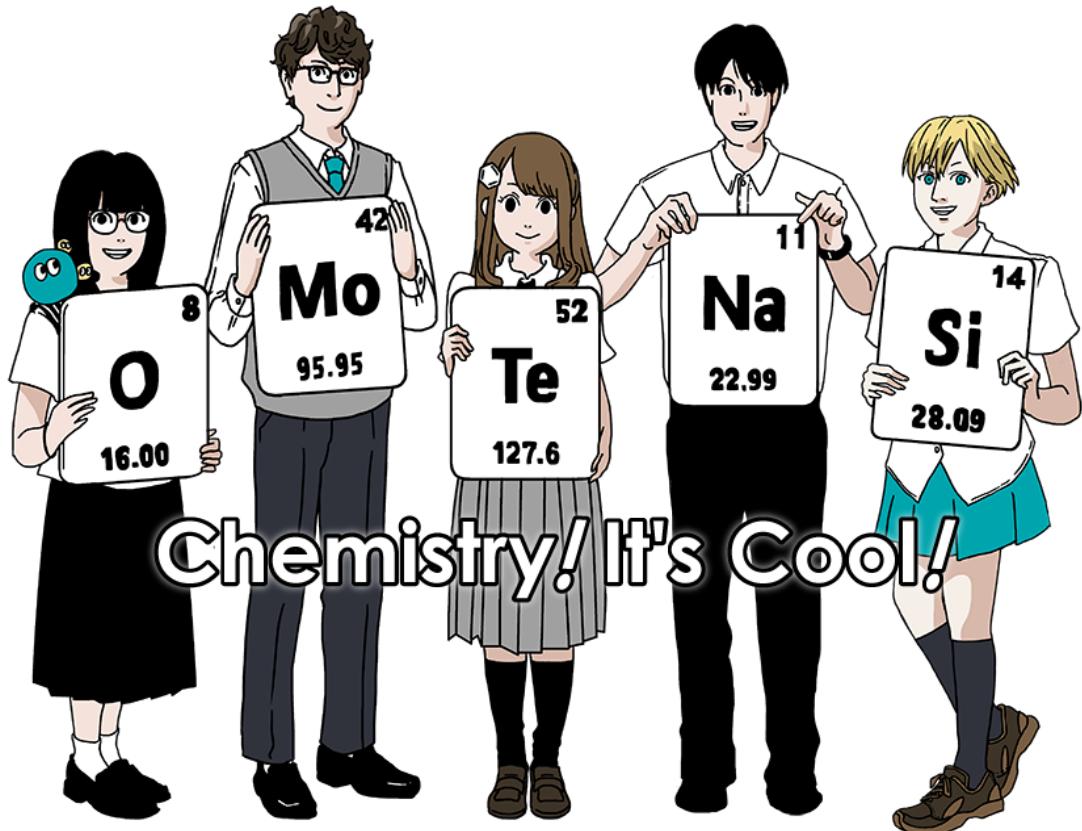


PRT-1 C-0 C-1

PRT-1 C-0 C
Beatriz Figueiredo

IChO
General instructions
Cover sheet

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





Instruções Gerais

- Só lhe é permitido usar caneta para escrever a resposta.
- A sua calculadora tem de ser não-programável.
- Este exame tem **9 problemas**.
- Pode resolver os problemas na ordem que desejar.
- Terá **5 horas** para resolver os problemas.
- Poderá começar a trabalharunicamente depois de lhe ser dado o comando **COMECEM**.
- Todos os resultados têm de ser escritos a caneta nas respectivas caixas de respostas na folha de respostas. Use o verso das folhas do exame se precisar de rascunhar. Lembre-se que respostas escritas fora das caixas reservadas para o efeito não serão cotadas.
- Escreva os cálculos relevantes nas caixas apropriadas quando necessário. A cotação total só é atingida quando as deduções são demonstradas.
- O vigilante irá avisar os alunos **30 minutos antes do fim** da prova assinalada pelo comando PAREM.
- **Terá de parar de escrever** assim que for dado o comando **PAREM**. Incumprimento desta regra resultará na anulação do seu exame.
- A versão oficial em inglês pode ser pedida para consulta apenas para clarificação.
- Não lhe é permitido sair do local de trabalho sem permissão. Se precisar de assistência (calculadora avariada, ida à casa de banho, etc.), levante a mão e espere que o vigilante o assista.

BOA SORTE!

Problemas e Cotação

	Problema	Pontuação Total	Percentagem
1	Hidrogénio à superfície de um metal	24	11
2	Uma cápsula do tempo isotópica	35	11
3	Lei de Lambert-Beer?	22	8
4	A química redox do zinco	32	11
5	O silício misterioso	60	12
6	A Química de Estado-Sólido dos Metais de Transição	45	13
7	Aromaticidade não-benzenóide	36	13
8	Moléculas orgânicas dinâmicas e a sua quiralidade	26	11
9	As vantagens e desvantagens de uma cápsula	23	10
Total			100

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 electrão	$m_e = 9.10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Constante eléctrica (permitividade do 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 dos gases ideais	$R = N_A \times k_B = 8.31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Unidade de massa atómica	$u = 1 \text{ Da} = 1.66053907 \times 10^{-27} \text{ kg}$
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	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
Picómetro	$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
Electrão-Volt	$1 \text{ eV} = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$
parte-por-milhão	$1 \text{ ppm} = 10^{-6}$
parte-por-bilião	$1 \text{ ppb} = 10^{-9}$
parte-por-trilião	$1 \text{ ppt} = 10^{-12}$
pi	$\pi = 3.141592653589793$
Base do logaritmo natural (número de Euler)	$e = 2.718281828459045$

Equações

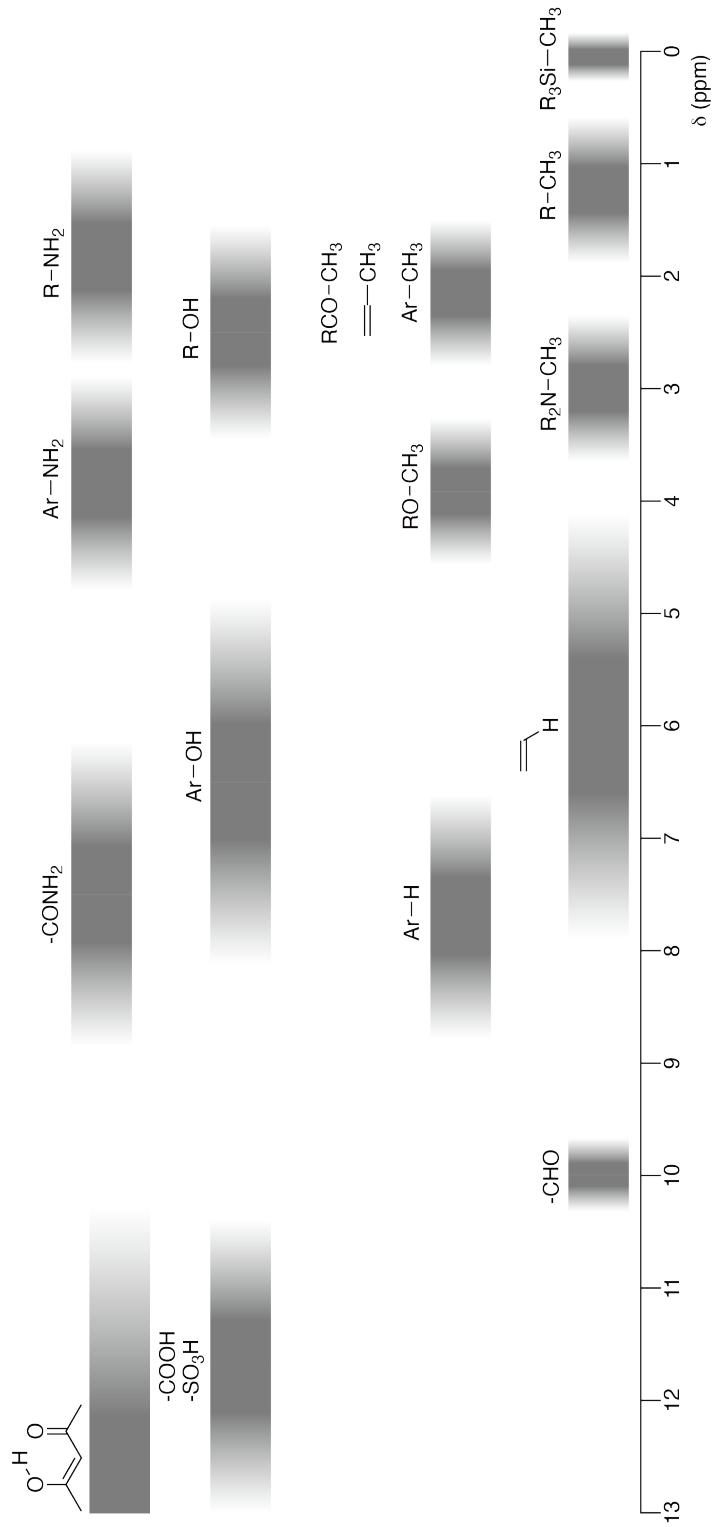
Lei dos gases ideais	$PV = nRT$, ond P é a pressão, V é o volume, n é a quantidade de substância, T é a temperatura absoluta do gás ideal.
Lei de Coulomb	$F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$, onde F é a força electrostática, $k_e (\simeq 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ é a constante de Coulomb, 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 de energia interna, q é o calor fornecido e w é o trabalho efectuado.
Entalpia H	$H = U + PV$
Entropia segundo o princípio de Boltzmann	$S = k_B \ln W$, onde W é o número de micro-estados
A variação de entropia ΔS	$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$, onde q_{rev} é o calor envolvido no 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 electrões e E° é o potencial de eléctrodo padrão.
Quociente reaccional Q	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ Para uma reacção $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$, onde $[A]$ é a concentração de A.

Variação de calor Δq	$\Delta q = n c_m \Delta T$, onde c_m é a capacidade térmica molar independente da temperatura.
Equação de Nernst para uma reacção redox	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$, onde C_{ox} é a concentração de substância oxidada e C_{red} é a concentração de substância reduzida.
Equação de Arrhenius	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, onde k é a constante de velocidade, A é o factor pré-exponencial e E_a é a energia de activação. $\exp(x) = e^x$
Lei de Lambert-Beer	$A = \varepsilon lc$, onde A é absorvância, ε é o coeficiente de extinção molar, l é o percurso óptico e c é a concentração da substância.
Equação de Henderson-Hasselbalch	Para o 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 fotão	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$, onde ν é a frequência e λ é o comprimento de onda.
A soma de uma série geométrica	Quando $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Aproximação de uma expressão que pode ser usada para resolver problemas	When $x \ll 1$, $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$

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	3 Li Lithium 6.968	4 Be Beryllium 9.012	11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306	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	2 He Helium 4.003													
Key: 113 Nh Nihonium [278]																																			
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Zr Zirconium 88.906	40 Nd Neodymium 91.224	41 Tc Technetium [99]	42 M Molybdenum 95.95	43 Ru Ruthenium 101.07	44 Pd Rhodium 102.906	45 Rh Rhodium 106.42	46 Ag Silver 107.888	47 Cd Cadmium 112.414	48 In Indium 114.818	49 Sn Tin 118.710	50 Tl Antimony 121.760	51 Bi Bismuth 127.60	52 Te Tellurium 126.904	53 I Iodine 131.293	54 Xe Xenon 131.293	55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Ta Tantalum 178.49	73 Hf Hafnium 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 Db Dubnium [267]	105 Sg Seaborgium [268]	106 Bh Bohrium [271]	107 Ds Darmstadium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Rg Roentgenium [280]	111 Cn Copernicium [285]	112 Nh Nihonium [278]	113 Fm Flerovium [289]	114 Lv Livermorium [293]	115 Ts Tennessine [293]	116 Og Oganesson [294]	57-71 La-Lu Lanthanoids	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	90 Pa Protactinium 232.038	91 Th Thorium 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 E Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]																					

Desvios químicos em RMN de ^1H





PRT-1 C-0 G-8

G0-8
Portuguese (PRT) (Portugal)

