BRA-3 C-0 C
Cassia Caroline da Ponte

IChO
General instructions
Cover sheet

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

G0-1

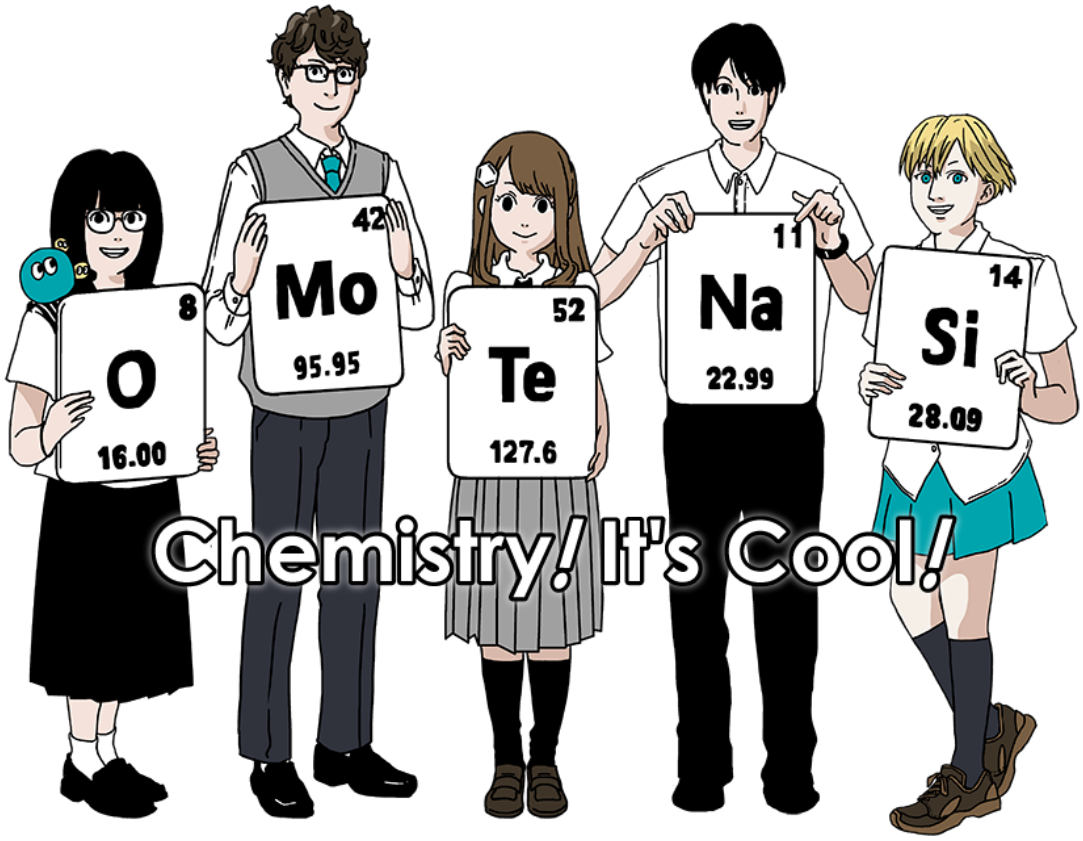
Brazilian Portuguese (Brazil)

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July – 2nd August, 2021

https://www.icho2021.org



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**

Constantes Físicas e Equações

Constantes

Velocidade da luz no vácuo	$c = 2{,}99792458 \times 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$
Constante de Planck	$h = 6{,}62607015 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$
Carga elementar	$e = 1{,}602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$
Massa do elétron	$m_{\mathrm{e}} = 9{,}10938370 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$
Constante elétrica (permissividade no vácuo)	$\varepsilon_0 = 8{,}85418781 \times 10^{-12}\ \mathrm{F\ m^{-1}}$
Constante de Avogadro	$N_{\mathrm{A}} = 6{,}02214076 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$
Constante de Boltzmann	$k_{\mathrm{B}} = 1{,}380649 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$
Constante de Faraday	$F = N_{\mathrm{A}} \times e = 9{,}64853321233100184 \times 10^{4}\ \mathrm{C\ mol^{-1}}$
Constante Universal dos Gases	$R = N_{\mathrm{A}} \times k_{\mathrm{B}} = 8{,}31446261815324\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ $= 8{,}2057366081 \times 10^{-2}\ \mathrm{L\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}}$
Unidade de Massa Atômica	$u = 1\ \mathrm{Da} = 1{,}66053907 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}$
Pressão Padrão	$p = 1\ \mathrm{bar} = 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
Pressão Atmosférica	$p_{\mathrm{atm}} = 1{,}01325 \times 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
Zero graus Celsius	$0\ ^{\circ}\mathrm{C} = 273{,}15\ \mathrm{K}$
Ångstrom	$1\ \text{Å} = 10^{-10}\ \mathrm{m}$
Picômetro	$1\ \mathrm{pm} = 10^{-12}\ \mathrm{m}$
Elétron-volt	$1\ \mathrm{eV} = 1{,}602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$
Parte por milhão	$1\ \mathrm{ppm} = 10^{-6}$
Parte por bilhão	$1\ \mathrm{ppb} = 10^{-9}$
Parte por trilhão	$1\ \mathrm{ppt} = 10^{-12}$
pi	$\pi = 3{,}141592653589793$
A base do logaritmo natural (Número de Euler)	$e = 2{,}718281828459045$

Equações

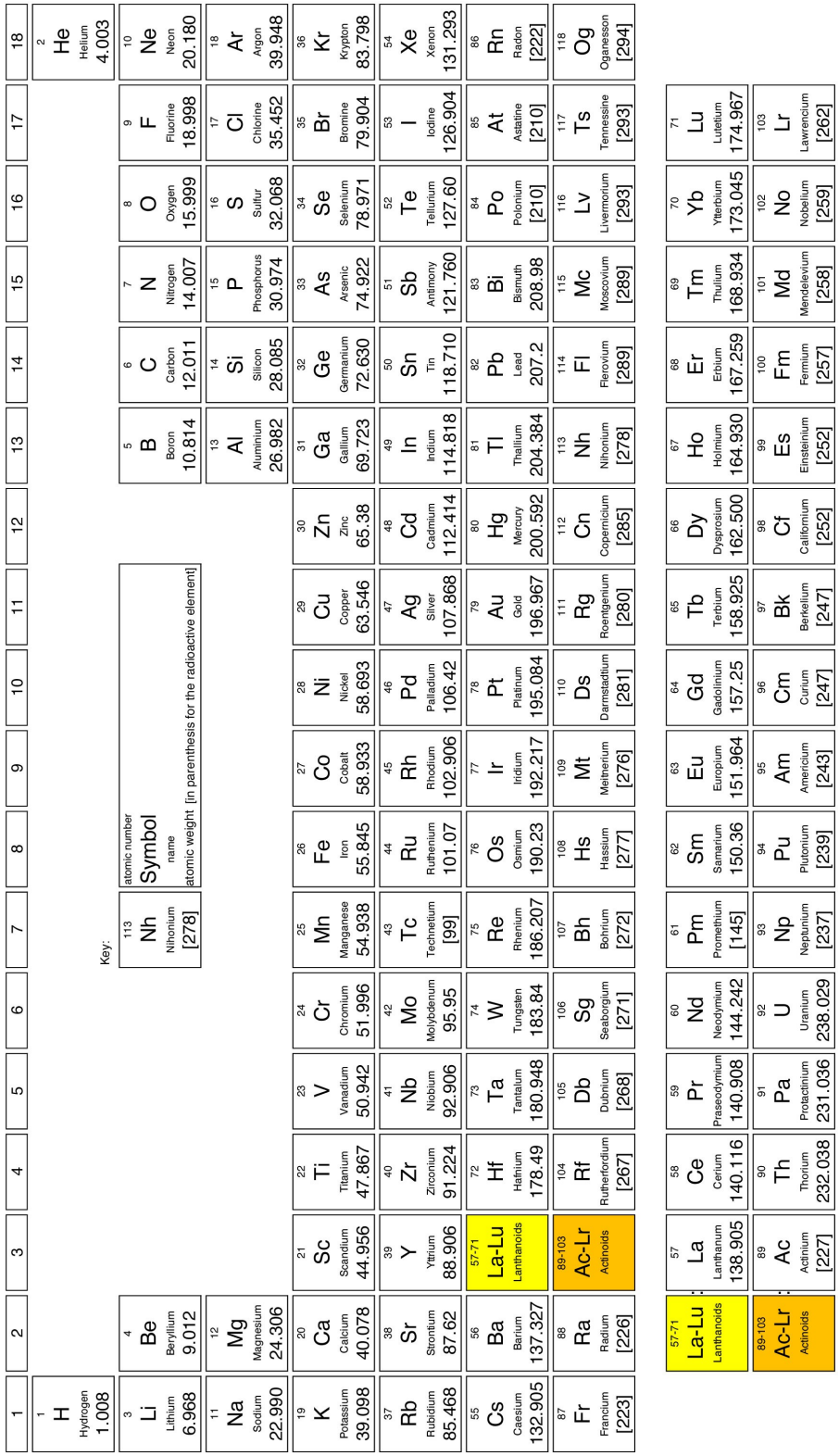
Lei dos gases ideiais	$PV = nRT$, onde P é a pressão, V é o volume, n é a quantidade de substância, T é a temperatura absoluta do gás ideal.
Lei de Coulomb	$F = k_\mathrm{e}\frac{q_1 q_2}{r^2}$, onde F é a força eletrostática, $k_\mathrm{e}(\simeq 9{,}0 \times 10^9\,\mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ é a constante 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	$S = k_\mathrm{B} \ln W$, onde W é o número de microestados.
Variação da entropia ΔS	$\Delta S = \frac{q_\mathrm{rev}}{T}$, onde q_rev pe o calor para o processo reversível.
Energia livre de Gibbs G	$G = H - TS$ $\Delta_\mathrm{r} G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$, onde K é a constante de equilíbrio, z é o número de elétrons, E° é o potencial padrão do eletrodo.
Quociente de reação Q	$\Delta_\mathrm{r} G = \Delta_\mathrm{r} G^\circ + RT \ln Q$ Para uma reação $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ $Q = \frac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}$, onde $[\mathrm{A}]$ é a concentração de A.

