado do sumaneno opticamente ativo **K**. Os estereocentros em **J** não sofrem inversão durante a reação de metátese. **Desenhe** a estrutura de **K** com a estereoquímica apropriada. 4pt



BRA-1 C-8 A-1

A8-1
Brazilian Portuguese (Brazil)

Moléculas Orgânicas Dinâmicas e suas Quiralidades

Parte A

A.1 (9 pt)

A (3 pt)

B (3 pt)

C (3 pt)

A.2 (3 pt)



BRA-1 C-8 A-2

A8-2
Brazilian Portuguese (Brazil)

A.3 (7 pt)



BRA-1 C-8 A-3

A8-3
Brazilian Portuguese (Brazil)

Parte B

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

BRA-1 C-9 C-1

BRA-1 C-9 C
Vinicius Lanza Avelar

ICHO
Problem 9
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

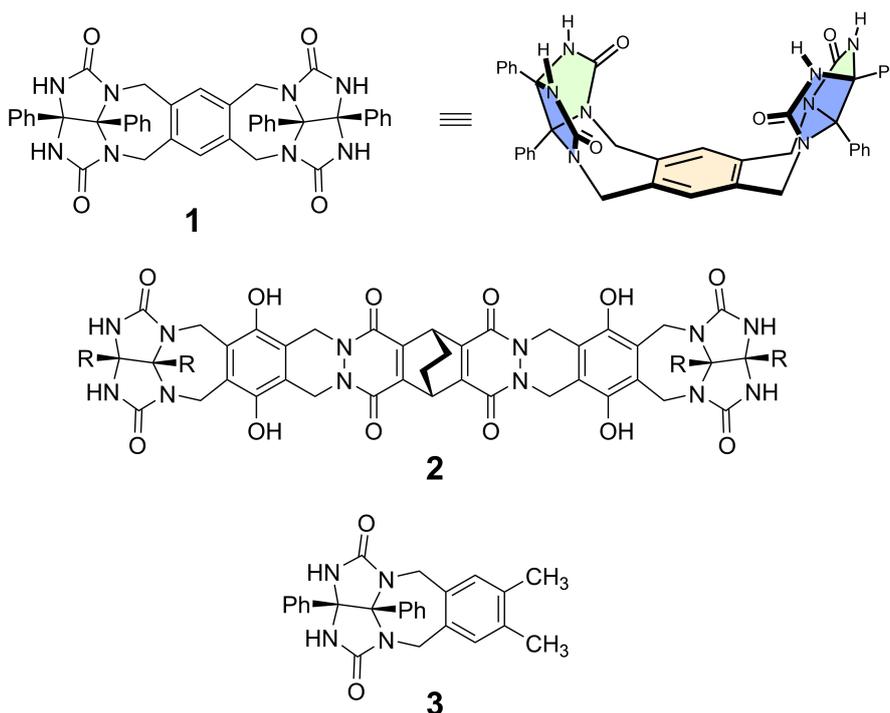
Likes and Dislikes of Capsule

10 % of the total						
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	Total
Points	13	2	2	3	3	23
Score						