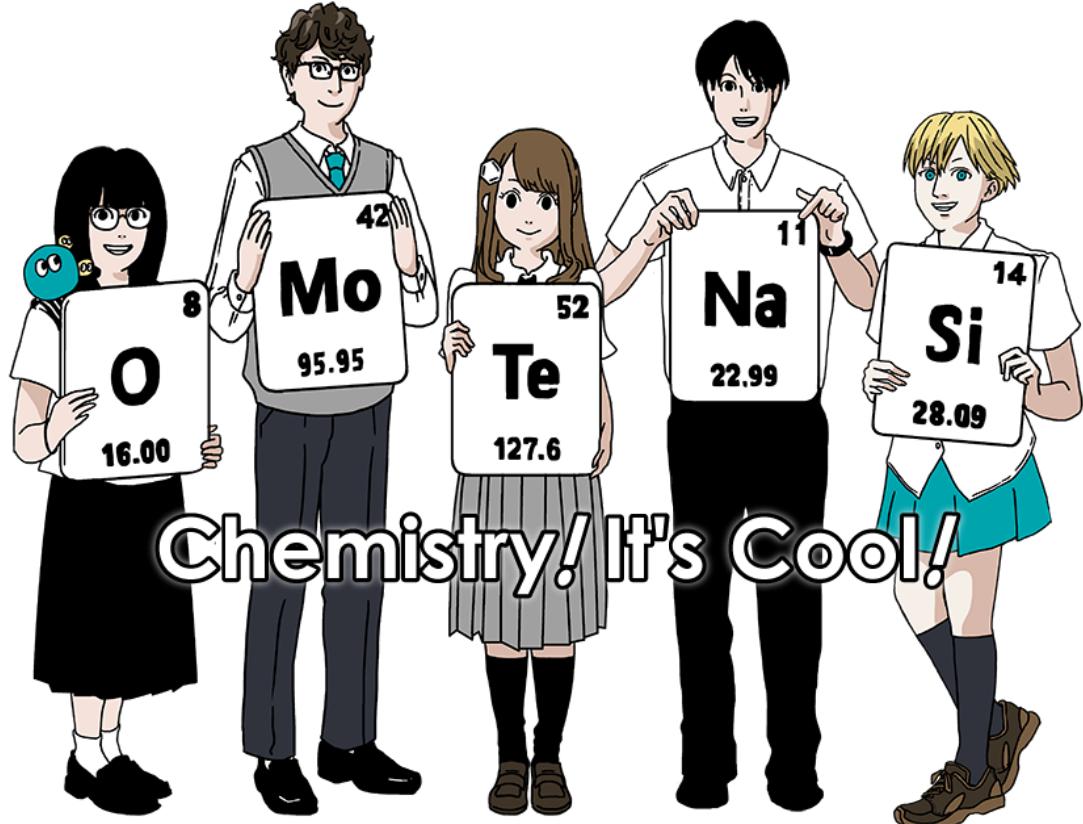
$\Delta\delta$ por substituinte de grupo alquilo: *cerca de* +0.4 ppm

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO 2021 Japan

25th July - 2nd August, 2021

<https://www.icho2021.org>





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	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
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

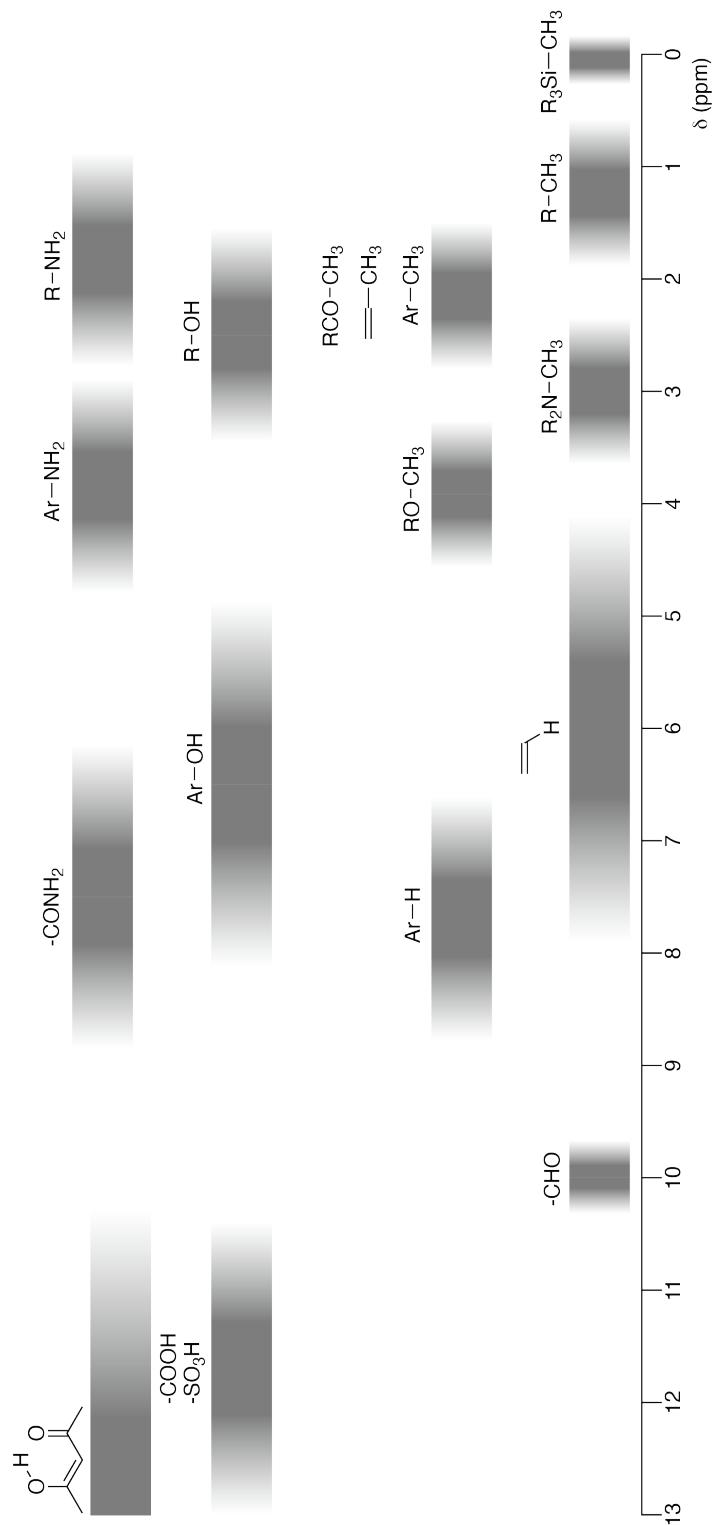
The ideal gas law	$PV = nRT$, where P is the pressure, V is the volume, n is the amount of substance, T is the absolute temperature of ideal gas.
Coulomb's law	$F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$, where F is the electrostatic force, $k_e (\simeq 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ is Coulomb's constant, 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	3 Li Lithium 6.968	4 Be Beryllium 9.012															
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306																
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 83.738
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 Tc Technetium [99]	43 Mo Molybdenum 95.95	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Pd Rhodium 102.906	46 Ag Silver 106.42	47 Cd Cadmium 107.888	48 In Indium 112.414	49 Tl Thallium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Te Antimony 121.760	52 I Iodine 127.60	53 Xe Xenon 131.293	
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Ta Tantalum 178.49	73 Hf Hafnium 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 Db Dubnium [267]	105 Sg Seaborgium [268]	106 Bh Bohrium [271]	107 Ds Darmstadtium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Rg Roentgenium [280]	111 Cn Copernicium [285]	112 Nh Nhonium [278]	113 Fl Flerovium [289]	114 Lv Livermorium [289]	115 Ts Tennessine [293]	116 Og Oganesson [294]		
57-71 La-Lu Lanthanoids	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	90 Pa Protactinium 232.038	91 Th Thorium 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 E Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]			

¹H NMR Chemical Shifts



Δδ for one alkyl group-substitution: ca. +0.4 ppm

PRT-1 C-1 C-1

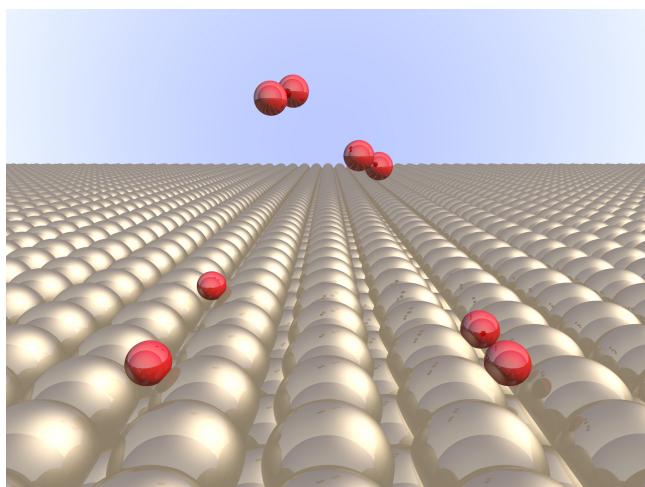
PRT-1 C-1 C
Beatriz Figueiredo

**IChO
Problem 1
Cover sheet**

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

Hidrogénio à Superfície de um Metal

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



Espera-se que o hidrogénio venha a ser um combustível que não dependa de combustíveis fósseis. Neste problema iremos considerar o processo de armazenamento de hidrogénio num metal; um tema fulcral nas tecnologias de transporte e armazenamento de hidrogénio.

Parte A

Como o hidrogénio é absorvido pela superfície de um metal, consideremos primeiro o processo de adsorção na superfície do mesmo, $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$. Os estados gasosos e adsorvidos são representados respetivamente por (g) e (ad). As moléculas de di-hidrogénio (H_2) que contactam com a superfície do metal (M) dissociam-se e são adsorvidas na forma de átomos de H (Figura 1). Com esta abordagem, a energia potencial do H_2 é representada por duas variáveis: a distância interatómica, d , e a altura relativamente à superfície metálica, z . É assumido que o eixo ao longo dos átomos de H é paralelo à superfície e que o centro de massa coincide sempre com a linha vertical pontilhada na Figura 1. A Figura 2 mostra o gráfico de linhas de contorno (isograma) da energia potencial para a dissociação à superfície do metal. Os valores numéricos representam a energia potencial em kJ por mole de H_2 . O intervalo entre linhas contínuas é de 20 kJ mol^{-1} , entre linhas tracejadas é de 100 kJ mol^{-1} , e o intervalo entre linhas tracejadas e contínuas é de 80 kJ mol^{-1} . A energia vibracional de ponto zero é ignorada.

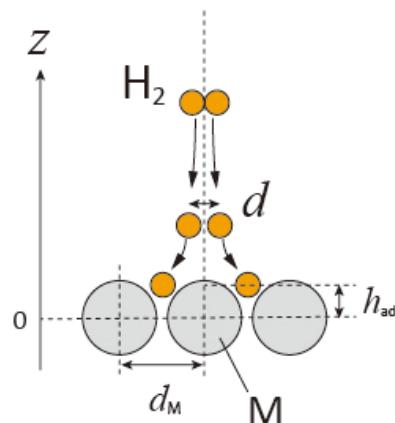


Figura 1. Definição de variáveis. Desenho não está à escala.