Troca de calor Δq	$\Delta q = nc_{\mathrm{m}}\Delta T$, once c_{m} é a capacidade calorífica molar independente da temperatura.
Equação de Nernst para reação redox	$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{C_{\mathrm{ox}}}{C_{\mathrm{red}}}$, 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	$A = \varepsilon l c$, onde A é a absorbância, ε é o coeficiente de absortividade molar, l é o caminho óptico, c é a concentração da solução.
Equação de Henderson–Hasselbalch	Para um equilíbrio $\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{A^-}$, onde a constante de equilíbrio é K_{a}, $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} + \log\left(\frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}\right)$
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 $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \frac{1-x^{n+1}}{1-x}$
Equação para aproximação que pode ser usada para resolver os problemas	Quando $x \ll 1$, $\frac{1}{1-x} \simeq 1 + x$

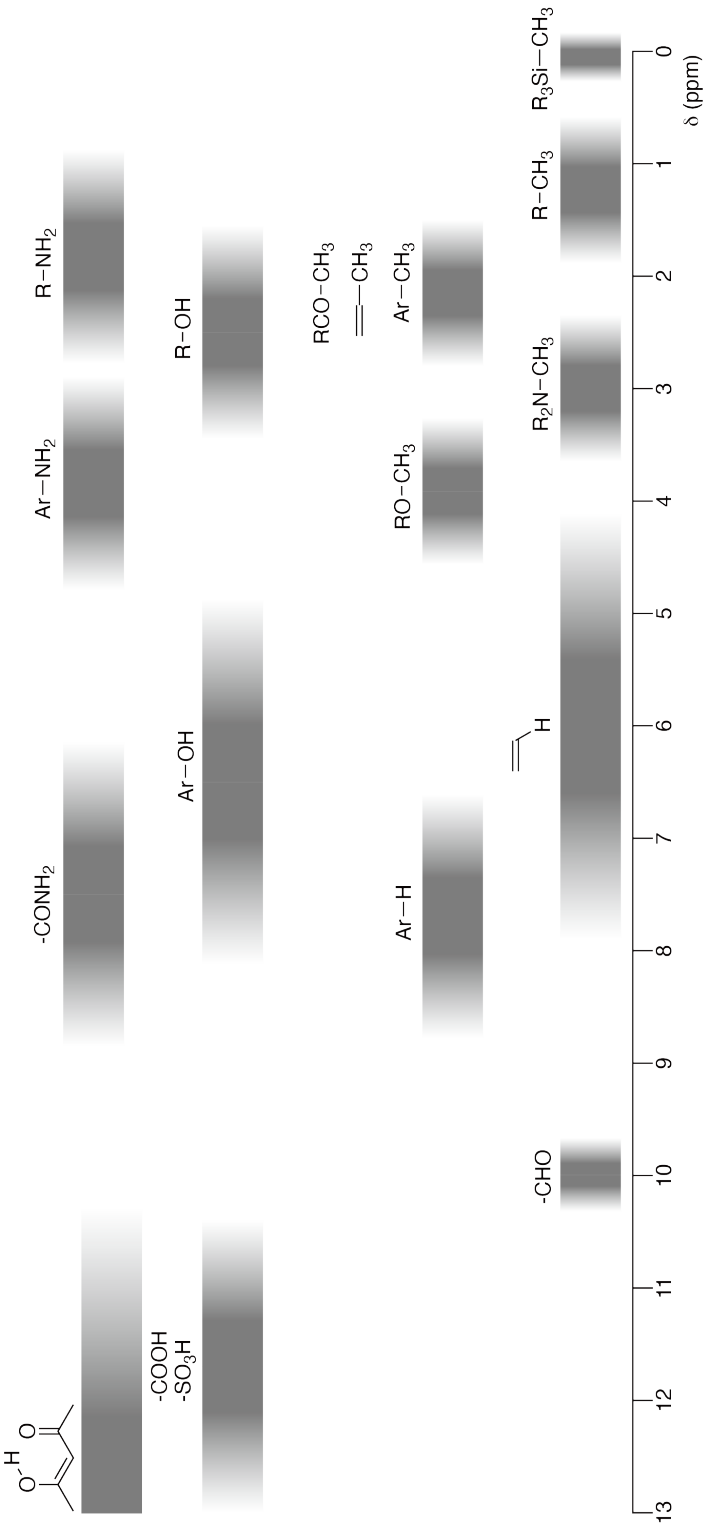
G0-6

Brazilian Portuguese (Brazil)

Tabela Periódica



Deslocamento químico para RMN de ^{1}H



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

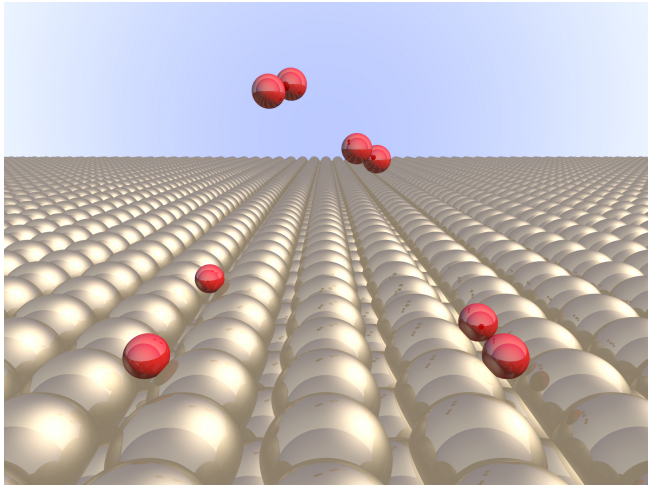
BRA-3 C-1 C
Cassia Caroline da Ponte

IChO
Problem 1
Cover sheet

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

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, $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$, 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 por mol de H_2. 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.

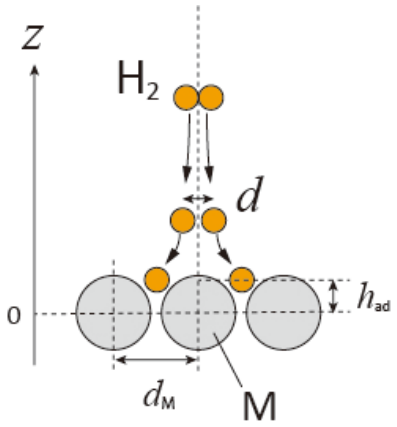


Fig.1 Definição das variáveis. A figura não está em escala.

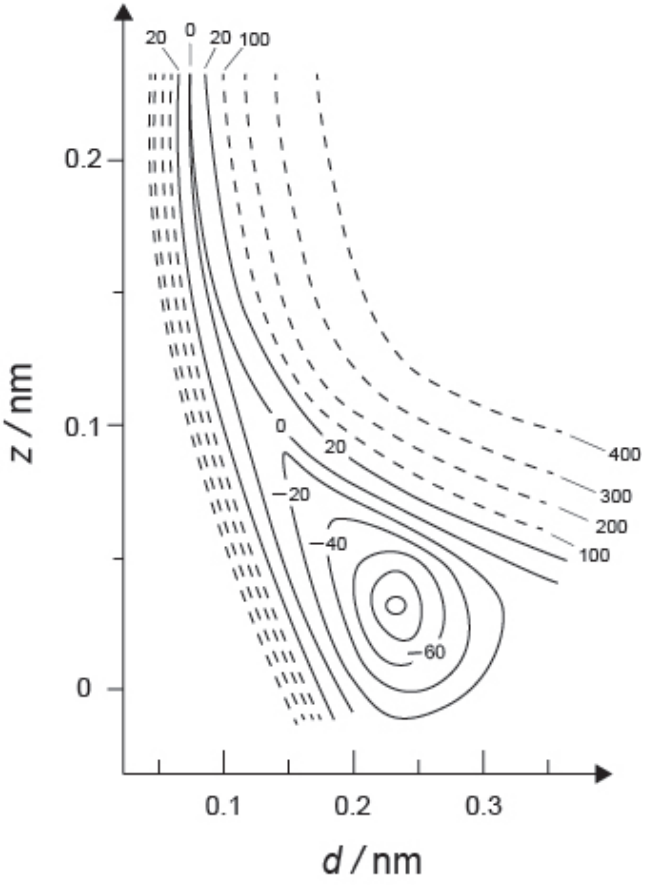


Fig.2

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 [$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$]

(ii) a energia liberada na adsorção do H_2 gasoso [$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$]

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).

$$\mathrm{H_2(g)} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{2H(ad)} \tag{1a}$$

$$\mathrm{H(ad)} \xrightarrow{k_3} \mathrm{H(ab)} \tag{1b}$$

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

$$r_1 = k_1 P_{\mathrm{H_2}} (1-\theta)^2 \tag{2}$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \tag{3}$$

$$r_3 = k_3 \theta \tag{4}$$

em que k_1 [$\mathrm{s^{-1}\ Pa^{-1}}$], k_2 [$\mathrm{s^{-1}}$] e k_3 [$\mathrm{s^{-1}}$] são as constantes de velocidade de reação e $P_{\mathrm{H_2}}$ é a pressão do $\mathrm{H_2}$. 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

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\dfrac{1}{P_{\mathrm{H_2}} C}}} \tag{5}$$

Expresse C em função de k_1 e k_2.