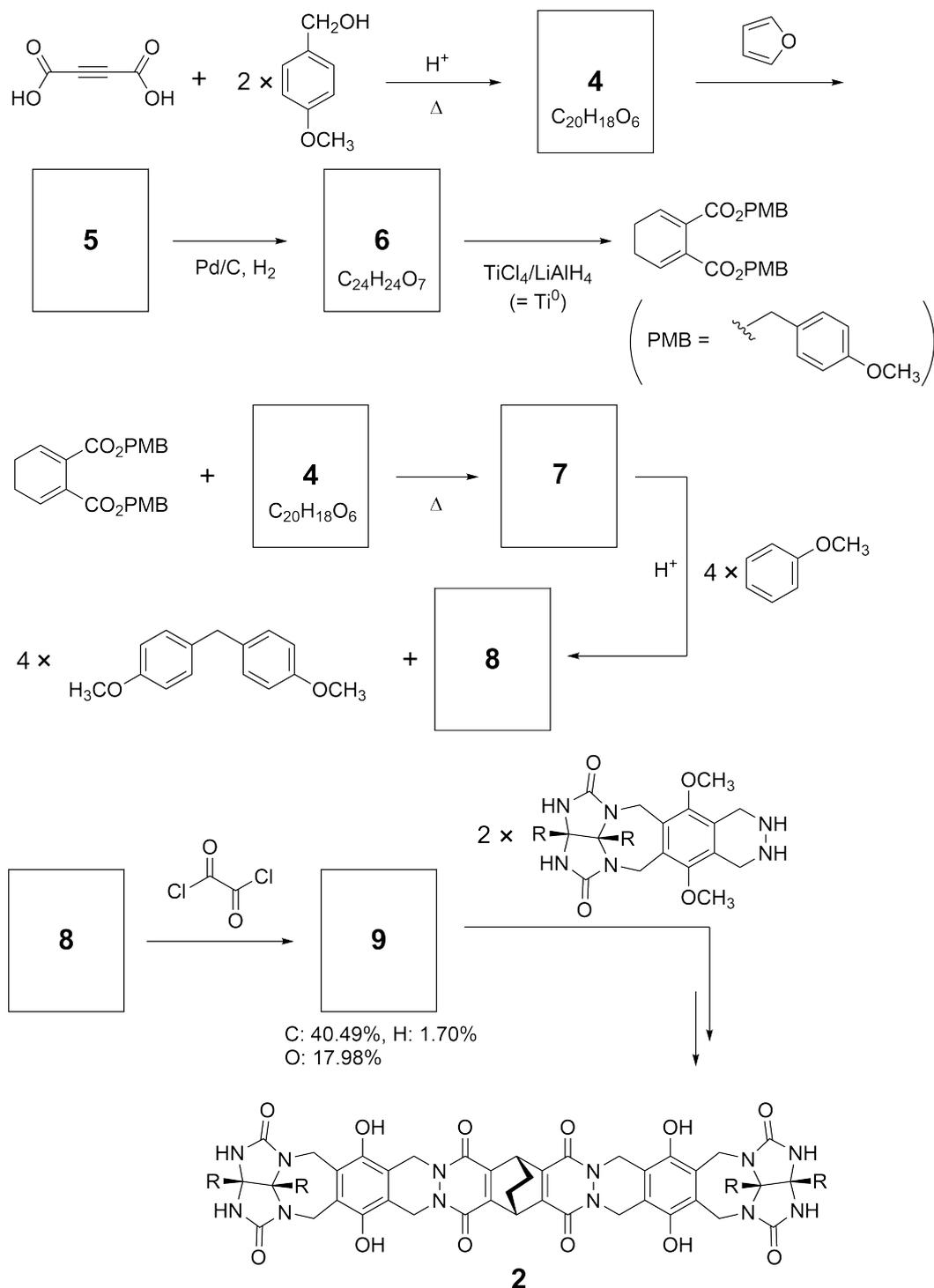
Good kids don't do this, but if you unseam a tennis ball, you can disassemble it into two U-shaped pieces.



Based on this idea, compounds **1** and **2** were synthesized as U-shaped molecules with different sizes. Compound **3** was prepared as a comparison of **1** and the encapsulation behavior of these compounds was investigated.



The synthetic route to **2** is shown below. The elemental composition of compound **9**: C; 40.49%, H; 1.70%, and O; 17.98% by mass.





BRA-1 C-9 Q-3

Q9-3

English (Official)

A.1 **Draw** the structures of **4-9**; the stereochemistry can be neglected. Use "PMB" as a substituent instead of drawing the whole structure of *p*-methoxybenzyl group shown in the scheme above. 13pt

In the mass spectrum of **1**, the ion peak corresponding to its dimer (**1₂**) was clearly observed, whereas an ion peak for **3₂** was not observed in the spectrum of **3**. In the ¹H NMR spectra of a solution of **1₂**, all the NH protons derived from **1** were observed to be chemically equivalent, and their chemical shift was significantly different from that of the NH protons of **3**. These data indicate that hydrogen bonds are formed between the NH moieties of **1** and atoms **X** of another molecule of **1** to form the dimeric capsule.

A.2 **Circle** all the appropriate atom(s) **X** in **1**. 2pt

A.3 **Give** the number of the hydrogen bonds in the dimeric capsule (**1₂**). 2pt

The dimeric capsule of **1** (1_2) has an internal space wherein an appropriate small molecule Z can be encapsulated. This phenomenon is expressed by the following equation:

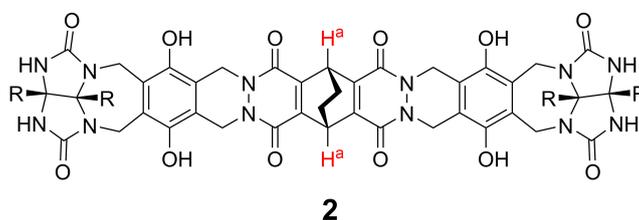


The equilibrium constant of the encapsulation of Z into 1_2 is given as below:

$$K_a = \frac{[Z@1_2]}{[Z][1_2]} \quad (2)$$

Encapsulation of a molecule into a capsule could be monitored by NMR spectroscopy. For example, 1_2 in C_6D_6 gave different signals in the 1H NMR spectra before and after addition of CH_4 .