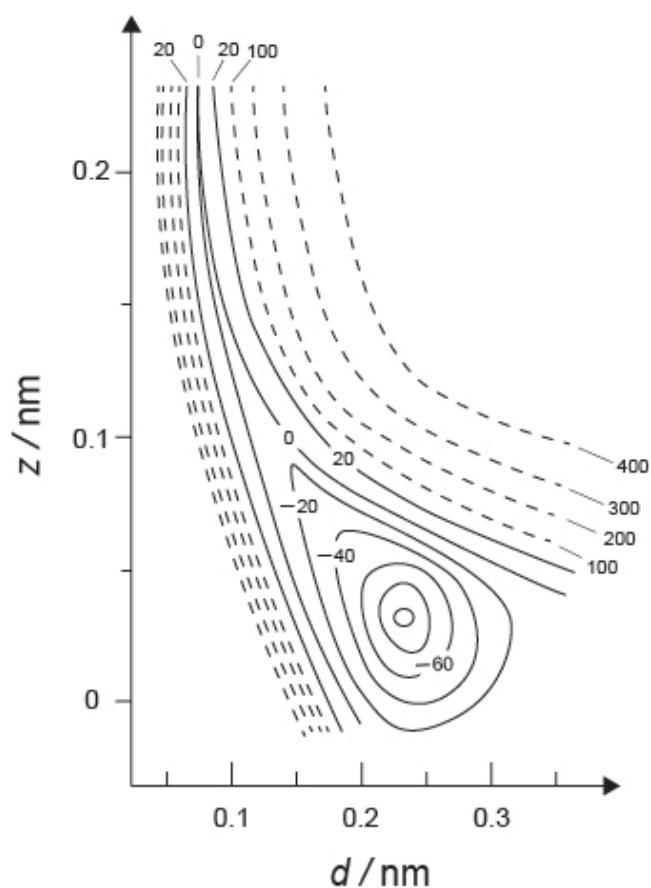


Figura 2. Isograma da energia potencial para a dissociação do H_2 à superfície do metal.

PRT-1 C-1 Q-3

A.1 Para cada uma das seguintes alíneas (i)-(iii), **escolha** o valor mais próximo de 6pt entre as opções A-G.

- (i) A distância interatómica para uma molécula de H_2 gasoso.
- (ii) A distância interatómica entre os átomos do metal (d_M na Figura 1).
- (iii) A distância entre a superfície e os átomos de H nela adsorvidos (h_{ad} na Figura 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 Para cada uma das seguintes alíneas (i)-(iii), **escolha** o valor mais próximo de 4pt entre as opções A-H.

- (i) A energia necessária à dissociação do H_2 gasoso a H gasoso [$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$].
- (ii) A energia libertada durante a adsorção de 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 hidrogénio adsorvidos são então absorvidos para o corpo do metal ou recombina e são desadsorvidos voltando à fase gasosa, como mostram as reações (1a) e (1b). H(ab) representa um átomo de hidrogénio absorvido no corpo do metal.



As velocidades de reação, por local de superfície, para a adsorção, desadsorção e absorção são $r_1[\text{s}^{-1}]$, $r_2[\text{s}^{-1}]$ e $r_3[\text{s}^{-1}]$, respectivamente. Este parâmetros são expressos da seguinte forma:

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

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

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

onde $k_1 [\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$, $k_2 [\text{s}^{-1}]$ e $k_3 [\text{s}^{-1}]$ são as constantes reacionais e P_{H_2} é a pressão de H_2 . De entre os sítios disponíveis à superfície, θ ($0 \leq \theta \leq 1$) é a fração deles ocupada por átomos de H. Assume-se que a adsorção e desadsorção são muito mais rápidas que a absorção ($r_1, r_2 \gg r_3$) e que θ se mantém constante.

B.1 r_3 define-se pela seguinte expressão: 5pt

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

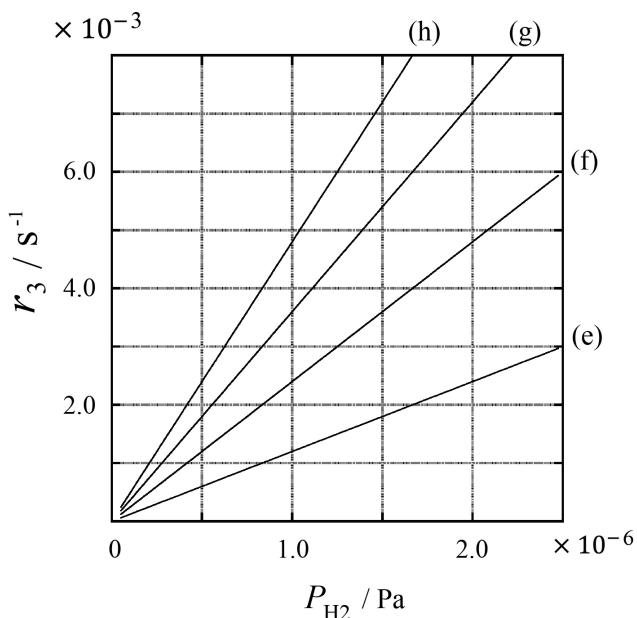
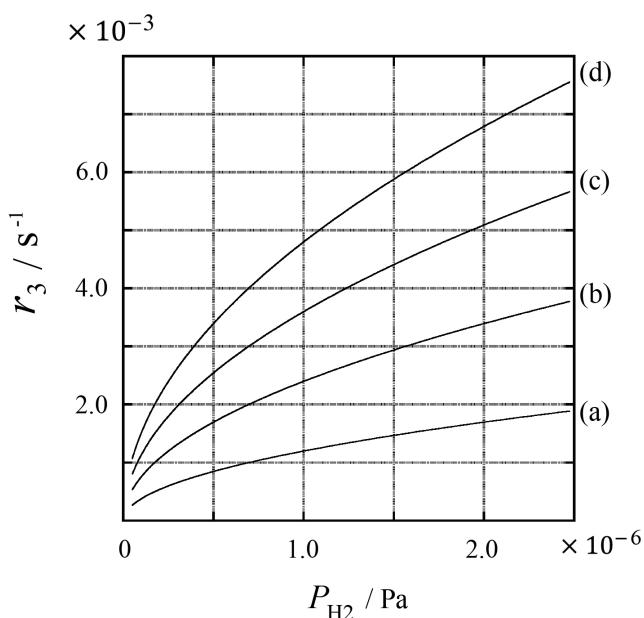
Exprima C usando k_1 e k_2 .

Uma amostra de metal com uma área de superfície de $S = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ foi colocada num recipiente ($1\text{L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$) contendo H_2 ($P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$). A densidade de locais para adsorção de átomos de hidrogénio é de $N = 1.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$. A temperatura da superfície foi mantida a $T = 400 \text{ K}$. Enquanto a reacção (1) procedeu, P_{H_2} diminuiu a uma velocidade constante de $v = 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$. Assuma que H_2 é um gás ideal e que o volume da amostra de metal é desprezável.

B.2 **Calcule** o número de moles de átomos de H adsorvidos por unidade de área de superfície por unidade de tempo, A [$\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$]. 3pt

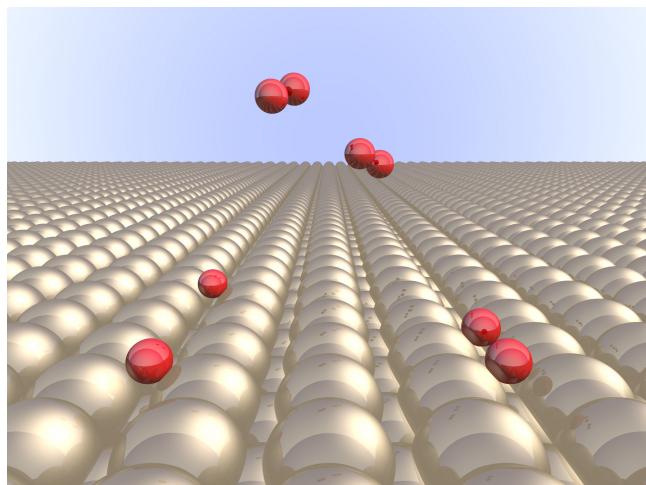
B.3 A $T = 400 \text{ K}$, C é igual a $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$. **Calcule** o valor de k_3 a 400 K. Se não obteve resposta ao ponto **B.2**, use $A = 3.6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. 3pt

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 em função de P_{H_2} a esta temperatura, **escolha** o gráfico correcto de entre as opções (a)–(h). 3pt



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

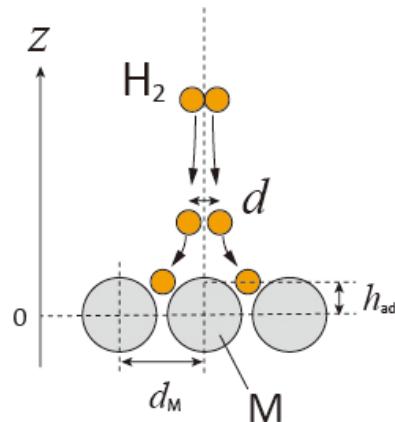


Fig.1 Definition of variables. Drawing is not in scale.

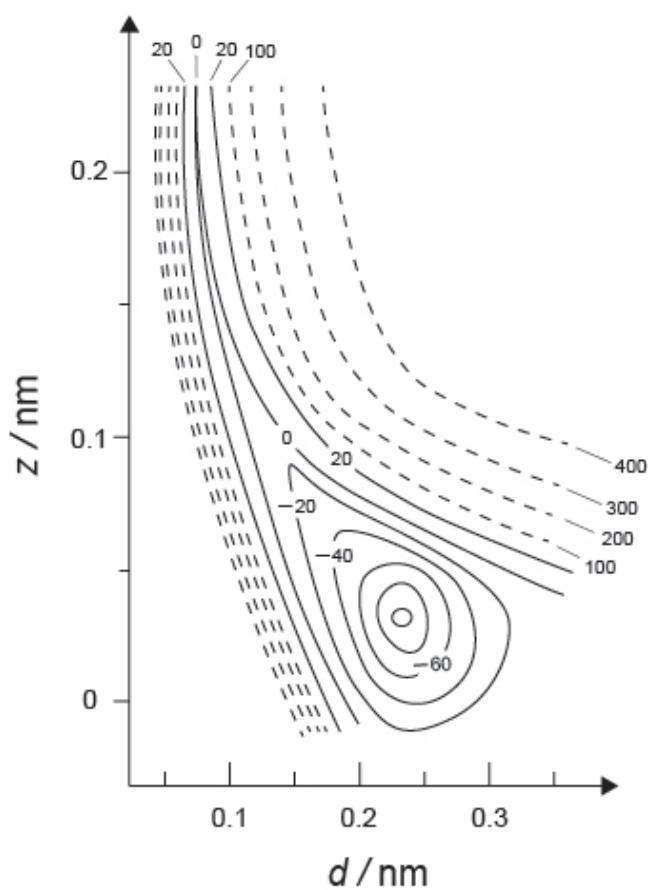


Fig.2

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 H₂ 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

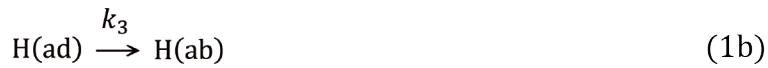
A.2 For each of the following items (i)–(ii), **select** the closest value from A–H. 4pt

- (i) the energy required for the dissociation of gaseous H₂ to gaseous H [H₂(g) → 2H(g)]
(ii) the energy released during the adsorption of a gaseous H₂ [H₂(g) → 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

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

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

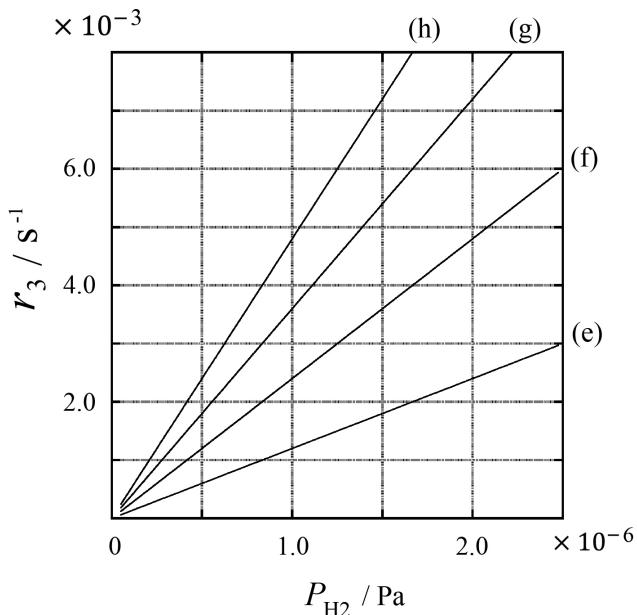
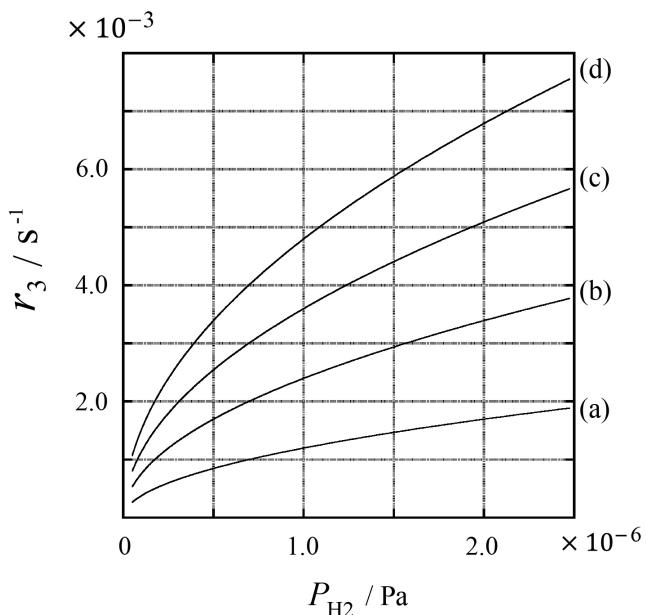
Express C using k_1 and k_2 .