Q1-5

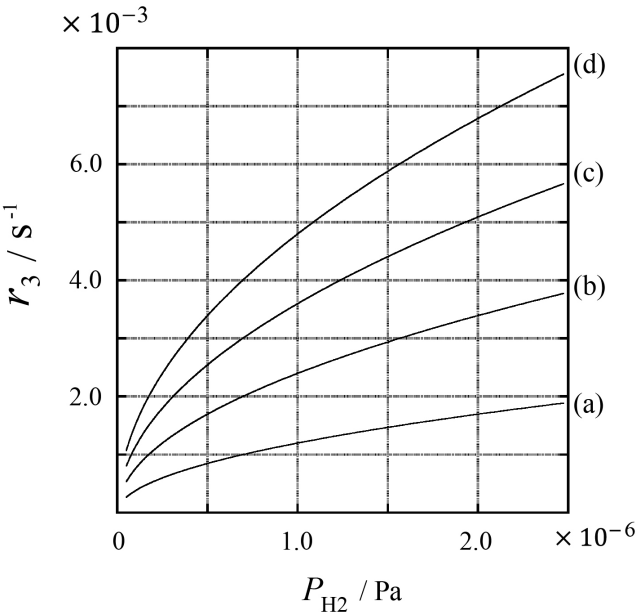
Brazilian Portuguese (Brazil)

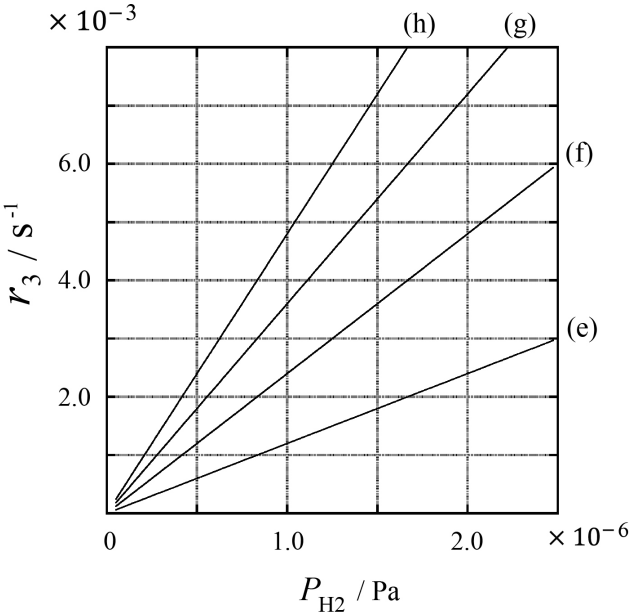
Uma amostra de metal com área superficial $S = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\text{m}^2$ foi colocado em um recipiente de 1 L (1L = $1{,}0 \times 10^{-3}\,\text{m}^3$) contendo H_2 ($P_{H_2} = 1{,}0 \times 10^2\,\text{Pa}$). A densidade dos sítios de adsorção de átomos de hidrogênio na superfície é dada por $N = 1{,}3 \times 10^{18}\,\text{m}^{-2}$. 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





Hidrogênio em uma Superfície Metálica

Parte A

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)

Parte B

B.1 (5 pt)

$C =$ _____

B.2 (3 pt)

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

B.3 (3 pt)

$k_3 =$ _____ s^{-1}

B.4 (3 pt)

_____

BRA-3 C-2 C-1

BRA-3 C-2 C
Cassia Caroline da Ponte

IChO
Problem 2
Cover sheet

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

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:

$$^{12}C^{16}O_2 + {}^{12}C^{18}O_2 \rightleftharpoons 2\,{}^{12}C^{16}O^{18}O \qquad K = \frac{[{}^{12}C^{16}O^{18}O]^2}{[{}^{12}C^{16}O_2][{}^{12}C^{18}O_2]} \tag{1}$$

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

$$S = k_B \ln W \tag{2}$$

$W = 1$ para $^{12}C^{16}O_2$ e $^{12}C^{18}O_2$. Em contraste, $W = 2$ para uma molécula de $^{12}C^{16}O^{18}O$ porque os átomos de oxigênio são distinguíveis nessa molécula. Como o lado direito do equilíbrio na eq. 1 tem duas moléculas de $^{12}C^{16}O^{18}O$ então $W = 2^2 = 4$.

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

$$H_2 + DI \rightleftharpoons HD + HI \quad (3)$$

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

O Δ*H* do seguinte processo pode ser explicado por vibrações moleculares.

$$2HD \rightleftharpoons H_2 + D_2 \qquad K = \frac{[H_2][D_2]}{[HD]^2} \quad (4)$$

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 cm^{-1} quando expressa como número de onda. **Calcule** o ΔH da seguinte equação em T = 0 K na unidade de J mol^{-1}. 8pt

$$2HD \rightarrow H_2 + D_2 \quad (8)$$

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.

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.

$$\Delta_{D_2} = \frac{R_{D_2}}{R^*_{D_2}} - 1 \tag{9}$$

Aqui, R_{D_2} se refere a $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ na amostra e $R^*_{D_2}$ se refere a $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ em $T \to +\infty$. Deve-se notar aqui que a distribuição dos isótopos torna-se aleatória em $T \to +\infty$.

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 isotopólogo 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 $CO_2[44]$ e $CO_2[47]$ abaixo. A grandeza Δ_{47} é definida como:

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R^*_{47}} - 1 \tag{10}$$

R_{47} se refere a $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ na amostra e R^*_{47} se refere a $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ em $T \to +\infty$. 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:

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

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 isotopólogo mais comum do $CO_2[47]$ para esse cálculo. 9pt

Cápsula do Tempo Isotópica

A.1 (8 pt)

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

A.2 (8 pt)

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

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

BRA-3 C-3 C
Cassia Caroline da Ponte

IChO
Problem 3
Cover sheet

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

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 $1{,}00 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}, $1{,}00 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}, e $1{,}00 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}, respectivamente, as quais são correlacionadas por meio do equilíbrio ácido-base:

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+ \qquad\qquad K = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \tag{1}$$

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.

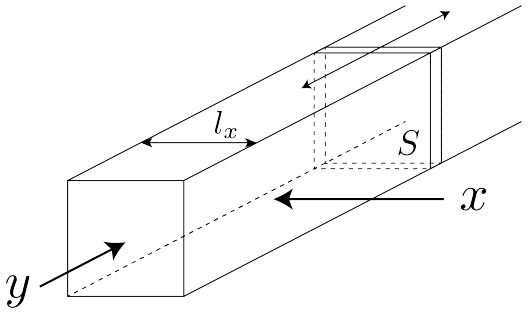
A.1 A absorbância de **X** foi A_1 no comprimento de onda λ_1. Em seguida, a solução **X** foi diluída para duas vezes seu volume inicial usando-se ácido clorídrico de pH = 2,500. Depois da diluição, a absorbância ainda era A_1 em λ_1. **Determine** a razão $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, em que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

$$\mathrm{D} \rightleftharpoons 2\mathrm{M} \tag{2}$$

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 absorbância 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 absorbância 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 $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ 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 absorbância 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 $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ em λ_{B2}. 6pt

Lei de Lambert–Beer?

Parte A

A.1 (10 pt)

(Continua na próxima página)

A.1 (cont.)

$\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$ = _____

Parte B

B.1 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

B.2 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

BRA-3 C-4 C
Cassia Caroline da Ponte

IChO
Problem 4
Cover sheet

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

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 $Zn(OH)_2(s)$ a 25 °C e as constantes de equilíbrio relevantes são dados nas equações 1–4.

$$Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \qquad K_{sp} = 1.74 \times 10^{-17} \tag{1}$$

$$Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn(OH)_2(aq) \qquad K_1 = 2.62 \times 10^{-6} \tag{2}$$

$$Zn(OH)_2(s) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}(aq) \qquad K_2 = 6.47 \times 10^{-2} \tag{3}$$

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_w = 1.00 \times 10^{-14} \tag{4}$$

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

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

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

A.2	Uma solução aquosa saturada de $\mathrm{Zn(OH)_2(s)}$ com 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:

$$\mathrm{Zn(OH)_2(s) \rightarrow ZnO(s) + H_2O(l)} \tag{6}$$

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

$$\mathrm{ZnO(s) + H_2(g) \rightarrow Zn(s) + H_2O(g)} \tag{7}$$

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 $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2,90 \times 10^2$ kJ mol^{-1} e $\Delta G_{\mathrm{H_2O}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2,20 \times 10^2$ 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°.

$$\mathrm{Zn(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow ZnO(s)} \qquad E^\circ = 1.65\,\mathrm{V} \tag{8}$$

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

B.4 **Calcule** a variação da energia de Gibbs para a reação (6) a $25\,^{\circ}$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 $25\,^{\circ}$C e 1 bar são dados em (10) e (11), respectivamente. 9pt

$$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn} \qquad E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.77\,\text{V} \quad (10)$$

$$\text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} \qquad E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23\,\text{V} \quad (11)$$

A Química Redox do Zinco

Parte A

A.1 (6 pt)

$<$ pH $<$ _____

A.2 (5 pt)

_____ %

Parte B

B.1 (4 pt)

$p_{H_2O=}$ _____ bar

B.2 (3 pt)

_____ g

B.3 (5 pt)

V

B.4 (9 pt)

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

BRA-3 C-5 C
Cassia Caroline da Ponte

IChO
Problem 5
Cover sheet

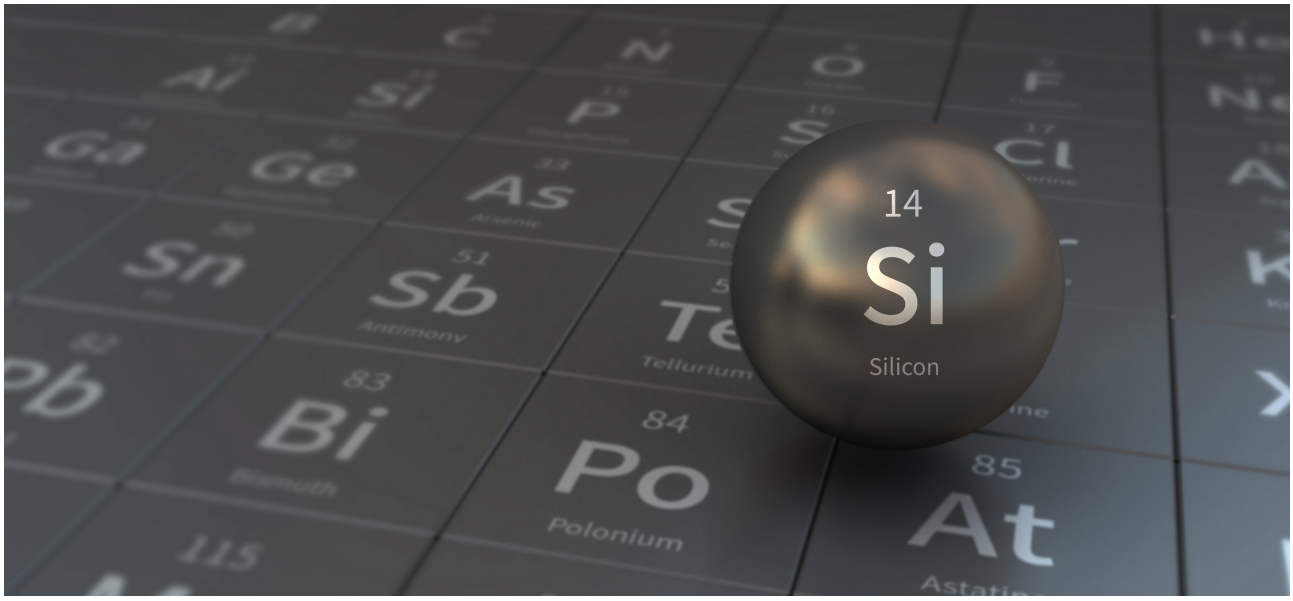
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Q5-1