Compound **2** also forms a rigid and larger dimeric capsule (2_2). The 1H NMR spectrum of 2_2 was measured in C_6D_6 , C_6D_5F , and a C_6D_6/C_6D_5F solvent mixture, with all other conditions being kept constant. The chemical shifts for the H^a proton of **2** in the above solvents are summarized below, and no other signals from the H^a in **2**, except for the listed, were observed. Assume that the interior of the capsule is always filled with the largest possible number of solvent molecules and that each signal corresponds to one species of the filled capsule.



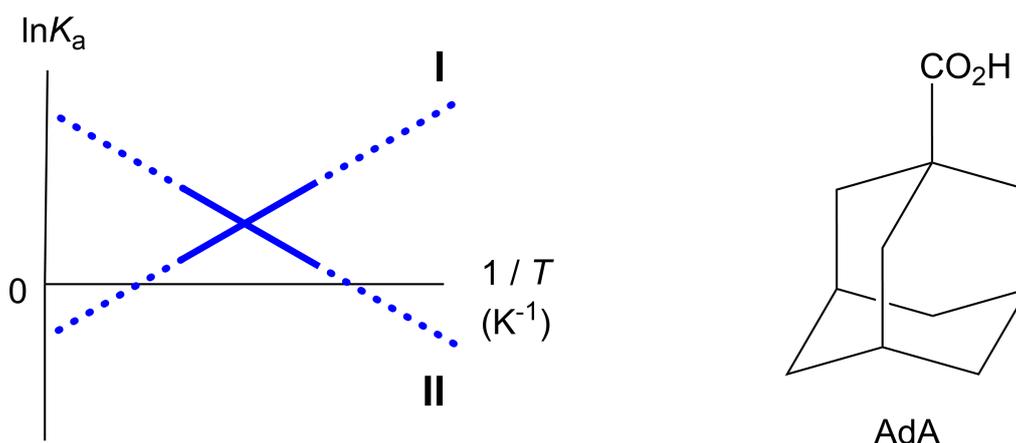
solvent	δ (ppm) of H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

A.4 Determine the number of C_6D_6 and C_6D_5F molecules encapsulated in 2_2 giving 3pt each H^a signal.

^1H NMR measurements in C_6D_6 revealed that $\mathbf{2}_2$ can incorporate one molecule of 1-adamantanecarboxylic acid (AdA), and the association constants (K_a) which are expressed below were determined for various temperatures. $[\text{solvent@}\mathbf{2}_2]$ denotes a species containing one or more solvent molecules.

$$K_a = \frac{[\text{Z@}\mathbf{2}_2]}{[\text{Z}][\text{solvent@}\mathbf{2}_2]} \quad (3)$$

Similarly, the K_a values of CH_4 and $\mathbf{1}_2$ given as eq (2) at various temperatures in C_6D_6 were also determined by ^1H NMR measurements. The plots of the two association constants (as $\ln K_a$ vs $1/T$) are shown below.



No C_6D_6 molecule is encapsulated in $\mathbf{1}_2$. In line **II**, the entropy change (ΔS) is (1) and enthalpy change (ΔH) is (2), indicating that the driving force for the encapsulation in line **II** is (3). Therefore, line **I** corresponds to (4), and line **II** corresponds to (5).

A.5 **Choose** the correct options in gaps (1)-(5) in the following paragraph from A 3pt and B.