A metal sample with a surface area of $S = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ was placed in a container ($1\text{L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$) 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





PRT-1 C-1 A-1

A1-1
Portuguese (PRT) (Portugal)

Hidrogénio à superfície de um metal

Parte A

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)



PRT-1 C-1 A-2

A1-2
Portuguese (PRT) (Portugal)

Parte B

B.1 (5 pt)

$$C = \underline{\hspace{5cm}}$$

B.2 (3 pt)

$$A = \underline{\hspace{5cm}} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$$



PRT-1 C-1 A-3

A1-3
Portuguese (PRT) (Portugal)

B.3 (3 pt)

$$k_3 = \underline{\hspace{2cm}} \text{s}^{-1}$$

B.4 (3 pt)

PRT-1 C-2 C-1

PRT-1 C-2 C
Beatriz Figueiredo

**IChO
Problem 2
Cover sheet**

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

Cápsula do tempo isotópica

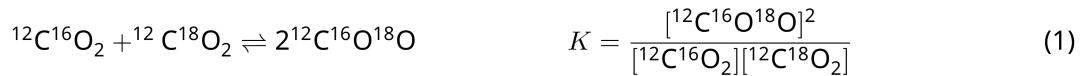
11 % do total da prova					
Questão	A.1	A.2	A.3	A.4	Total
Pontos	8	8	10	9	35
Pontuação					



Moléculas que diferem apenas na sua composição isotópica, como CH_4 e CH_3D , são chamados de isotopólogos. Normalmente, considera-se que isotopólogos possuem as mesmas propriedades químicas. Contudo, existem algumas diferenças.

Assuma que todas as substâncias mostradas nesta questão estão na fase gasosa.

Consideremos o seguinte equilíbrio:



A entropia, S , aumenta com o aumento do número de microestados possíveis num sistema, W :

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

$W = 1$ para $\text{^{12}C}^{16}\text{O}_2$ e $\text{^{12}C}^{18}\text{O}_2$. Por outro lado, $W = 2$ para a molécula de $\text{^{12}C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ pois os seus átomos de oxigénio são diferenciáveis. Como o lado direito do equilíbrio apresentado na equação 1 tem duas moléculas de $\text{^{12}C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $W = 2^2 = 4$.

- A.1** A variação de entalpia ΔH na equação 3 é positiva independentemente da temperatura. 8pt



Calcule as constantes de equilíbrio, K , para a equação 3 a temperaturas muito baixas (pense no limite $T \rightarrow 0$) e muito altas (pense no limite $T \rightarrow +\infty$). Assuma que a reação se mantém inalterada a essas temperaturas e que ΔH converge para um valor constante a altas temperaturas.

A ΔH do seguinte processo pode ser explicada pelas vibrações moleculares:

$$2\text{HD} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{D}_2 \qquad K = \frac{[\text{H}_2][\text{D}_2]}{[\text{HD}]^2} \quad (4)$$

A $T = 0$ K, para uma molécula diatómica cuja frequência vibracional é ν [s^{-1}], a energia vibracional é expressa da seguinte forma:

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

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

Onde k é a constante de força e μ é a massa reduzida, que é expressa em termos das massas dos dois átomos da molécula diatómica, m_1 e m_2 , da seguinte forma:

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

- A.2** A frequência vibracional do H_2 possui o número de onda $4161,0 \text{ cm}^{-1}$. **Calcule** ΔH da reação da equação seguinte a $T = 0$ K em J mol^{-1} . 8pt



Assuma que :

- só a energia vibracional contribui para ΔH .
- os valores de k para H_2 , HD e D_2 são idênticos.
- A massa de H é 1 Da e a massa de D é 2 Da.

A razão molar de H_2 , HD e D_2 num sistema em equilíbrio depende da temperatura. Assim, Δ_{D_2} é definido como a variação da razão molar de D_2 .

$$\Delta_{D_2} = \frac{R_{D_2}}{R_{D_2}^*} - 1 \quad (9)$$

R_{D_2} refere-se ao rácio $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ na amostra e $R_{D_2}^*$ ao rácio $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ a $T \rightarrow +\infty$. Note-se que a distribuição de isótopos se torna aleatória a $T \rightarrow +\infty$.

A.3 **Calcule** Δ_{D_2} com D à abundância natural, quando a troca isotópica está no equilíbrio e à temperatura onde K na equação 4 é 0.300. Assuma que D e H naturalmente abundantes possuem os rácios 1.5576×10^{-4} e $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$, respetivamente. 10pt

Em geral, a razão molar do isotopólogo duplamente substituído (que contém dois átomos de isótopos pesados numa molécula) aumenta com a diminuição da temperatura. Consideremos a razão molar de moléculas de CO_2 com pesos moleculares de 44 e 47, descritas de seguida como $\text{CO}_2[44]$ e $\text{CO}_2[47]$. A quantidade Δ_{47} é definida da seguinte forma:

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

R_{47} refere-se ao rácio $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ na amostra e R_{47}^* a $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ quando $T \rightarrow +\infty$. As abundâncias naturais dos isótopos de carbono e oxigénio são mostradas abaixo; ignore a existência de 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 da temperatura de Δ_{47} é determinada pela seguinte expressão (onde T é dado como a temperatura absoluta em unidades de K):

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

- A.4** O R_{47} de plâncton fóssil obtido do leito do Oceano Antártico foi de 4.50865×10^{-5} . **Estime** a temperatura usando este R_{47} . Esta temperatura é interpretada como a temperatura do ar durante a era em que o plâncton viveu. Considere unicamente o isotopólogo mais comum $\text{CO}_2[47]$ para os seus cálculos. 9pt

Isotope Time Capsule

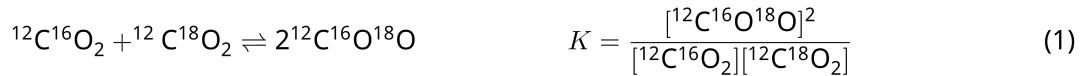
11 % of the total					
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	Total
Points	8	8	10	9	35
Score					



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 :

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

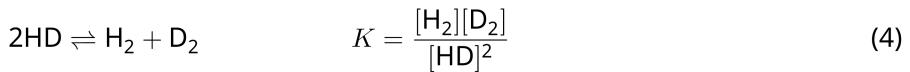
$W = 1$ for $\text{^{12}C}^{16}\text{O}_2$ and $\text{^{12}C}^{18}\text{O}_2$. In contrast, $W = 2$ for a $\text{^{12}C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ molecule because the oxygen atoms are distinguishable in this molecule. As the right-hand side of the equilibrium shown in eq. 1 has two $\text{^{12}C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 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 H₂, HD, and D₂ depends on the temperature in a system in equilibrium. Here, Δ_{D_2} is defined as the change of the molar ratio of D₂.

$$\Delta_{D_2} = \frac{R_{D_2}}{R_{D_2}^*} - 1 \quad (9)$$

Here, R_{D_2} refers to $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ in the sample and $R_{D_2}^*$ to $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ 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 CO_2 molecules with molecular weights of 44 and 47, which are described as $\text{CO}_2[44]$ and $\text{CO}_2[47]$ 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 $\text{CO}_2[47]$ for the calculation.



PRT-1 C-2 A-1

A2-1
Portuguese (PRT) (Portugal)

Cápsula de tempo isotópica

A.1 (8 pt)

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



PRT-1 C-2 A-2

A2-2
Portuguese (PRT) (Portugal)

A.2 (8 pt)

$$\Delta H = \underline{\hspace{2cm}} \text{ J mol}^{-1}$$



PRT-1 C-2 A-3

A2-3
Portuguese (PRT) (Portugal)

A.3 (10 pt)

$$\Delta_{D_2} = \underline{\hspace{1cm}}$$



PRT-1 C-2 A-4

A2-4
Portuguese (PRT) (Portugal)

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

PRT-1 C-3 C-1

PRT-1 C-3 C
Beatriz Figueiredo

**IChO
Problem 3
Cover sheet**

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

Lei de Lambert-Beer?

8 % do total da prova				
Questão	A.1	B.1	B.2	Total
Pontos	10	6	6	22
Pontuação				

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

Parte A

Uma solução aquosa de X foi preparada usando HA e NaA. As concentrações $[A^-]$, $[HA]$ e $[H^+]$ na solução X são 1.00×10^{-2} mol L⁻¹, 1.00×10^{-3} mol L⁻¹ e 1.00×10^{-4} mol L⁻¹, respectivamente. Estas relacionam-se através do seguinte equilíbrio ácido-base:

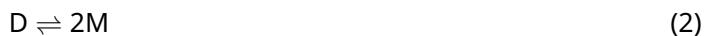
$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+ \quad K = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \quad (1)$$

O percurso ótico é l na Parte A. Ignore a variação de densidade aquando da diluição. Assuma que não ocorre nenhuma reação química para além da mostrada na equação 1.

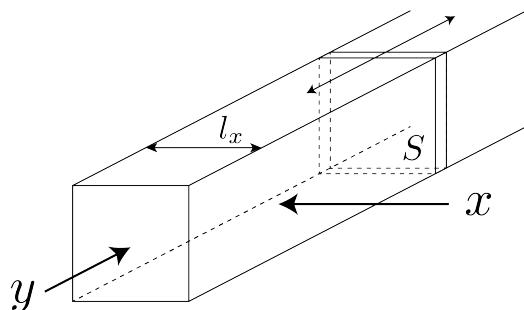
- A.1** A absorbância de X foi A_1 ao comprimento de onda λ_1 . Então, a solução X foi diluída para o dobro do seu volume inicial usando ácido clorídrico com pH = 2.500. Depois da diluição, a absorbância a λ_1 ainda era A_1 . **Determine** o rácio $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, onde ε_{HA} e ε_{A^-} representam os coeficientes de absorção de HA e de A^- , respectivamente, a λ_1 .

Parte B

Consideremos o seguinte equilíbrio na fase gasosa.



Um recipiente cubóide é enchido com um gás puro, D, a uma pressão P . O recipiente possui uma parede móvel transparente com uma área de S (ver figura abaixo). O equilíbrio é atingido enquanto a pressão é mantida a P . A absorbância do gás é $A = \varepsilon(n/V)l$, onde ε , n , V e l são o coeficiente de absorptividade, quantidade de gás, volume do gás e percurso ótico, respectivamente. Assuma que todos os componentes da mistura gasosa se comportam como gases ideais.



Se necessário, use as seguintes definições.