Brazilian Portuguese (Brazil)

Silício Misterioso

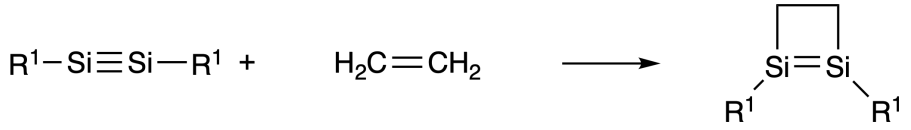
12 % do total								
Questão	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Total**
Pontos	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Nota								



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

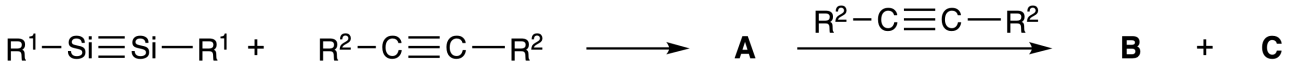
Parte A

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 contem 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

$(R^1–Si)_2(R^2–C)_4$.



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

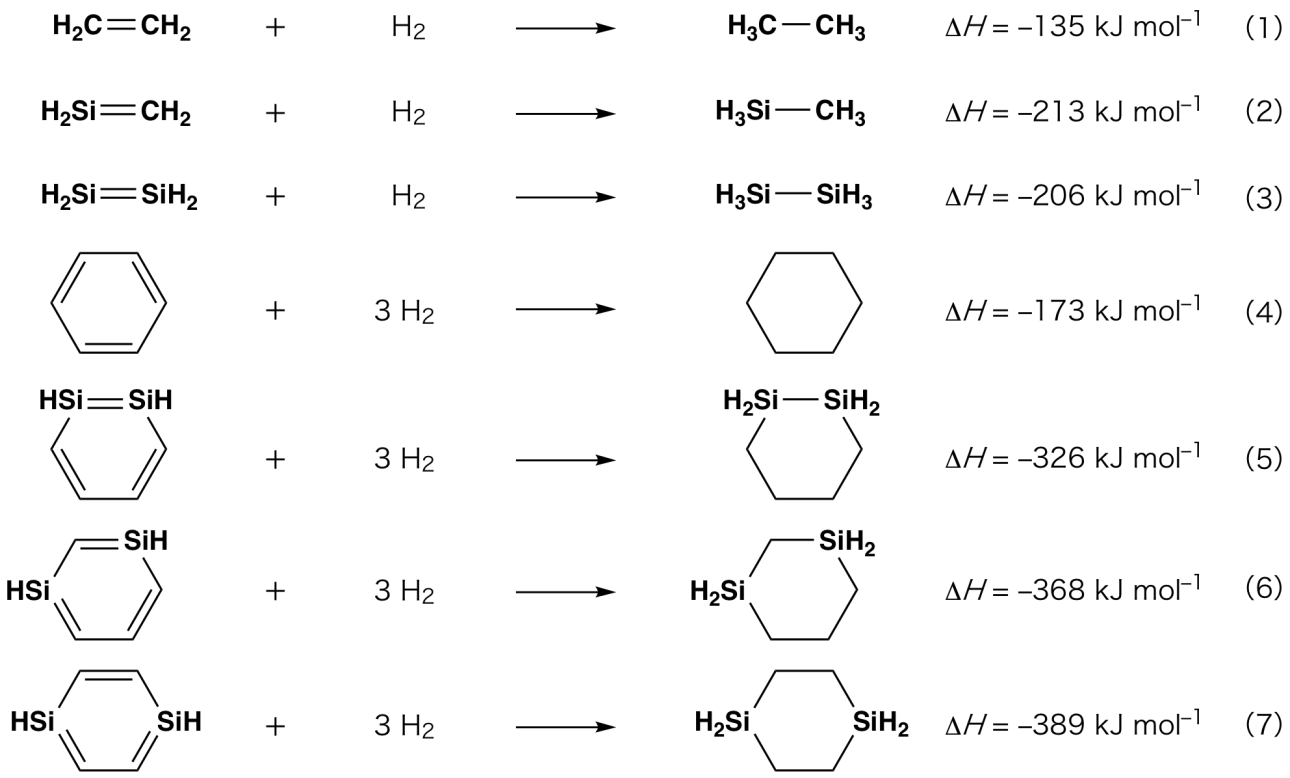


Fig. 1

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 eletronegativos 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 g mol^{-1}) dissolvido em água (volume total: 200 mL).

Solução aquosa **G**: 6,86 g de $Ce_2(SO_4)_3$ (568,424 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 $Si(OH)_4$.

B.1	**Escreva** a reação balanceada para a reação de Na_2SiF_6 com $Ce_2(SO_4)_3$.	5pt

- **Reação do CCl_4 com Na_2SiF_6:**

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

Na_2SiF_6(x [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

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

$$3SiF_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2SiF_6 \quad (8)$$

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

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}

A.3 (6 pt)

ΔH = _____ kJ mol^{-1}

A.4 (10 pt)

D (5 pt)	**E** (5 pt)

Parte B

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(Continua na próxima página)

B.2 (cont.)

NaCl : _____ g, Na_2SiF_6 : _____ g

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

BRA-3 C-6 C
Cassia Caroline da Ponte

IChO
Problem 6
Cover sheet

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

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:

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

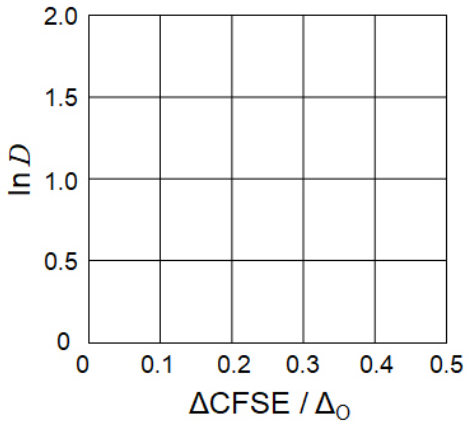
onde $[M]_s$ e $[M]_l$ são as concentrações de M^{n+} nos silicatos e no magma, respetivamente. A tabela a seguir mostra os valores de D dos íons Cr^{2+} e Mn^{2+} como exemplos.

	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 respetivas energias num campo T_d.

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

A.2 Podemos observar uma relação linear no gráfico de ln$D$ em função de ΔEECC/Δ_O (indicado no gráfico como ΔCFSE/Δ_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 $[CuO_6]$ 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 $[CuO_6]$ 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}).

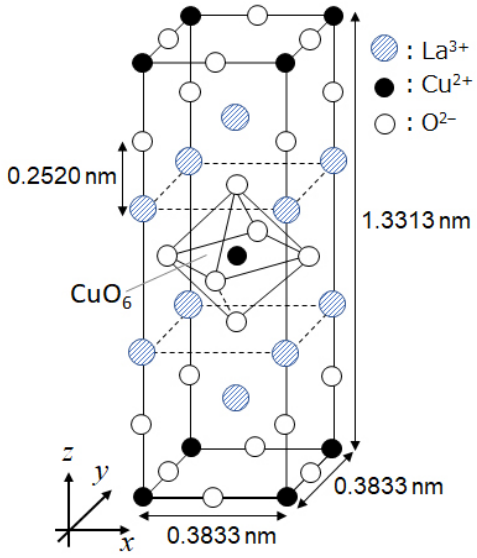


Fig. 1

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 $C_4H_2O_4$ 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 octaédro distorcido $[CuO_6]$ 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 $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ é composto por quatro ligantes $CH_3CO_2^-$ coordenados a dois íons Cu^{2+} (Fig. 2A). $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ 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 $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ 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.

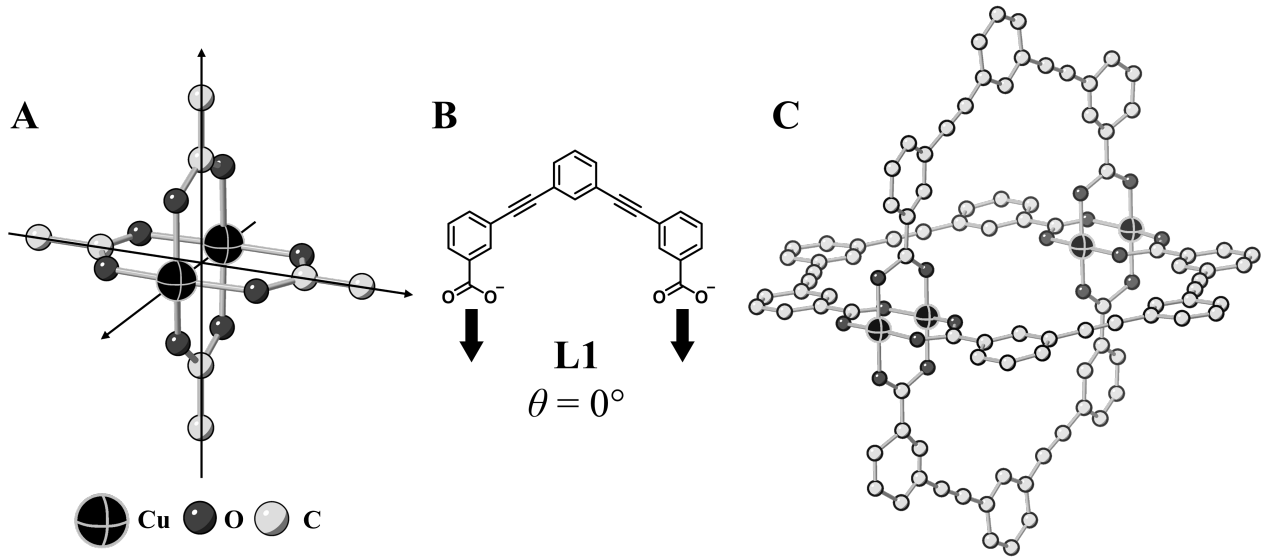
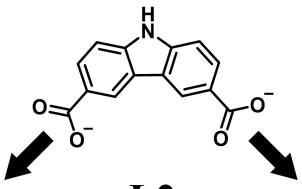


Fig. 2

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 $Cu_n(\mathbf{L2})_m$, **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



L2

$\theta = 90°$

Q6-6

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**, θ = 180º) 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 $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$, 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.