	A	B
(1)	positive	negative
(2)	positive	negative
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ and CH_4	$\mathbf{2}_2$ and AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ and CH_4	$\mathbf{2}_2$ and AdA

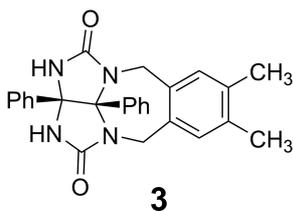
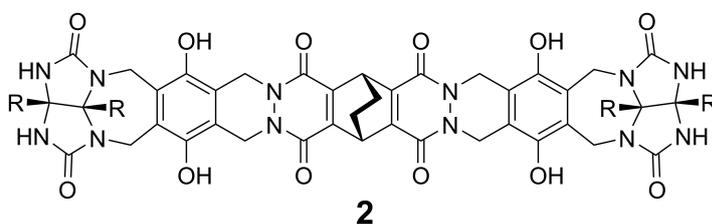
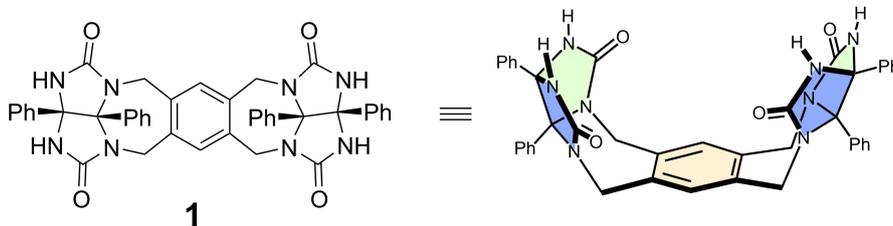
Os Likes e Dislikes de uma Cápsula

10 % do total						
Questão	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	Total
Pontos	13	2	2	3	3	23
Nota						

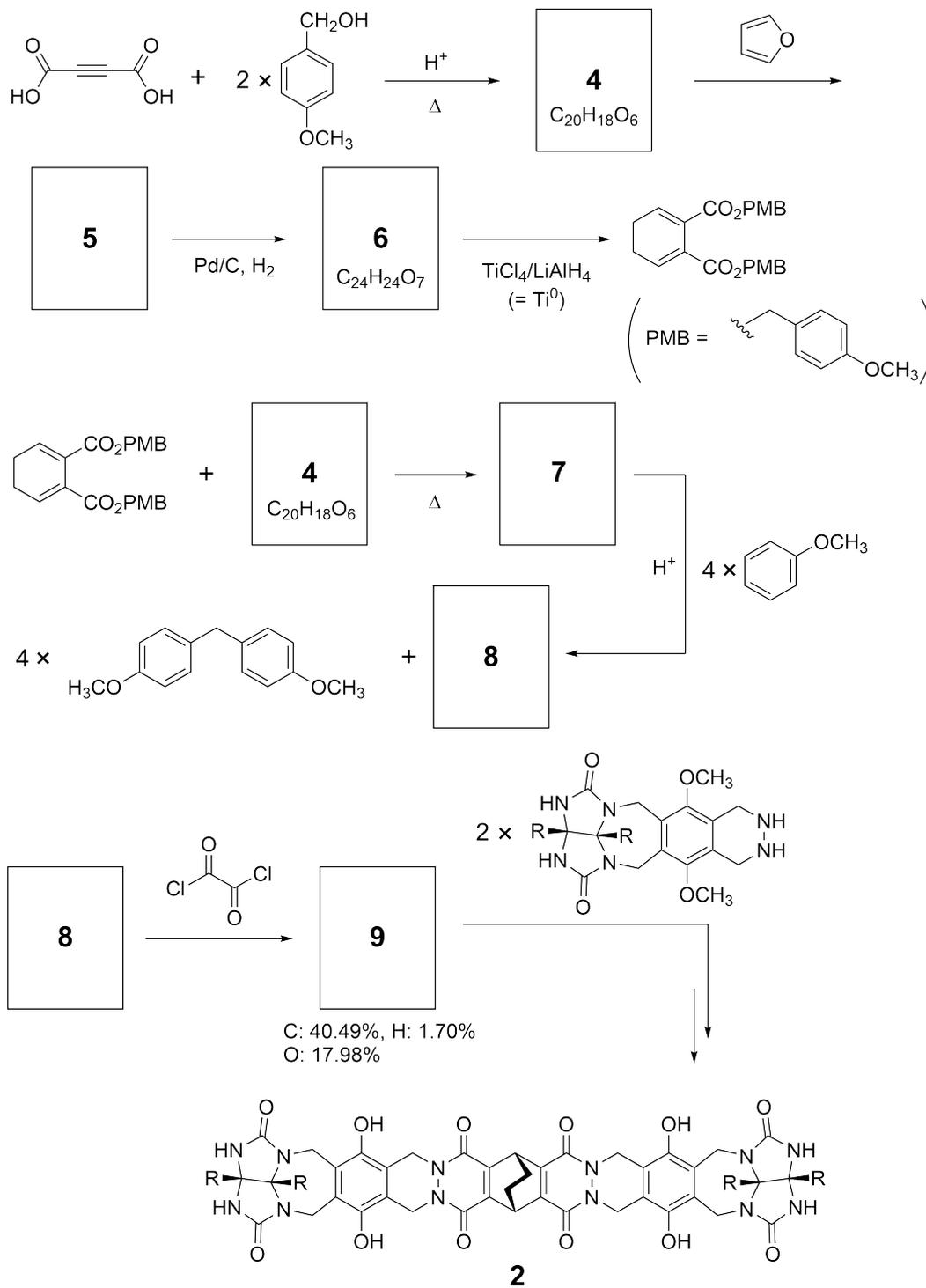
Jovens, não façam isso, mas se descosturarem uma bola de tênis vocês poderiam desmontá-la em dois pedaços em forma de U.