	Estado inicial		Depois de atingido o equilíbrio	
	D	M	D	M
Pressão parcial	P	0	p_D	p_M
Quantidade em moles	n_0	0	n_D	n_M
Volume	V_0		V	

- B.1** A absorbância do gás ao comprimento de onda λ_{B1} , medida na direcção x ($l = l_x$) foi A_{B1} , tanto no estado inicial como depois de atingido o equilíbrio. **Determine** o rácio $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ a λ_{B1} , onde ε_D e ε_M representam os coeficientes de absorptividade de D e M, respectivamente. 6pt

- B.2** A absorbância do gás ao comprimento de onda λ_{B2} medida na direcção y foi A_{B2} , tanto no estado inicial ($l = l_{y0}$) como depois de atingido o equilíbrio ($l = l_y$). **Determine** o rácio $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ a λ_{B2} . 6pt

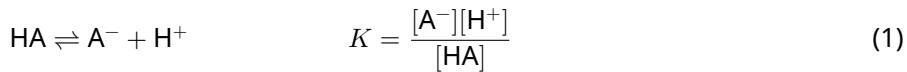
Lambert-Beer Law?

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 1.00×10^{-2} mol L $^{-1}$, 1.00×10^{-3} mol L $^{-1}$, and 1.00×10^{-4} 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.

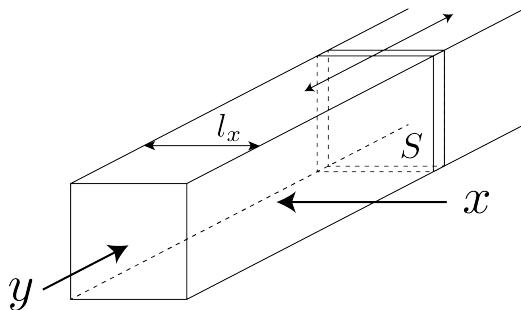
- A.1** The absorbance of **X** was A_1 at a wavelength of λ_1 . Then, solution **X** was diluted to twice its initial volume using hydrochloric acid with pH = 2.500. After the dilution, the absorbance was still A_1 at λ_1 . **Determine** the ratio $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, where ε_{HA} and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

Lambert-Beer Law?

Parte A

A.1 (10 pt)

(Continua na página seguinte)



PRT-1 C-3 A-2

A3-2
Portuguese (PRT) (Portugal)

A.1 (cont.)

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



PRT-1 C-3 A-3

A3-3
Portuguese (PRT) (Portugal)

Parte B

B.1 (6 pt)

$$\varepsilon_D / \varepsilon_M = \underline{\hspace{5cm}}$$



PRT-1 C-3 A-4

A3-4
Portuguese (PRT) (Portugal)

B.2 (6 pt)

$$\varepsilon_D / \varepsilon_M =$$

PRT-1 C-4 C-1

PRT-1 C-4 C
Beatriz Figueiredo

**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 da prova							
Questão	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Total
Pontos	6	5	4	3	5		
Pontuação							



Desde há muito tempo que o zinco tem sido usado em ligas para materiais em latão e aço. O zinco contido em águas residuais industriais é separado por precipitação e o precipitado obtido é reduzido para recuperar o zinco metálico.

Parte A

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



A solubilidade, S , do zinco (concentração de zinco numa solução aquosa saturada) é dada pela 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 nas equações 1–4 são atingidos, **calcule** a gama de pH onde a $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ é a maior de entre $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]$, $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ e $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})]$. 6pt

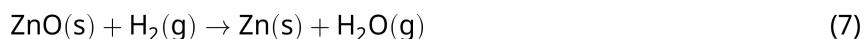
- A.2** Uma solução aquosa saturada de $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ com pH = 7.00 foi preparada e filtrada. Foi adicionado NaOH ao filtrado para aumentar o pH para 12.00. **Calcule** a percentagem molar de zinco que precipita ao aumentar o pH de 7.00 para 12.00. Ignore mudanças de volume e temperatura.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

Parte B

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



O óxido de zinco é então reduzido a zinco metálico através da reacção com hidrogénio:



- B.1** Para que a reacção (7) aconteça a uma pressão constante de hidrogénio de 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 que permite a reacção (7) a 300 °C. As energias de Gibbs de formação do óxido de zinco e vapor de água a 300 °C e a 1 bar (todas 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

O zinco metálico é usado como eléctrodo negativo (ânodo) em baterias metal-ar. O eléctrodo consiste em Zn e ZnO. Estas baterias usam a seguinte reacção redox para gerar electricidade com a força electromotriz (f.e.m.) E° , a 25 °C e a uma pressão de 1 bar.



- B.2** Uma bateria de zinco-ar foi descarregada a 20 mA por 24 horas. **Calcule** a mudança de massa do eléctrodo negativo (ânodo) da bateria. 3pt



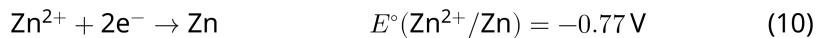
Mt. Fuji

- B.3** Considere a mudança de f.e.m. de uma bateria zinco-ar dependente do ambiente circundante. **Calcule** a f.e.m. no cume do Monte Fuji, onde a temperatura e altitude são -38°C (Fevereiro) e 3776 m, respectivamente. A pressão atmosférica é determinada pela seguinte expressão: 5pt

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

à altitude h [m] e à temperatura T [$^{\circ}\text{C}$]. A fracção molar de oxigénio 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, $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ e $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ a 25°C e 1 bar são dados pelas equações (10) e (11), respectivamente. 9pt



The Redox Chemistry of Zinc

11 % of the total						
Question	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	Total
Points	6	5	4	3	5	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 $\text{Zn}(\text{OH})_2(s)$ 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

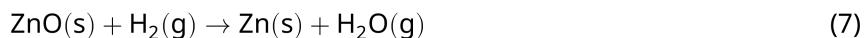
- A.2** A saturated aqueous solution of $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ with $\text{pH} = 7.00$ was prepared and filtered. NaOH was added to this filtrate to increase its pH to 12.00. **Calculate** the molar percentage of zinc that precipitates when increasing the pH from 7.00 to 12.00. Ignore the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





PRT-1 C-4 A-1

A4-1
Portuguese (PRT) (Portugal)

A Química Redox do Zinco

Parte A

A.1 (6 pt)

_____ < pH < _____



PRT-1 C-4 A-2

A4-2
Portuguese (PRT) (Portugal)

A.2 (5 pt)

_____ %



PRT-1 C-4 A-3

A4-3
Portuguese (PRT) (Portugal)

Parte B

B.1 (4 pt)

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

B.2 (3 pt)

_____ g



PRT-1 C-4 A-4

A4-4
Portuguese (PRT) (Portugal)

B.3 (5 pt)

_____ V



PRT-1 C-4 A-5

A4-5
Portuguese (PRT) (Portugal)

B.4 (9 pt)

$$\Delta G^\circ = \underline{\hspace{2cm}} \text{J mol}^{-1}$$

PRT-1 C-5 C-1

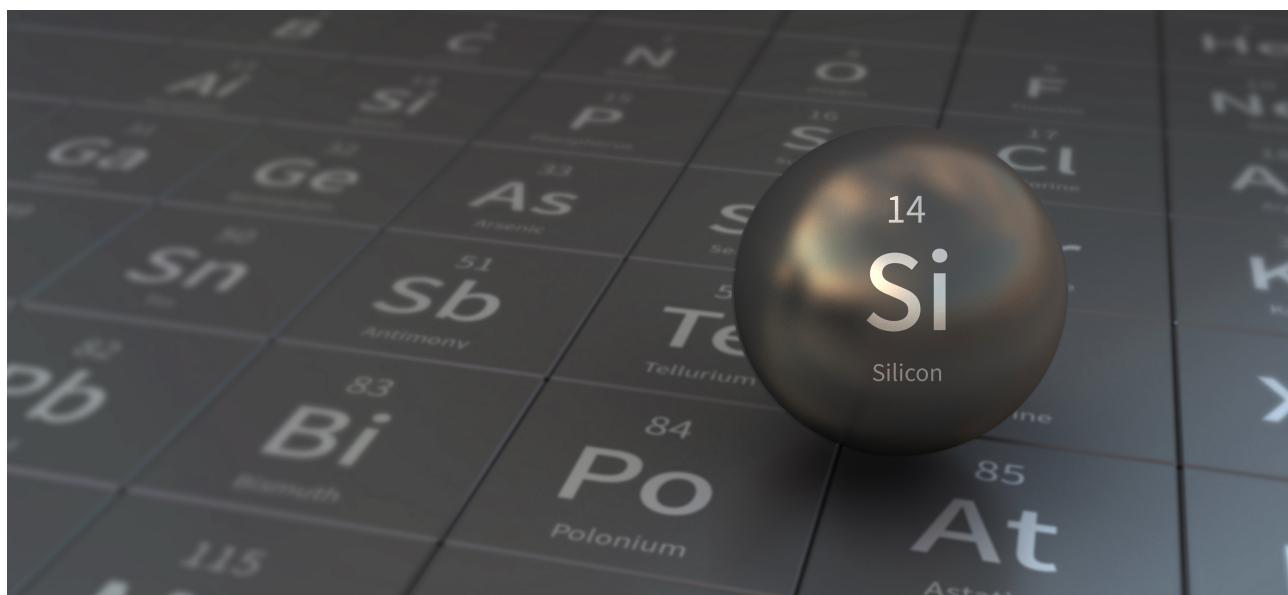
PRT-1 C-5 C
Beatriz Figueiredo

**IChO
Problem 5
Cover sheet**

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

O Silício Misterioso

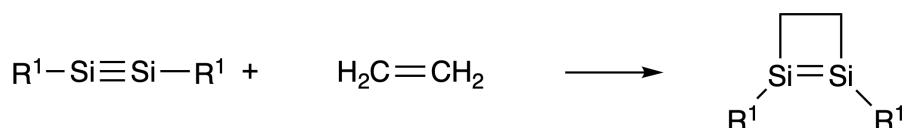
12% do total da prova								
Questão	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Total
Pontos	9	7	6	10	5	15	8	60
Pontuação								



O silício é um elemento do grupo 14, o mesmo grupo do carbono. Contudo, as suas propriedades diferem significativamente.

Parte A

Contrariamente à ligação tripla carbono-carbono, a ligação tripla silício-silício num composto formulado como $R^1-Si \equiv Si-R^1$ (R : grupo substituinte orgânico) é extremamente reativa. Esta reage com o etileno para formar um produto cílico com um anel de quatro lados.



Quando um composto do tipo $R^1-Si \equiv Si-R^1$ reage com um alcino ($R^2-C \equiv C-R^2$) forma-se um composto intermediário inicial **A** com um anel de quatro lados. A posterior reação de **A** com outra molécula de $R^2-C \equiv C-R^2$ forma os isómeros **B** e **C**, ambos com estruturas cíclicas conjugadas do tipo benzeno. Estas

estruturas, de fórmula geral $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$ e que contêm um anel de seis lados, são designadas por "di-silabenzenos".



A análise por RMN de ^{13}C das estruturas Si_2C_4 correspondentes revela dois sinais para o isómero **B** e um sinal para **C**.

A.1 Desenhe uma da estruturas de ressonância possíveis de cada um dos compostos **A**, **B**, e **C** usando R^1 , R^2 , Si, e C. 9pt

A.2 Calcule a energia de ressonância (ou energia de estabilização aromática - EEA) para o benzeno e para **C** enquanto valores positivos (para o caso $R^1 = R^2 = H$). Tenha em consideração a variação de entalpia em reações de hidrogenação de sistemas insaturados apresentadas abaixo (Fig.1) 7pt

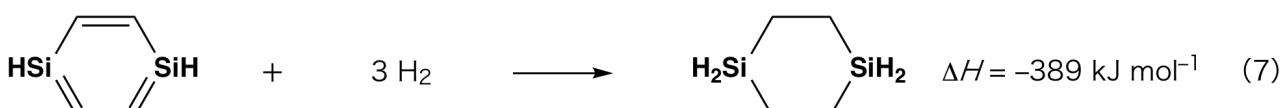
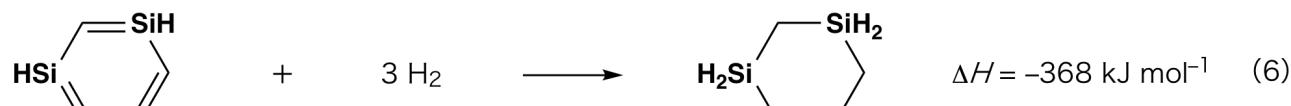
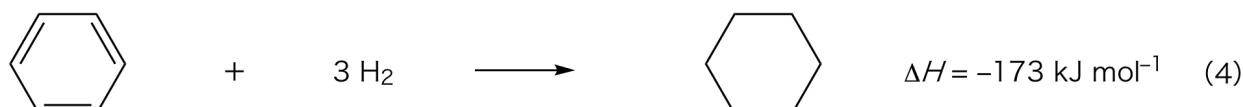


Fig. 1

Quando uma solução de **C** em xileno é aquecida, esta isomeriza numa mistura dos compostos **D** e **E** em equilíbrio. 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** ΔH para a transformação de **D** em **E**. Assuma que ΔH não depende da temperatura. 6pt

A isomerização de **C** para **D** ou **E** ocorre através da transformação de ligações π em ligações sigma, sem que ocorra a quebra de ligações sigma. Uma análise por RMN de ^{13}C revelou um sinal para a estrutura Si_2C_4 do composto **D** e dois sinais para o composto **E**. A estrutura principal de **D** não contém nenhum anel de três lados. A estrutura principal de **E** contém dois anéis de três lados que partilham um desses lados.