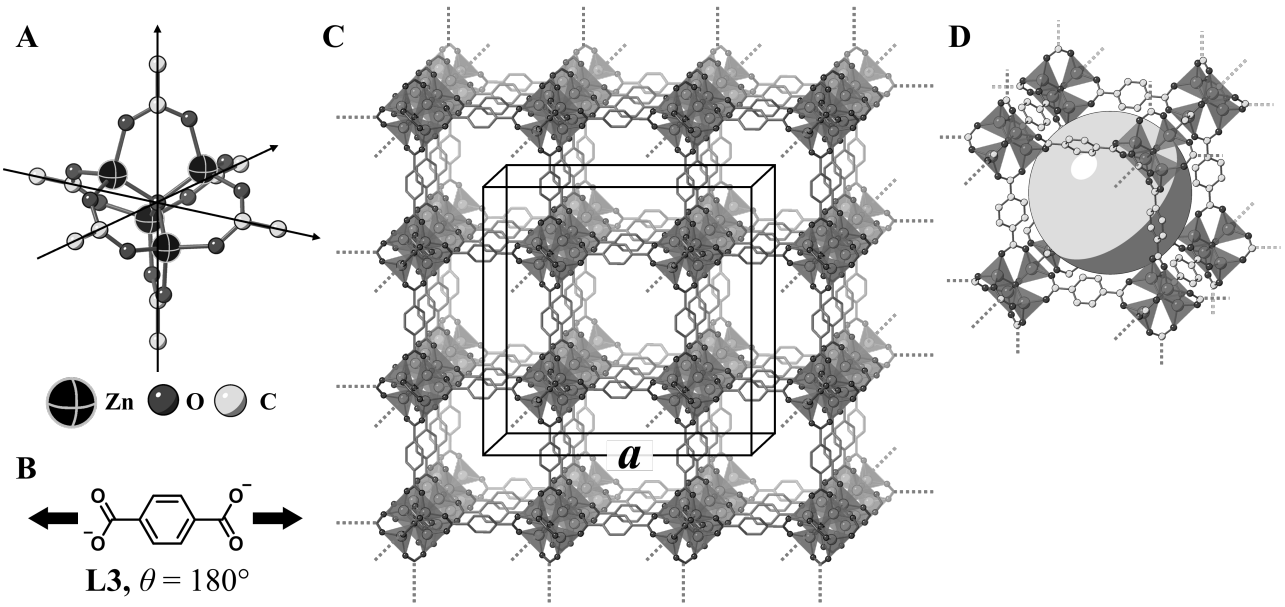


Fig. 3

C.2	O polímero **X** tem uma célula unitária cúbica de lado *a* (Fig. 3C) e uma densidade de 0,592 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 $3,0 \times 10^2$ mL de gás CO_2 a 1 bar e 25 °C. **Calcule** o número médio de moléculas de CO_2 por poro.	5pt

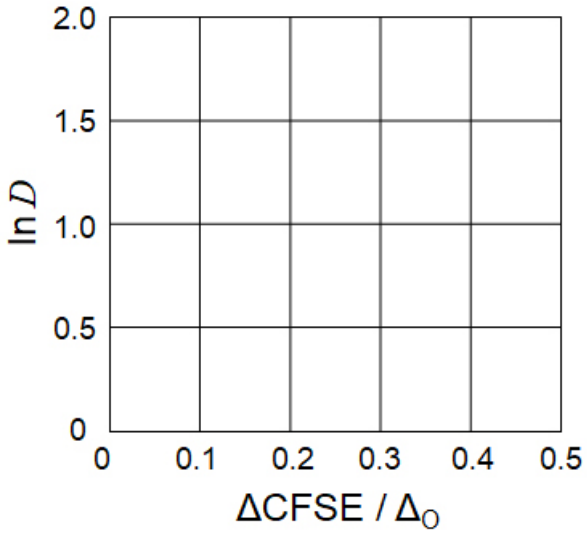
A Química de Estado Sólido dos Metais de Transição

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)

_____

Parte B

B.1 (6 pt)

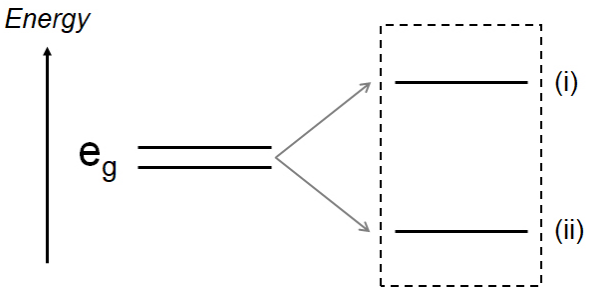
A : _____, B : _____

B.2 (4 pt)

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

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %

Parte C

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm

C.3 (5 pt)

BRA-3 C-7 C
Cassia Caroline da Ponte

IChO
Problem 7
Cover sheet

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

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.



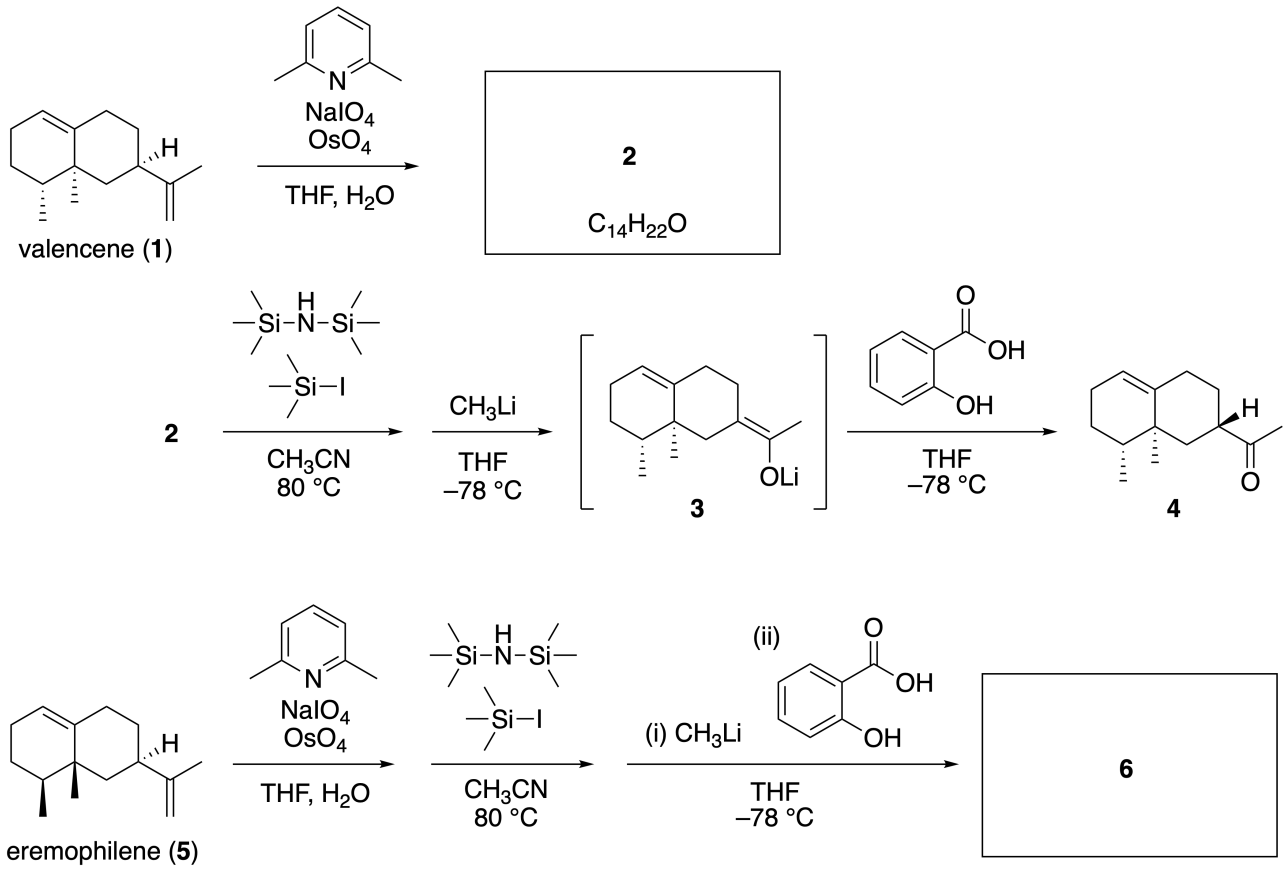
Foto cortesia: Universidade de Tohoku

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.