Tendo por base esta ideia, sintetizaram-se os compostos **1** e **2** como moléculas em forma de U de diferentes tamanhos. O composto **3** foi preparado para comparação com **1** e o potencial de encapsulação destes compostos foi investigado.



A rota sintética para o composto **2** é mostrada abaixo. A composição elementar em massa do composto **9** é: C; 40.49%, H; 1.70%, and O; 17.98%.



A.1 **Desenhe** as estruturas **4-9**; não é necessário indicar a estereoquímica. Use 13pt
 "PMB" como grupo substituinte em vez de desenhar a estrutura do grupo *p*-metoxibenzil mostrado no esquema acima.



BRA-1 C-9 Q-4

Q9-4

Brazilian Portuguese (Brazil)

No espectro de massas do composto **1** foi observado claramente o pico correspondente ao seu dímero (1_2). Contudo, não se observou o pico correspondente ao 3_2 no espectro de **3**.

Nos espectros de RMN de ^1H de uma solução de 1_2 todos os prótons NH provenientes de **1** foram observados como quimicamente equivalentes e seu deslocamento químico foi significativamente diferente do dos prótons NH do composto **3**. Estes dados indicam que se formam ligações de hidrogénio entre os grupos NH do composto **1** e os átomos **X** de outra molécula de **1** que forma a cápsula dimérica.

A.2	Circule o(s) átomo(s) X apropriados no composto 1 .	2pt
------------	--	-----

A.3	Indique qual é o número de ligações de hidrogénio na cápsula dimérica (1_2).	2pt
------------	---	-----

A cápsula dimérica de **1** (1_2) tem um espaço interno no qual uma molécula pequena Z, de tamanho apropriado, pode ser encapsulada. Este fenômeno de encapsulação é expresso pela equação que se segue:

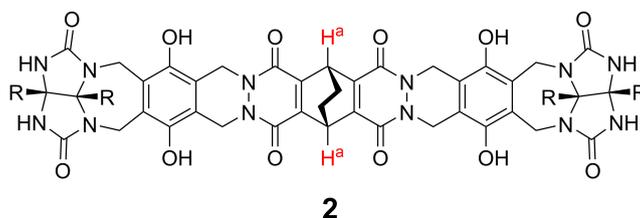


A constante de equilíbrio da encapsulação de Z em 1_2 é dada pela seguinte fórmula:

$$K_a = \frac{[Z@1_2]}{[Z][1_2]} \quad (2)$$

A encapsulação de uma molécula numa cápsula pode ser monitorada por espectroscopia de RMN. Por exemplo, 1_2 em C_6D_6 apresenta sinais diferentes no espectro de RMN de 1H antes e após a adição de CH_4 .

O composto **2** também forma uma cápsula dimérica (2_2), rígida e maior. Mediu-se o espectro de RMN de 1H de 2_2 em C_6D_6 , C_6D_5F e em uma mistura de C_6D_6/C_6D_5F ; todas as demais condições foram mantidas constantes. Os deslocamentos químicos dos prótons H^a do composto **2** nos diferentes solventes encontram-se descritos a seguir e nenhum outro sinal de H^a em **2** (além dos descritos) foi observado. Assuma que o interior da cápsula está sempre preenchido com o maior número possível de moléculas de solvente, e que cada sinal no espectro corresponde a uma espécie diferente da cápsula preenchida.