- A.4** **Desenhe** a fórmula estrutural de **D** e **E** usando R^1 , R^2 , Si, e C. 10pt

Parte B

O Silício forma compostos de coordenação elevada (> 4 substituintes) com elementos eletronegativos como o Fluor. Os fluoretos metálicos são frequentemente usados como reagentes de fluorinação. Assim, os fluoretos de silício de elevada coordenação são também usados como reagentes de fluorinação.

- **Padronização de uma solução de Na_2SiF_6 :**

· Preparação

Solução aquosa **F**: 0.855 g de Na_2SiF_6 (188.053 g mol $^{-1}$) dissolvidos em água (volume total: 200 mL).

Solução aquosa **G**: 6.86 g de $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (568.424 g mol $^{-1}$) dissolvidos em água (volume total: 200 mL).

· Procedimento

Efetuou-se uma titulação por precipitação da solução **F** (50.0 mL) através da adição gota a gota da solução **G**, na presença do indicador xilenol laranja que coordena com o Ce^{3+} . A cor da solução mudou de amarelo para magenta após a adição de 18.8 mL de solução **G**. O precipitado formado é um composto binário que contém Ce^{3+} e, no final, todo o silício foi convertido em $\text{Si}(\text{OH})_4$.

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

- **Reação de CCl_4 com Na_2SiF_6 :**

(ignore potenciais perdas de matéria, por exemplo por evaporação, nos procedimentos que se seguem)

Adicionaram-se x gramas de Na_2SiF_6 a CCl_4 (500.0 g) e aqueceu-se a mistura resultante a 300° C num reator selado e resistente a pressão. No final, o Na_2SiF_6 que não reagiu e o NaCl formado pela reação foram removidos da mistura reacional por filtração. O líquido filtrado foi diluído para um volume final de 1.00 L com CCl_4 (solução **H**). Os espectros de RMN de ^{29}Si e ^{19}F da solução **H** revelaram a presença de SiF_4 como o único composto de silício. No espectro de RMN de ^{19}F foi também possível identificar sinais correspondentes a CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl e CF_4 (Tabela 1). A razão entre as integrações dos sinais do espectro de RMN de ^{19}F são proporcionais ao número de núcleos de flúor.

Tabela 1

^{19}F NMR	CFCl_3	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Razão de integração	45.0	65.0	18.0	2.0

O SiF_4 é hidrolisado a H_2SiF_6 de acordo com a equação 8:



A uma solução **H** (10 mL) foi adicionado um excesso de água para a hidrólise completa do SiF_4 . O H_2SiF_6 gerado na hidrólise foi isolado, neutralizado e completamente convertido em Na_2SiF_6 (solução aquosa **J**).

O precipitado resultante da filtração realizada no passo inicial (sublinhado acima), constituído por Na_2SiF_6 e NaCl , foi completamente dissolvido em água (solução **K**; 10.0 L).

Foram realizadas titulações por precipitação adicionais usando a solução **G** como titulante. Obteve-se os seguintes pontos finais das titulações:

· Volume total da solução **J** : 61.6 mL.

· 100 mL da solução **K**: 44.4 mL.

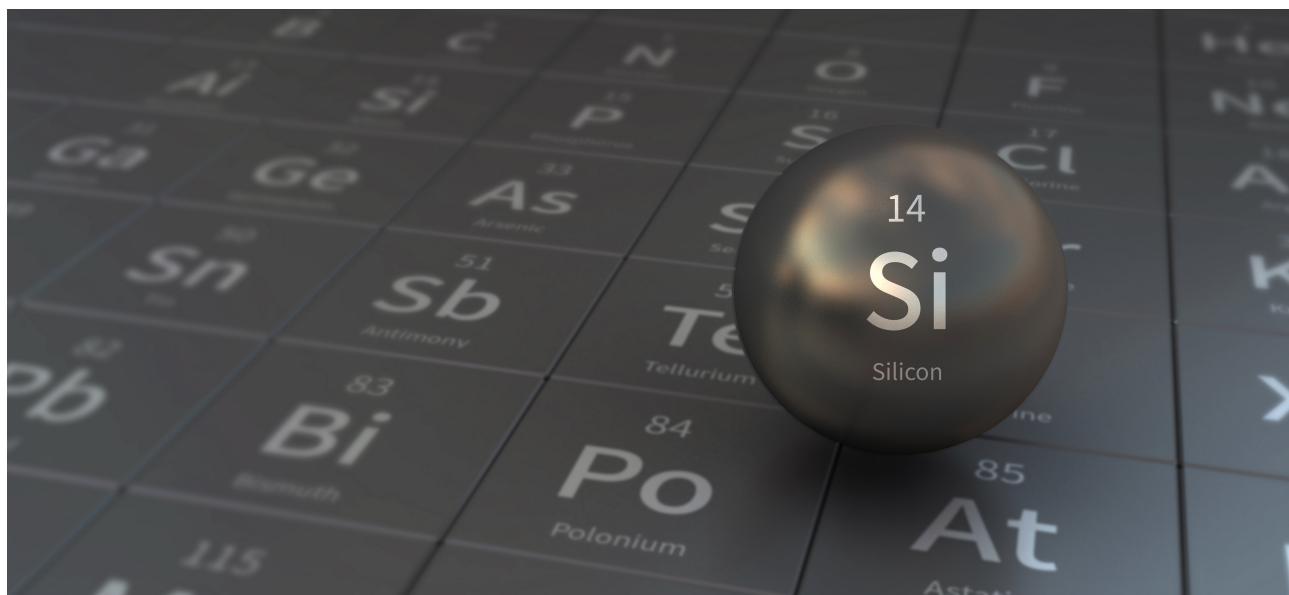
Note que a coexistência de NaCl ou SiO_2 não tem impacto nas titulações em questão.

B.2 Calcule a massa de NaCl produzida no reator (sublinhado acima). Calcule também a massa (x [g]) de Na_2SiF_6 usado como reagente de partida. 15pt

B.3 77.8 % do CCl_4 usado não reagiu. Calcule a massa de CF_3Cl formado. 8pt

Mysterious Silicon

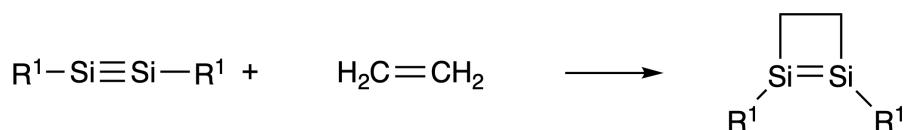
12 % of the total								
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Total
Points	9	7	6	10	5	15	8	60
Score								



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 $R^1\text{—Si}\equiv\text{Si—}R^1$ (R : organic substituent) is extremely reactive. For example, it reacts with ethylene to form a cyclic product that contains a four-membered ring.



When $R^1\text{—Si}\equiv\text{Si—}R^1$ is treated with an alkyne ($R^2\text{—C}\equiv\text{C—}R^2$), the four-membered-ring compound **A** is formed as an initial intermediate. Further reaction of another molecule of $R^2\text{—C}\equiv\text{C—}R^2$ 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 $(R^1\text{—Si})_2(R^2\text{—C})_4$.



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

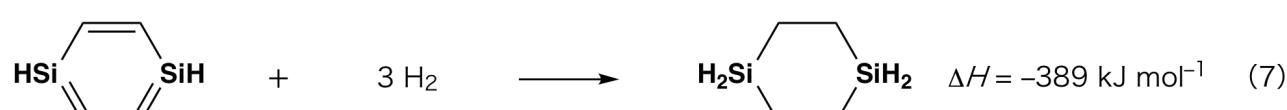
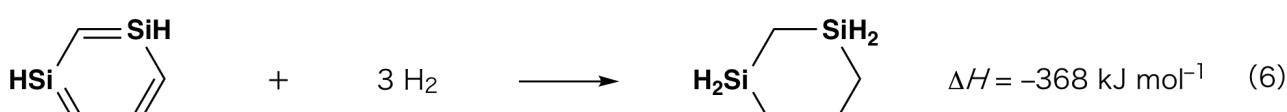


Fig. 1

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.)

$\text{Na}_2\text{SiF}_6(x \text{ [g]})$ 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.

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

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



PRT-1 C-5 A-1

A5-1
Portuguese (PRT) (Portugal)

O Silício Misterioso

Parte A

A.1 (9 pt)

A (3 pts)

B (3 pts)

C (3 pts)

A.2 (7 pt)

C_6H_6 :

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

kJ mol^{-1}



PRT-1 C-5 A-2

A5-2
Portuguese (PRT) (Portugal)

A.3 (6 pt)

$$\Delta H = \underline{\hspace{10em}} \text{ kJ mol}^{-1}$$

A.4 (10 pt)

D (5 pts)	E (5 pts)
------------------	------------------



PRT-1 C-5 A-3

A5-3
Portuguese (PRT) (Portugal)

Parte B

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(Continua na página seguinte)



PRT-1 C-5 A-4

A5-4
Portuguese (PRT) (Portugal)

B.2 (cont.)

NaCl : _____ g, Na₂SiF₆ : _____ g



PRT-1 C-5 A-5

A5-5
Portuguese (PRT) (Portugal)

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

PRT-1 C-6 C-1

PRT-1 C-6 C
Beatriz Figueiredo

**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 da prova											
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
Pontuação											



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 iões de metais de transição (M^{n+}) aí presentes é incorporada nos silicatos. Neste problema iremos estudar os iões M^{n+} coordenados por iões óxido (O^{2-}) e que adotam uma geometria tetraédrica tetracoordenada (T_d) no magma e uma geometria octaédrica hexacoordenada (O_h) nos silicatos, ambas numa configuração eletrónica de spin-alto. O coeficiente de distribuição dos iões M^{n+} entre os silicatos e o magma, D , é definido pela seguinte expressão:

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

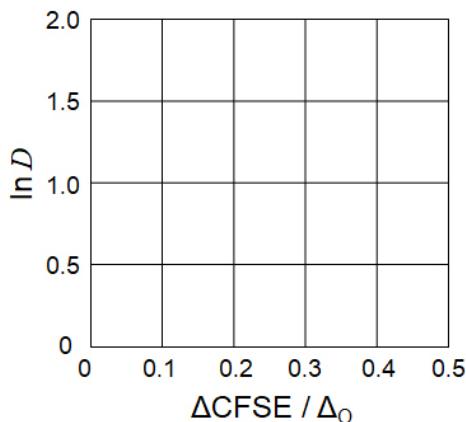
onde $[M]_s$ e $[M]_l$ são as concentrações de M^{n+} nos silicatos e no magma, respetivamente. A tabela que se segue contém os valores de D dos iões Cr^{2+} e Mn^{2+} como exemplos.