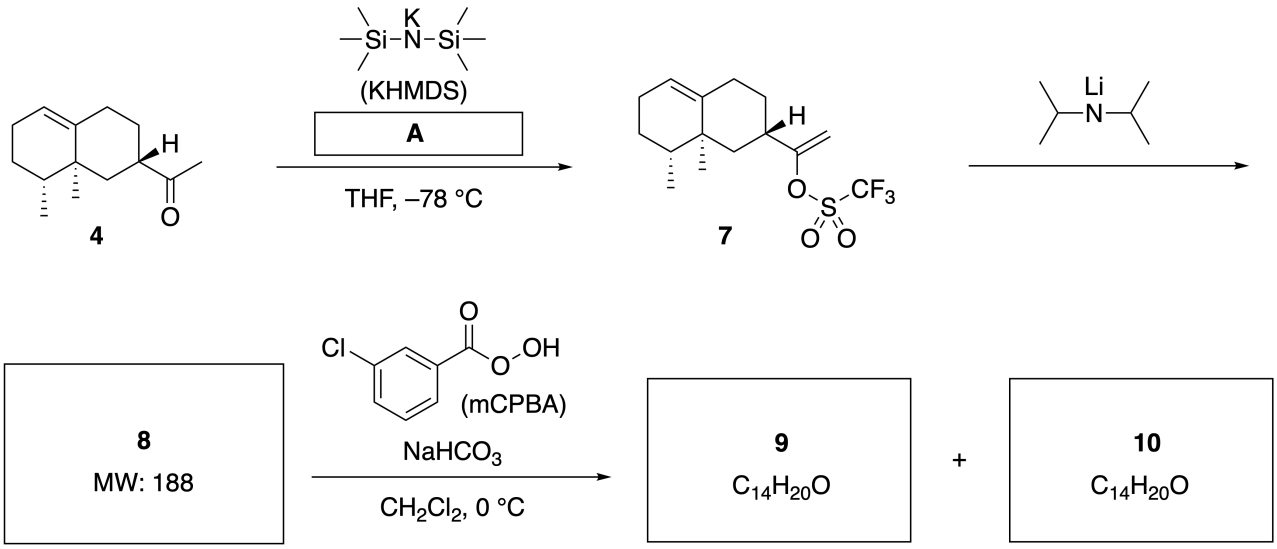
Inula linariifolia

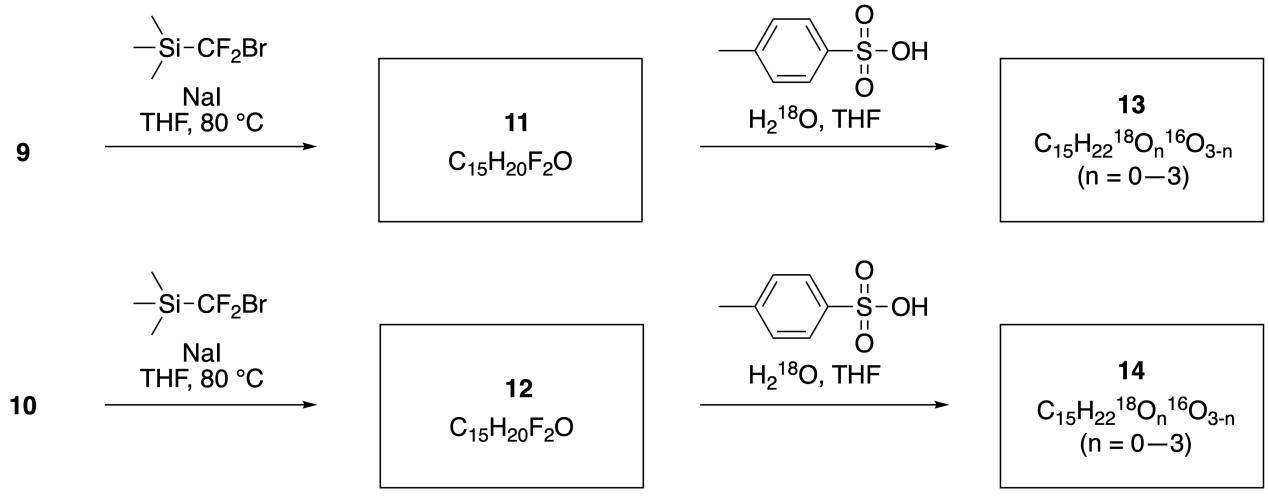


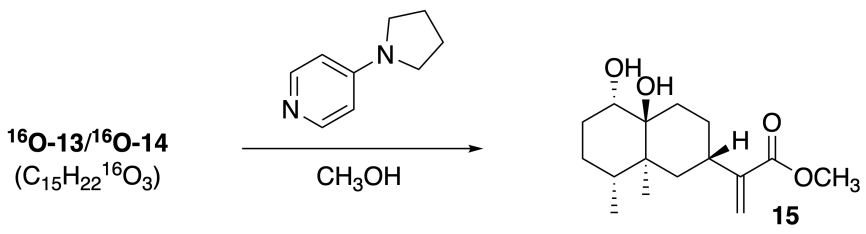
A.1	**<u>Desenhe</u>** as estruturas de **2** e **6** e identifique claramente a estereoquímica onde necessário.	5pt

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

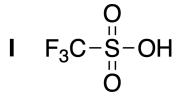
carbono-carbono. Assuma que $H_2{}^{18}O$ é usada ao invés de $H_2{}^{16}O$ para a síntese das lineariifolianonas **13** e **14**, marcadas com ^{18}O, a partir de **11** e **12**, respectivamente. Os compostos **13** e **14** são isotopômeros marcados com ^{18}O. Ignorando a marcação isotópica, ambos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

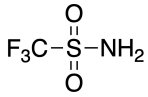


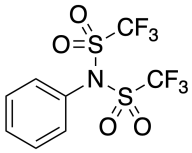


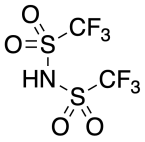


A.2 **Escolha** a estrutura apropriada para **A**. 2pt

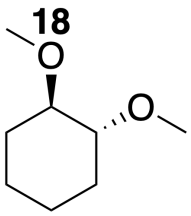
I 

II 

III 

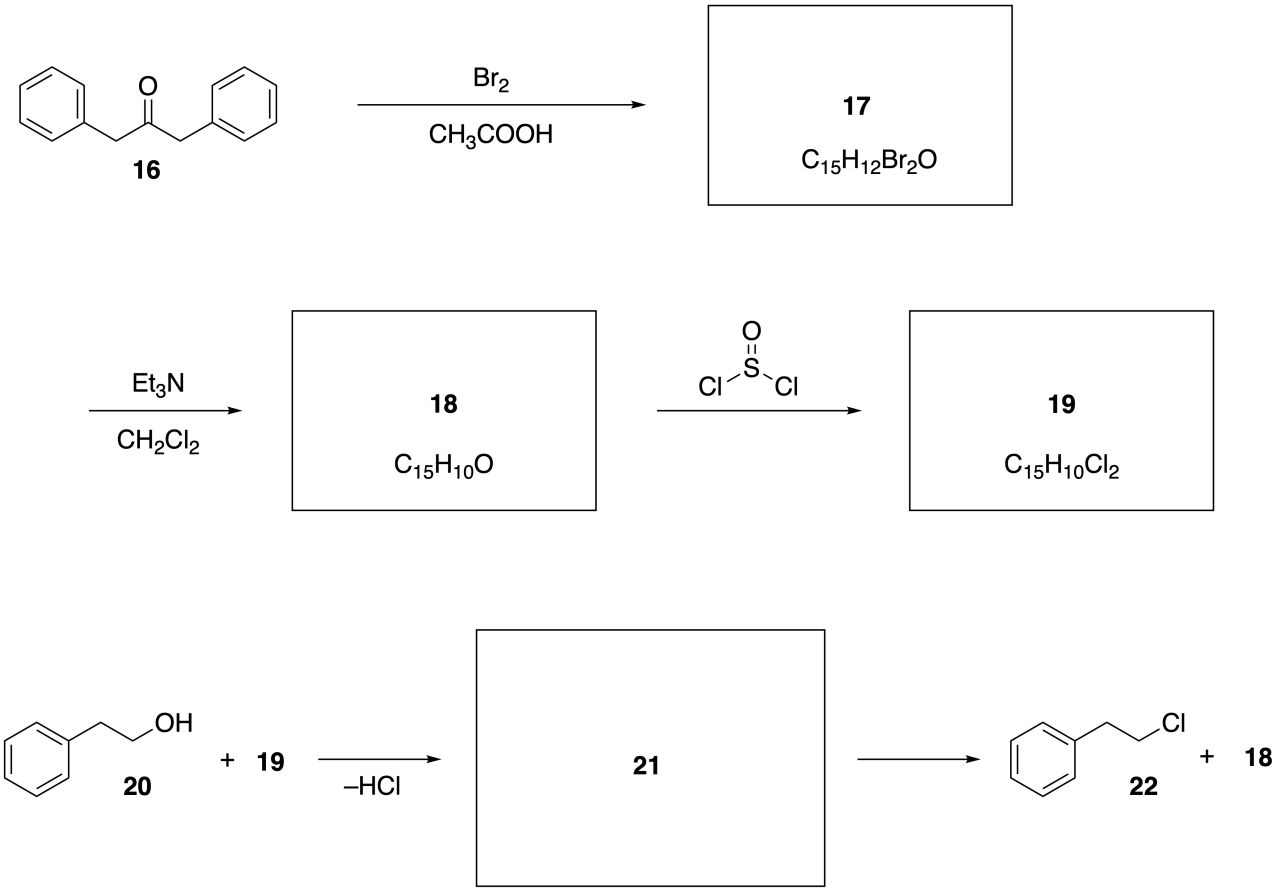
IV 

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**.



^{1}H 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

Jogando com aromaticidade não-benzenóide

Parte A

A.1 (5 pt)

2 (2 pt)	**6** (3 pt)

A.2 (2 pt)

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)

Parte B

B.1 (10 pt)

17 (2 pt)	**18** (2 pt)
19 (3 pt)	**21** (3 pt)

BRA-3 C-8 C
Cassia Caroline da Ponte

IChO
Problem 8
Cover sheet

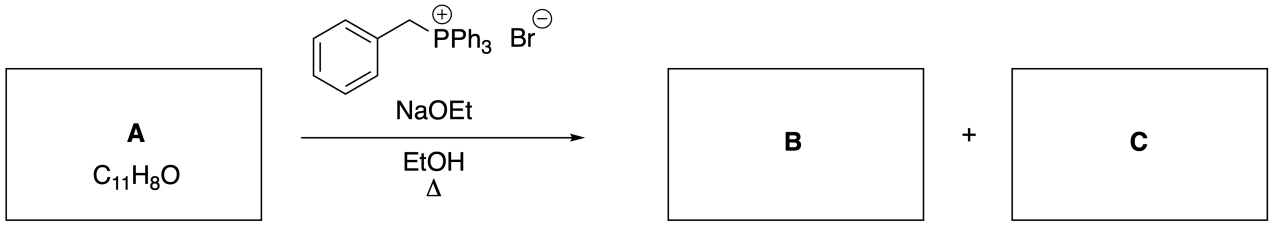
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