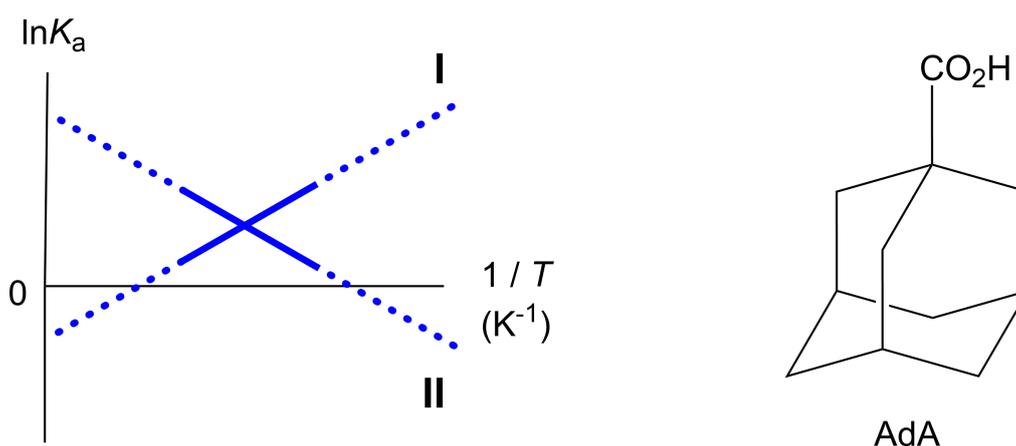
Solvente	δ (ppm) de H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

A.4 **Determine** o número de moléculas de C_6D_6 e C_6D_5F encapsuladas em 2_2 para cada sinal H^a na tabela. 3pt

As medidas de RMN de ^1H em C_6D_6 revelaram que o composto $\mathbf{2}_2$ pode incorporar uma molécula de ácido 1-adamantanocarboxílico (AdA) e foram determinadas as constantes de associação (K_a , expressa abaixo) a várias temperaturas. $[\text{solvent@}\mathbf{2}_2]$ denota uma espécie contendo uma ou mais moléculas de solvente encapsulado.

$$K_a = \frac{[\mathbf{Z@}\mathbf{2}_2]}{[\mathbf{Z}][\text{solvent@}\mathbf{2}_2]} \quad (3)$$

Do mesmo modo, determinaram-se por RMN de ^1H os valores de K_a (equação 2) entre CH_4 e $\mathbf{1}_2$ em C_6D_6 a várias temperaturas. Os gráficos das duas constantes de associação ($\ln K_a$ vs $1/T$) encontram-se abaixo.



Nenhuma molécula de C_6D_6 está encapsulada em $\mathbf{1}_2$. Na reta **II**, a variação de entropia (ΔS) é (1) e a variação de entalpia (ΔH) é (2), indicando que o principal fator responsável pela encapsulação na reta **II** é (3). Assim, a reta **I** corresponde a (4) e a reta **II** corresponde a (5).

A.5 Para cada uma das lacunas de (1)-(5) **escolha** a resposta entre A e B que preenche corretamente 3pt

	A	B
(1)	positivo	negativo
(2)	positivo	negativo
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ e CH_4	$\mathbf{2}_2$ e AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ e CH_4	$\mathbf{2}_2$ e AdA



BRA-1 C-9 A-1

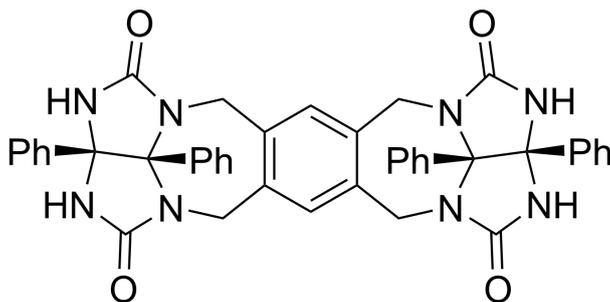
A9-1
Brazilian Portuguese (Brazil)

Os Likes e Dislikes de uma Cápsula

A.1 (13 pt)

4 (2 pt)	5 (3 pt)
6 (2 pt)	7 (2 pt)
8 (2 pt)	9 (2 pt)

A.2 (2 pt)



A.3 (2 pt)

A.4 (3 pt)

δ (ppm) de H ^a	número de C ₆ D ₆	número de C ₆ D ₅ F
4.60 ppm		
4.71 ppm		
4.82 ppm		

A.5 (3 pt)

(1) : _____ (2) : _____ (3) : _____

(4) : _____ (5) : _____