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

Sejam Δ_O e EECC^O a energia de separação das orbitais d do ião 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** $|EECC^O - EECC^T| = \Delta EEC$ 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 $\Delta EEC / \Delta_O$ usando o sistema de coordenadas cartesianas que se segue. Estime o valor de D para Co^{2+} . 3pt



Os óxidos metálicos MO (M: Ca, Ti, V, Mn ou Co...) cristalizam numa estrutura do tipo Halite onde os iões M^{n+} adotam uma geometria octaédrica com uma configuração eletrónica de spin alto. A entalpia de rede destes óxidos é determinada maioritariamente por interações de Coulomb baseadas no raio e carga dos iões e em contribuições do EECC do ião M^{n+} no campo O_h .

- A.3** **Escolha** a opção certa (a) - (f) para as entalpias de rede dos seguintes óxidos 3pt
metálicos.

	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 das orbitais e_g ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}).

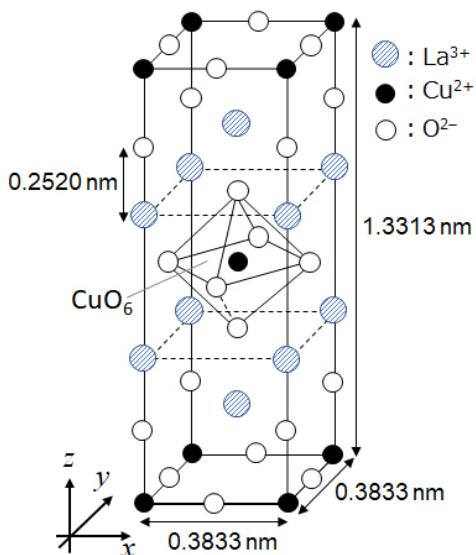


Fig. 1

O óxido **A** pode ser sintetizado por decomposição térmica (pirólise) do complexo **B**. O complexo **B** é obtido pela mistura de cloretos metálicos numa solução diluída de amoníaco contendo ácido esquárico ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ – diácido). A pirólise de **B** em ar seco revela uma perda de 29.1% de massa até aos 200°C atribuída a perda águas de cristalização, seguida por uma perda até 700°C atribuída à libertação de CO_2 . A perda total de massa na transformação de **B** em **A** é de 63.6%. Salienta-se que apenas é libertada água e CO_2 durante a reação de pirólise.

B.1 Escreva a fórmula química de **A** e **B**. 6pt

B.2 Calcule l_x e l_z através da Fig. 1. 4pt

B.3 Esquematize o diagrama da configuração eletrónica do ião Cu^{2+} no octaedro distorcido $[\text{CuO}_6]$ de **A** utilizando para tal a caixa a tracejado da folha de respostas. Identifique as orbitais e_g na Figura - (i) e (ii) - com $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} . 4pt

O óxido **A** é um isolante. Quando um ião La^{3+} é substituído por um ião Sr^{2+} forma-se uma lacuna na estrutura cristalina capaz de conduzir eletricidade. Deste modo, um óxido **A** dopado com Sr^{2+} apresenta supercondutividade abaixo dos 38K. Quando se realizou esta reação de substituição em **A** foram criadas 2.05×10^{27} lacunas. m^{-3} .

- B.4** Calcule a percentagem de substituição de La^{3+} por Sr^{2+} tendo por base a razão molar da reação de substituição. Note que as valências dos iões 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 ligandos CH_3CO_2^- coordenados a dois iões Cu^{2+} (Fig. 2A). Este 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 ligando 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 ligando 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, determinam a estrutura do complexo. $\theta = 0^\circ$ para **L1**. Note que os átomos de hidrogénio não foram representados na Figura 2.

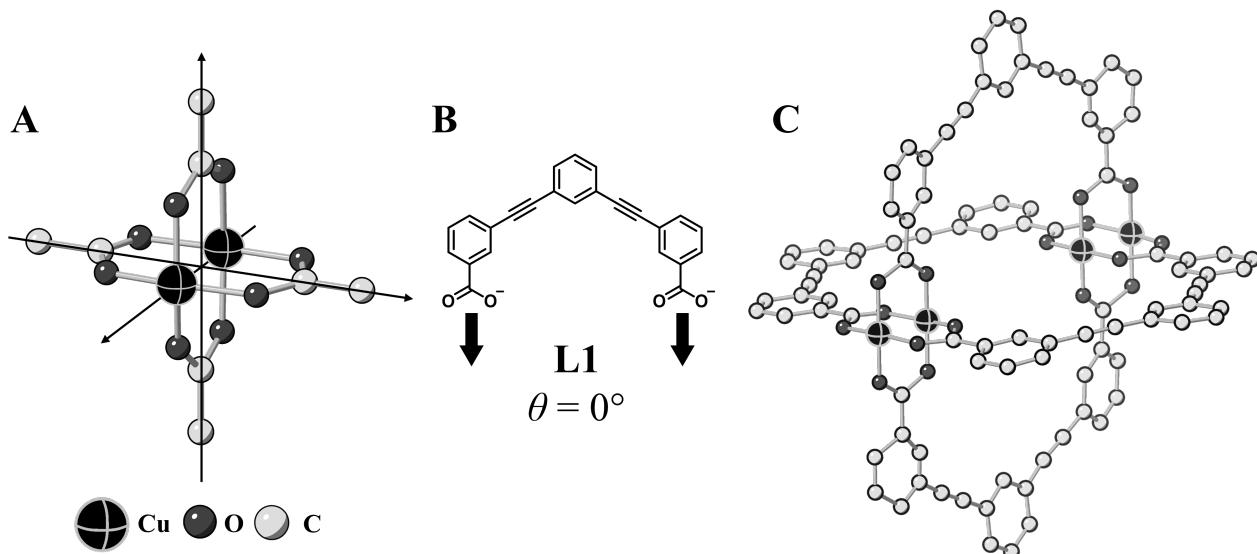
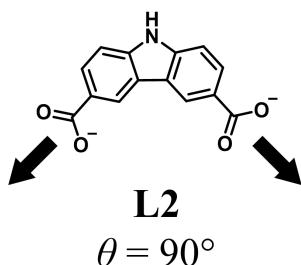


Fig. 2

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



Um complexo de zinco, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$, contém quatro iões Zn^{2+} em geometria tetraédrica, seis CH_3CO_2^- e um O^{2-} (Fig. 3A). Neste complexo, o grupo O^{2-} encontra-se localizado na origem do referencial, e os três eixos passam pelos átomos de carbono dos grupos CH_3CO_2^- ortogonais entre si. Quando o ligando *p*-benzenodicarboxilato (Fig. 3B, $\text{L3}, \theta = 180^\circ$) é usado em vez de CH_3CO_2^- , os grupos de Zn^{2+} ligam-se entre si para formar um sólido cristalino (**X**) denominado de “polímero poroso de coordenação” (Fig. 3C). A composição de **X** é $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L3})_3]_n$, e apresenta uma estrutura cristalina cúbica com poros nanométricos; a Fig. 3D representa um desses poros como uma esfera. Cada cluster tetraédrico de Zn^{2+} está representado como um poliedro a cinzento escuro nas Fig. 3C e 3D. Note que os átomos de hidrogênio foram omitidos na Figura 3.

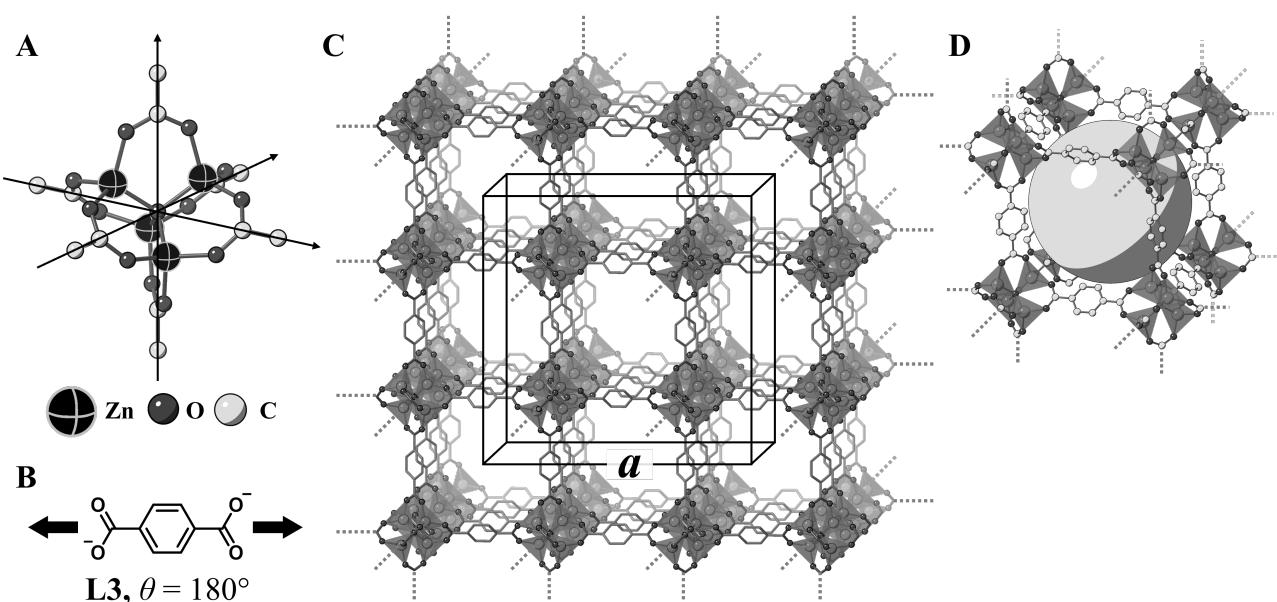


Fig. 3

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 $3.0 \times 10^2 \text{ mL}$ de gás CO_2 a 1 bar e 25° C nos seus poros. Calcule o número médio de moléculas de CO_2 por poro. 5pt

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:

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

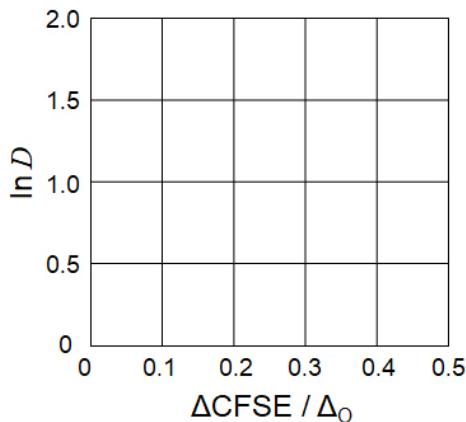
where $[M]_s$ and $[M]_l$ are the concentrations of M^{n+} in the silicate minerals and the magma, respectively. The table below shows the D values of Cr^{2+} and Mn^{2+} as examples.

	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** $|\text{CFSE}^O - \text{CFSE}^T| = \Delta\text{CFSE}$ in terms of Δ_O for Cr^{2+} , Mn^{2+} , and Co^{2+} ; 6pt
assume $\Delta_T = 4/9\Delta_O$.

- A.2** A linear relationship is observed by plotting $\ln D$ against $\Delta\text{CFSE} / \Delta_O$ 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}).

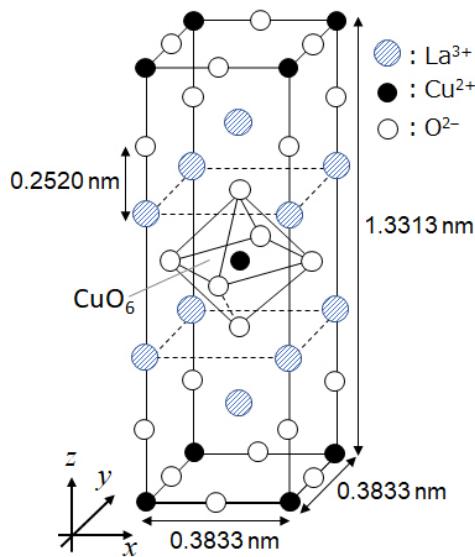


Fig. 1

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	<u>Write</u> the chemical formulae for A and B .	6pt
------------	--	-----

B.2	<u>Calculate</u> 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, <u>write</u> the names of the split e_g orbitals ($d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2}) in (i) and (ii), and <u>draw</u> 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 4pt in the substitution reaction. Note that the valences of the constituent ions and the crystal structure are not altered by the substitution reaction.