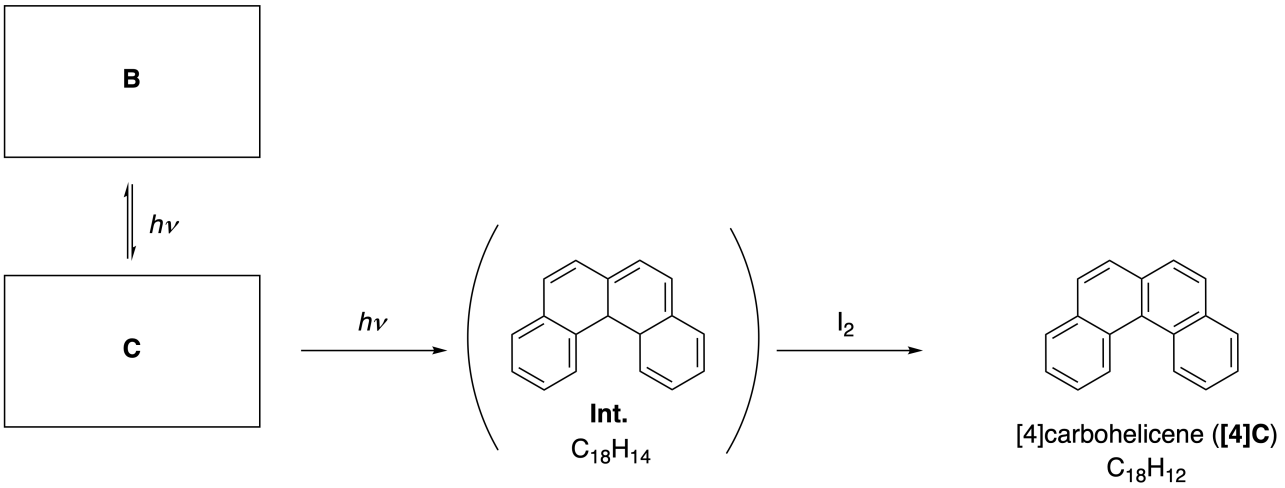
Moléculas Orgânicas Dinâmicas e suas Quiralidades

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

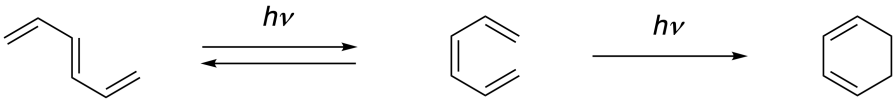
Parte A

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]Carbohelíceno (**[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.

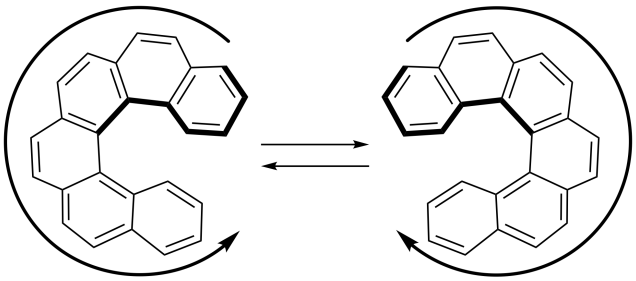


Nota: Para toda a Questão 8, por favor desenhe ligações simples e duplas alternadas em suas respostas para os problemas, como mostrado nos exemplos de carboheliceno. Não use círculos para sistemas π conjugados.

A.1	**Desenhe** as estruturas de **A**–**C**. Estereoisômeros devem ser distinguidos.	9pt

A.2	A tentativa de sintetizar [5]carboheliceno a partir do mesmo sal de fosfônio e um composto de partida apropriado, resultou na formação de somente uma quantidade traço de [5]carboheliceno, e ao contrário favoreceu a formação do produto **D** cujo peso molecular foi 2 Da menor do que aquele do [5]carboheliceno. Os deslocamentos químicos de RMN ^{1}H de D são listados abaixo. **Desenhe** a estrutura de **D**. **[D** (δ, ppm em CS_2, temperatura ambienter.t.), 8,85 (2H), 8,23 (2H), 8,07 (2H), 8,01 (2H), 7,97 (2H), 7,91 (2H)**]**	3pt

[5]- e maiores [n]carbohelicenos tem quiralidade helicoidal e a interconversão entre os enantiômeros destes helicenos é significativamente lenta à temperatura ambiente. A quiralidade de [n]carbohelicenos é definida como (*M*) ou (*P*) como mostrado abaixo.



(*M*) (*P*)

[n]Carbohelicenos com n maior do que 4 podem ser enantiomericamente separados por uma coluna cromatográfica quiral, que foi desenvolvida pelo Prof. Yoshio Okamoto.

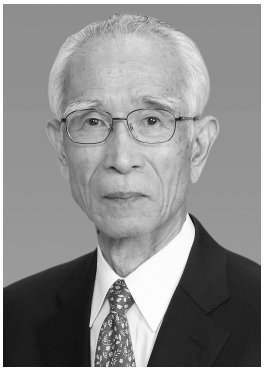
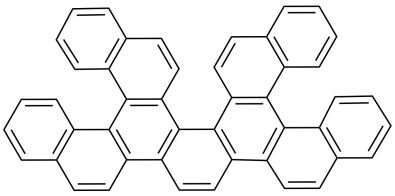


Foto cortesia: Fundação ”Japan Prize”

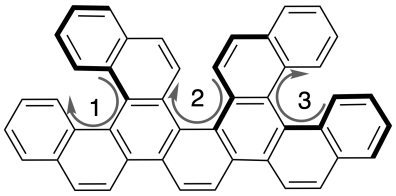
Q8-3

Brazilian Portuguese (Brazil)

Helicenos múltiplos são moléculas que contém 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.

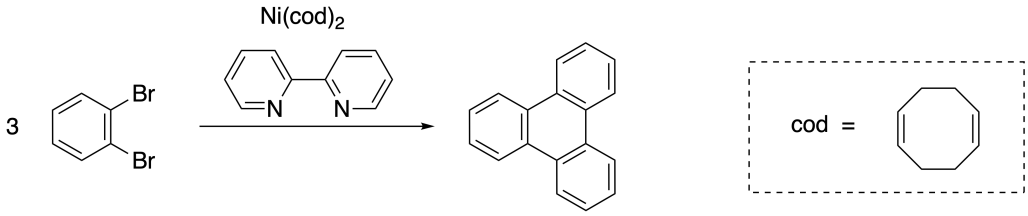


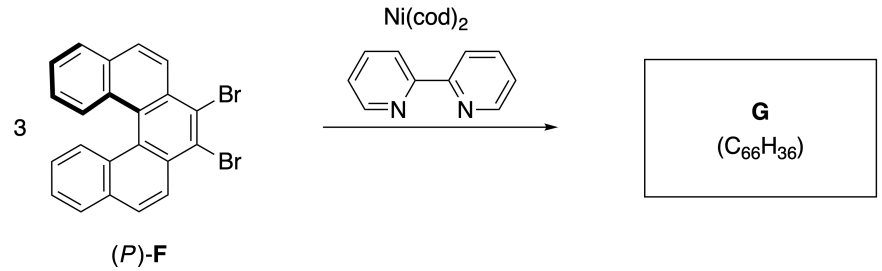
E



(1, 2, 3) = (*P*, *P*, *P*)

A.3 A trimerização mediada por níquel de 1,2-dibromobenzeno gera trifenileno. 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*). 7pt



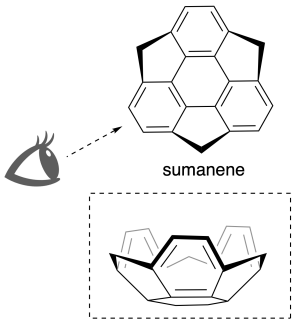


(*P*)-**F**

Parte B

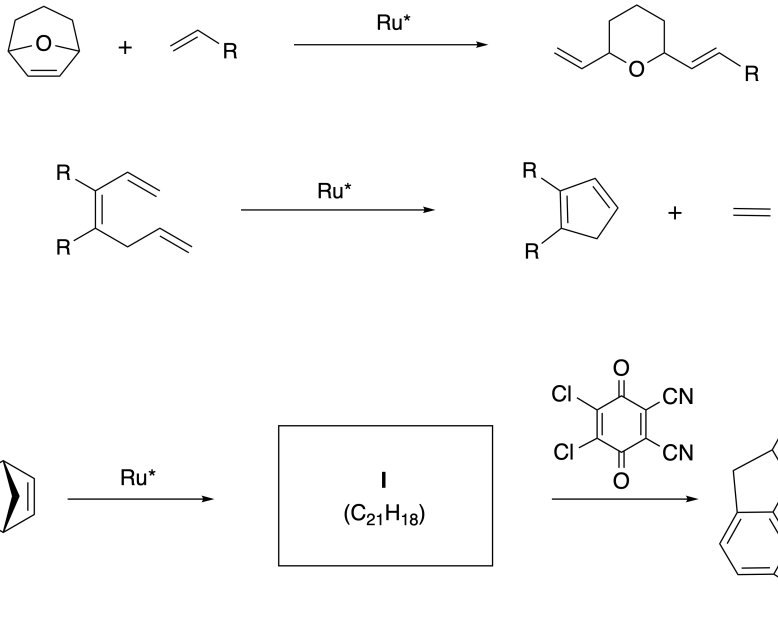
O sumaneno é um hidrocarboneto em formato de tigela (bowl) que foi primeiro reportado no Japão em 2003. O nome ”sumaneno” deriva de uma palavra Sânscrito-Hindi ”suman” que significa girassol.

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





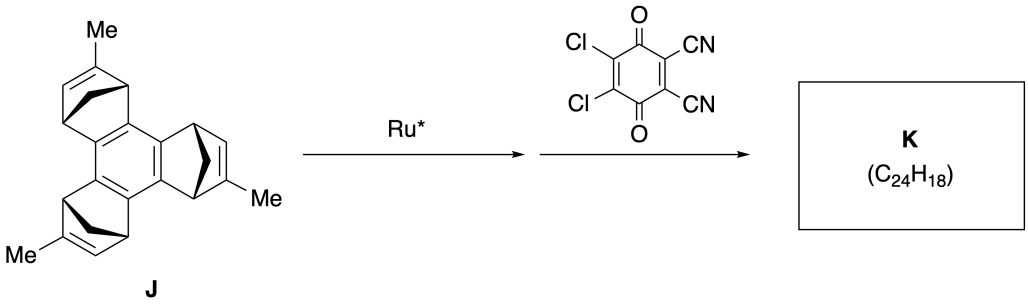
Reações representativas da metátese catalisada por um catalisador de rutênio (Ru*) são mostradas abaixo.



Q8-5

Brazilian Portuguese (Brazil)

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



J

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

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)

A.3 (7 pt)

Parte B

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

BRA-3 C-9 C
Cassia Caroline da Ponte

IChO
Problem 9
Cover sheet

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

Q9-1

Brazilian Portuguese (Brazil)

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						

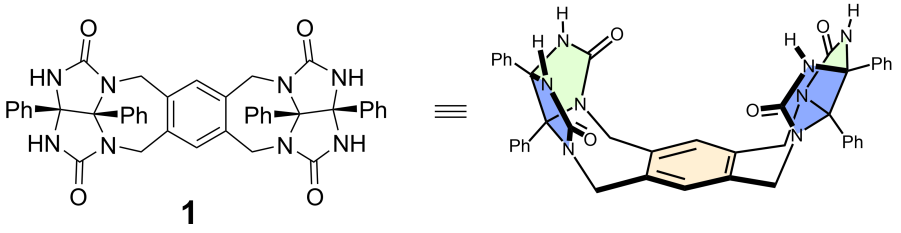
Jovens, não façam isso, mas se descosturarem uma bola de tênis vocês poderiam desmontá-la em dois pedaços em forma de U.



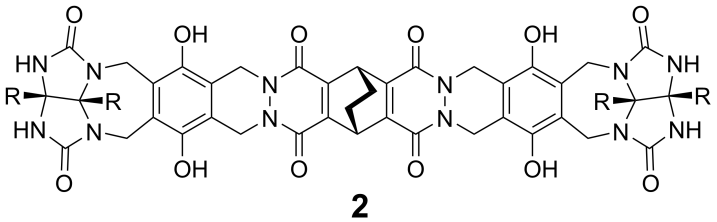
Tendo por base esta ideia, sintetizaram-se os compostos **1** e **2** como moléculas em forma de U de diferentes tamanhos. O composto **3** foi preparado para comparação com **1** e o potencial de encapsulação destes compostos foi investigado.

Q9-2

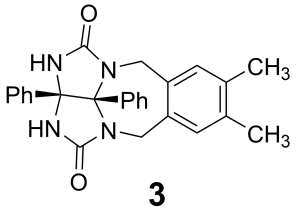
Brazilian Portuguese (Brazil)



1

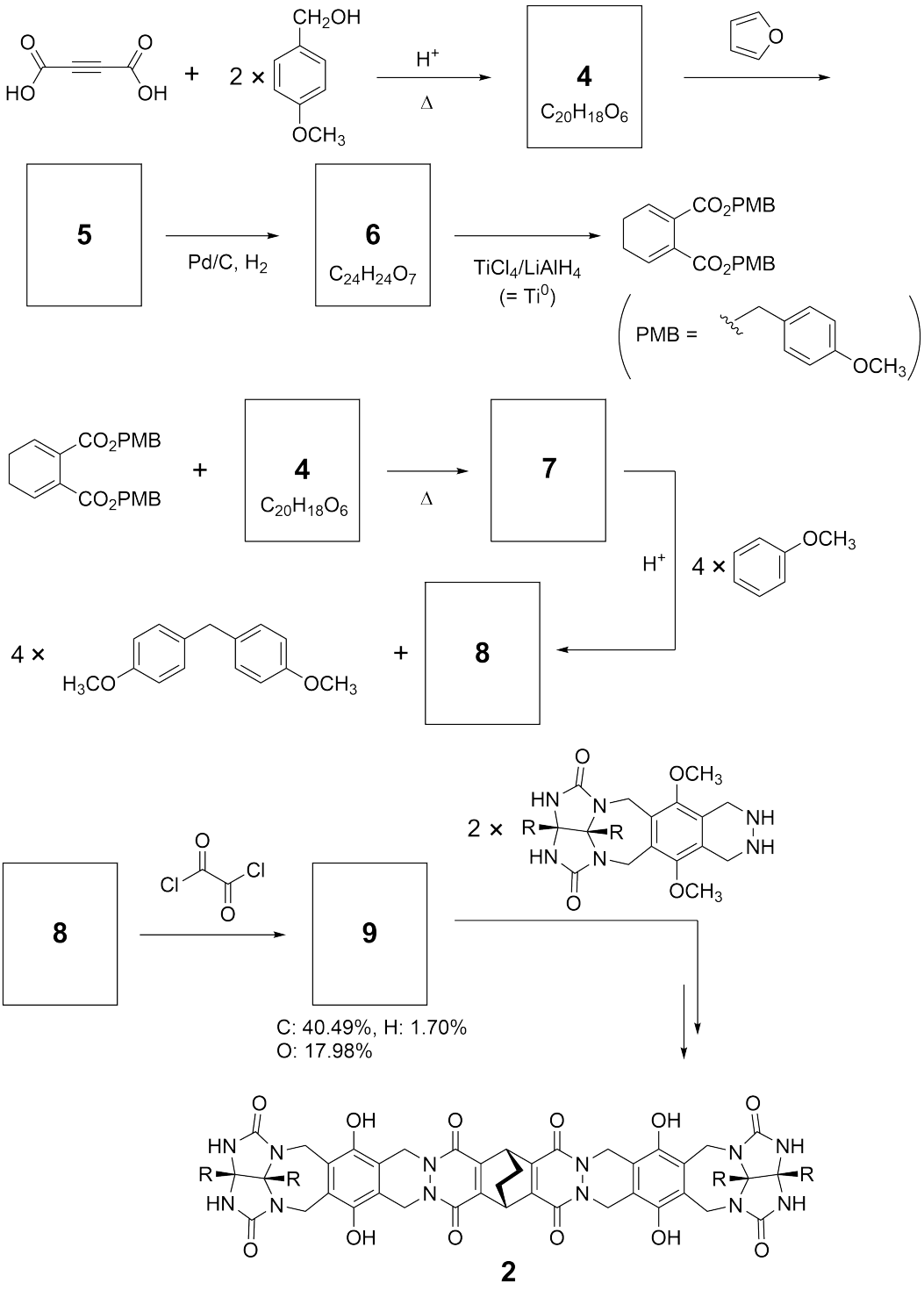


2



3

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 "PMB" como grupo substituinte em vez de desenhar a estrutura do grupo *p*-metoxibenzil mostrado no esquema acima. 13pt

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

Nos espectros de RMN de ^{1}H de uma solução de $\mathbf{1}_2$ 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 ($\mathbf{1}_2$).	2pt

A cápsula dimérica de **1** ($\mathbf{1}_2$) 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:

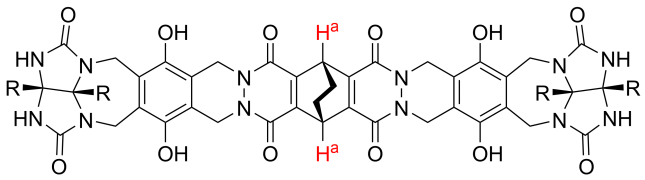
$$Z + \mathbf{1}_2 \rightarrow Z@\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

A constante de equilíbrio da encapsulação de Z em $\mathbf{1}_2$ é dada pela seguinte fórmula:

$$K_a = \frac{[Z@\mathbf{1}_2]}{[Z][\mathbf{1}_2]} \tag{2}$$

A encapsulação de uma molécula numa cápsula pode ser monitorada por espectroscopia de RMN. Por exemplo, $\mathbf{1}_2$ 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 ($\mathbf{2}_2$), rígida e maior. Mediu-se o espectro de RMN de ^1H de $\mathbf{2}_2$ 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.



2

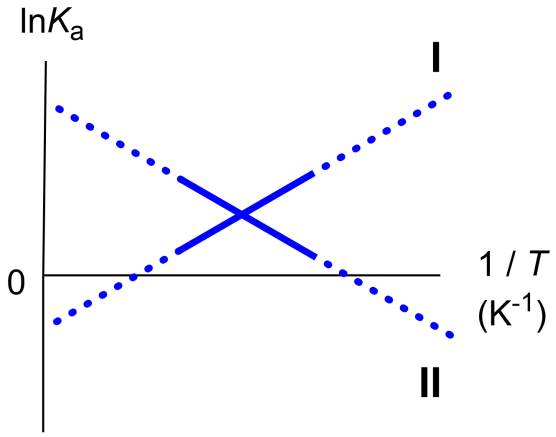
Solvente	δ (ppm) de H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

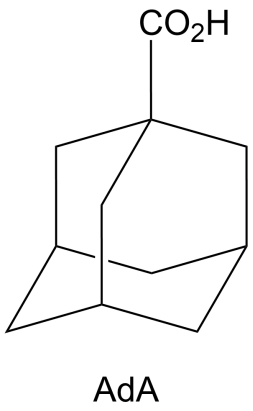
A.4 **<u>Determine</u>** o número de moléculas de C_6D_6 e C_6D_5F encapsuladas em $\mathbf{2}_2$ para cada sinal H^a na tabela. 3pt

As medidas de RMN de ^{1}H 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. [solvent@$\mathbf{2}_2$] denota uma espécie contendo uma ou mais moléculas de solvente encapsulado.

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

Do mesmo modo, determinaram-se por RMN de ^{1}H 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 Ka 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

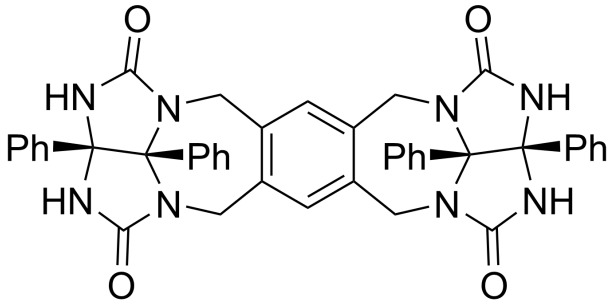
	A	B
(1)	positivo	negativo
(2)	positivo	negativo
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ e CH_4	$\mathbf{2}_2$ e AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ e CH_4	$\mathbf{2}_2$ e AdA

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_6D_6	número de C_6D_5F
4.60 ppm		
4.71 ppm		
4.82 ppm		

A.5 (3 pt)

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

(4) : (5) :