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.

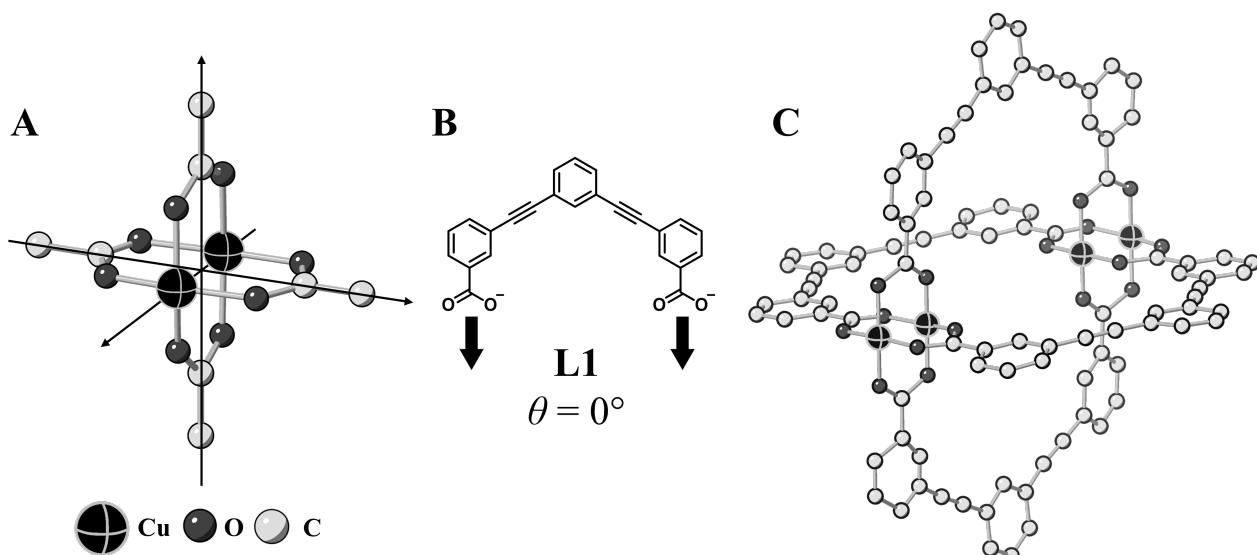
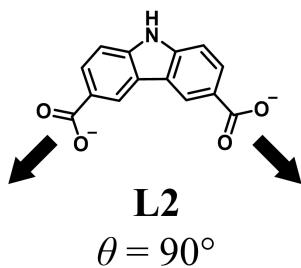


Fig. 2

- 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.

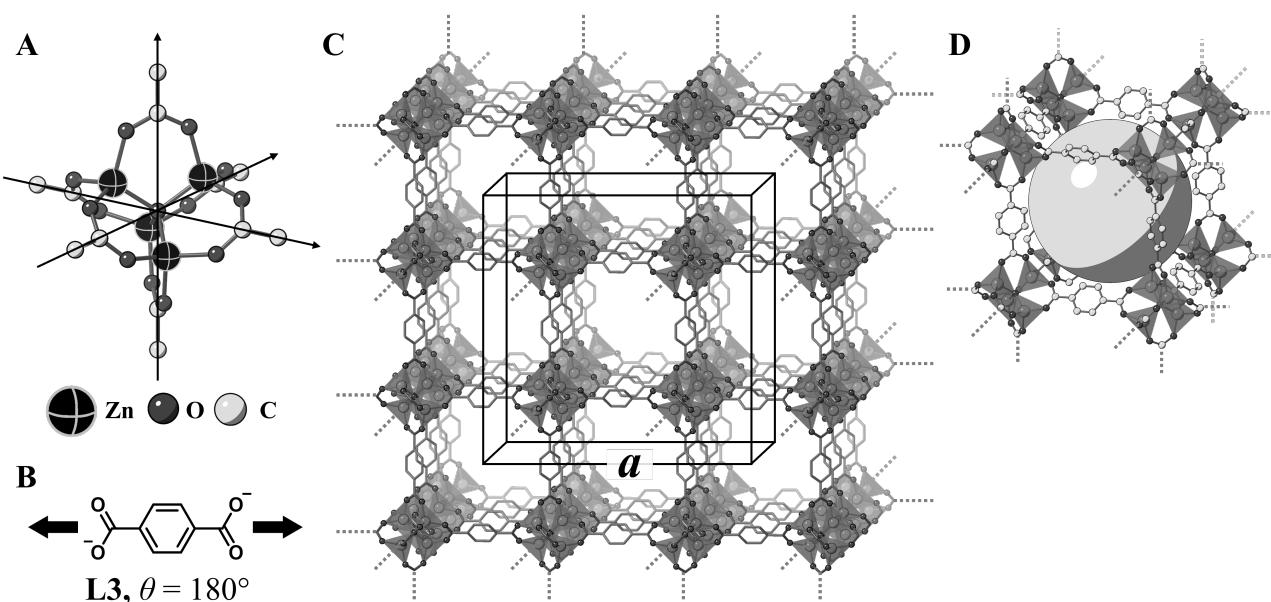


Fig. 3

- 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



PRT-1 C-6 A-1

A6-1
Portuguese (PRT) (Portugal)

A Química de Estado-Sólido dos Metais de Transição

Parte A

A.1 (6 pt)

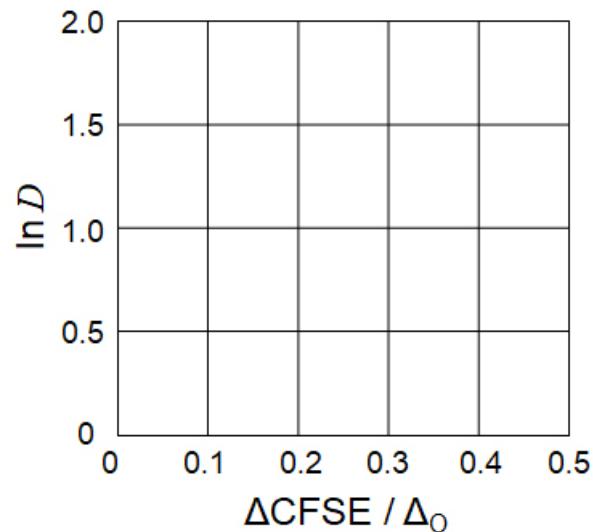
Cr²⁺ : _____ Δ_O, Mn²⁺ : _____ Δ_O , Co²⁺ : _____ Δ_O



PRT-1 C-6 A-2

A6-2
Portuguese (PRT) (Portugal)

A.2 (3 pt)



D : _____

A.3 (3 pt)



PRT-1 C-6 A-3

A6-3
Portuguese (PRT) (Portugal)

Parte B

B.1 (6 pt)

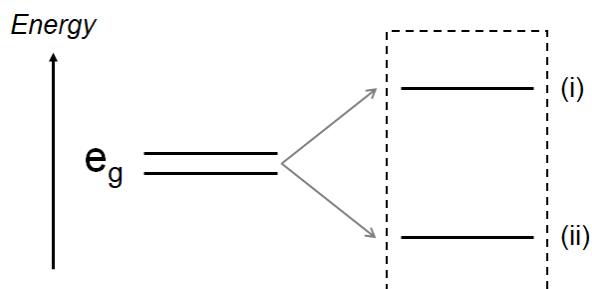
A : _____, B : _____

B.2 (4 pt)

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

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %



PRT-1 C-6 A-5

A6-5
Portuguese (PRT) (Portugal)

Parte C

C.1 (5 pt)

n = _____, m = _____

C.2 (5 pt)

a = _____ cm



PRT-1 C-6 A-6

A6-6
Portuguese (PRT) (Portugal)

C.3 (5 pt)

PRT-1 C-7 C-1

PRT-1 C-7 C
Beatriz Figueiredo

**IChO
Problem 7
Cover sheet**

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

Aromaticidade Não-benzenóide

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

O Professor Nozoe (1902-1996) foi um impulsionador da química de compostos aromáticos não-benzenóides. Hoje em dia estes são comuns em todas as áreas da química orgânica.



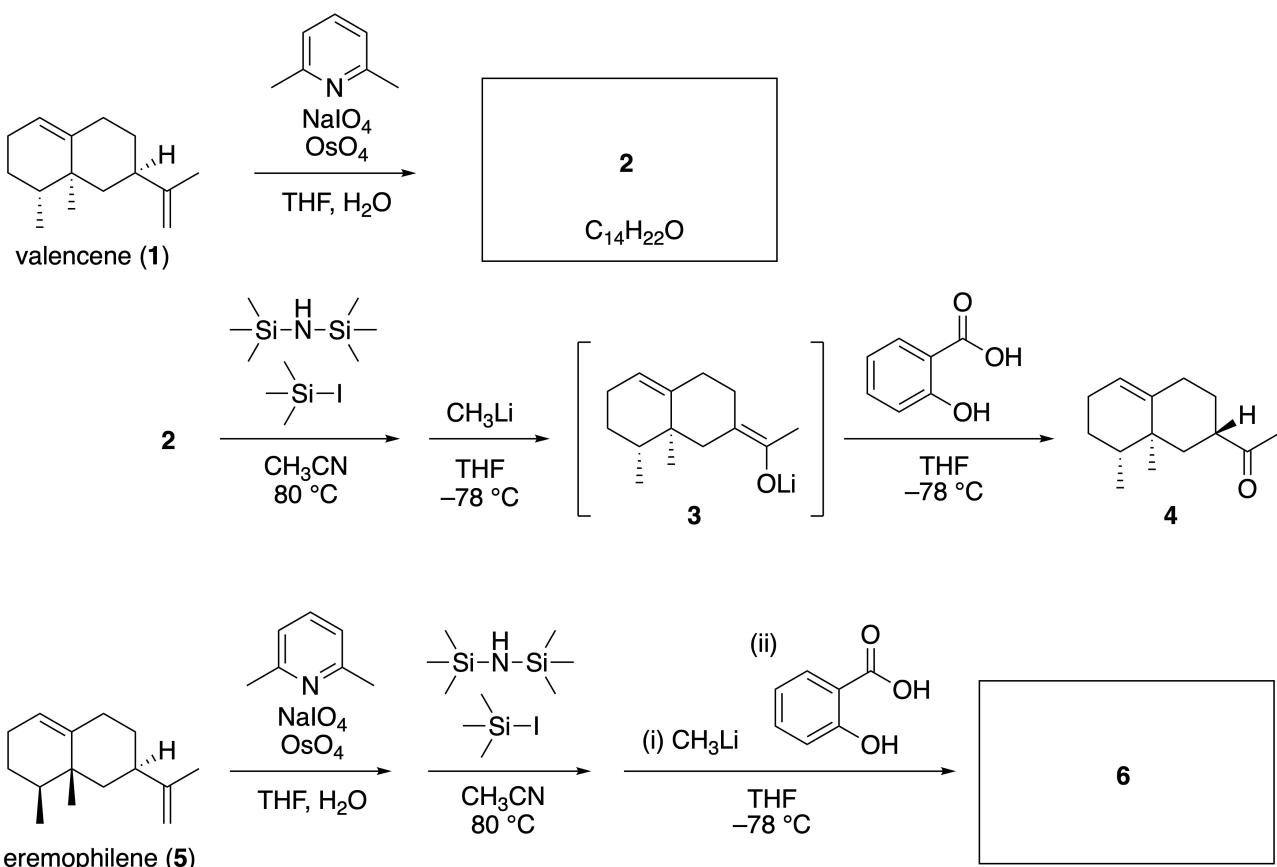
Foto: *Tohoku Univ.*

Parte A

A *lineariifolianona* é um produto natural isolado da *Inula linariifolia*. O valenceno (**1**) é convertido no composto **2** numa reação de um só passo. Uma posterior reação com três passos permite-nos obter a cetona **4**, passando por um intermediário **3**. O Eremofileno (**5**) é convertido no composto **6** através de um processo semelhante com quatro passos .



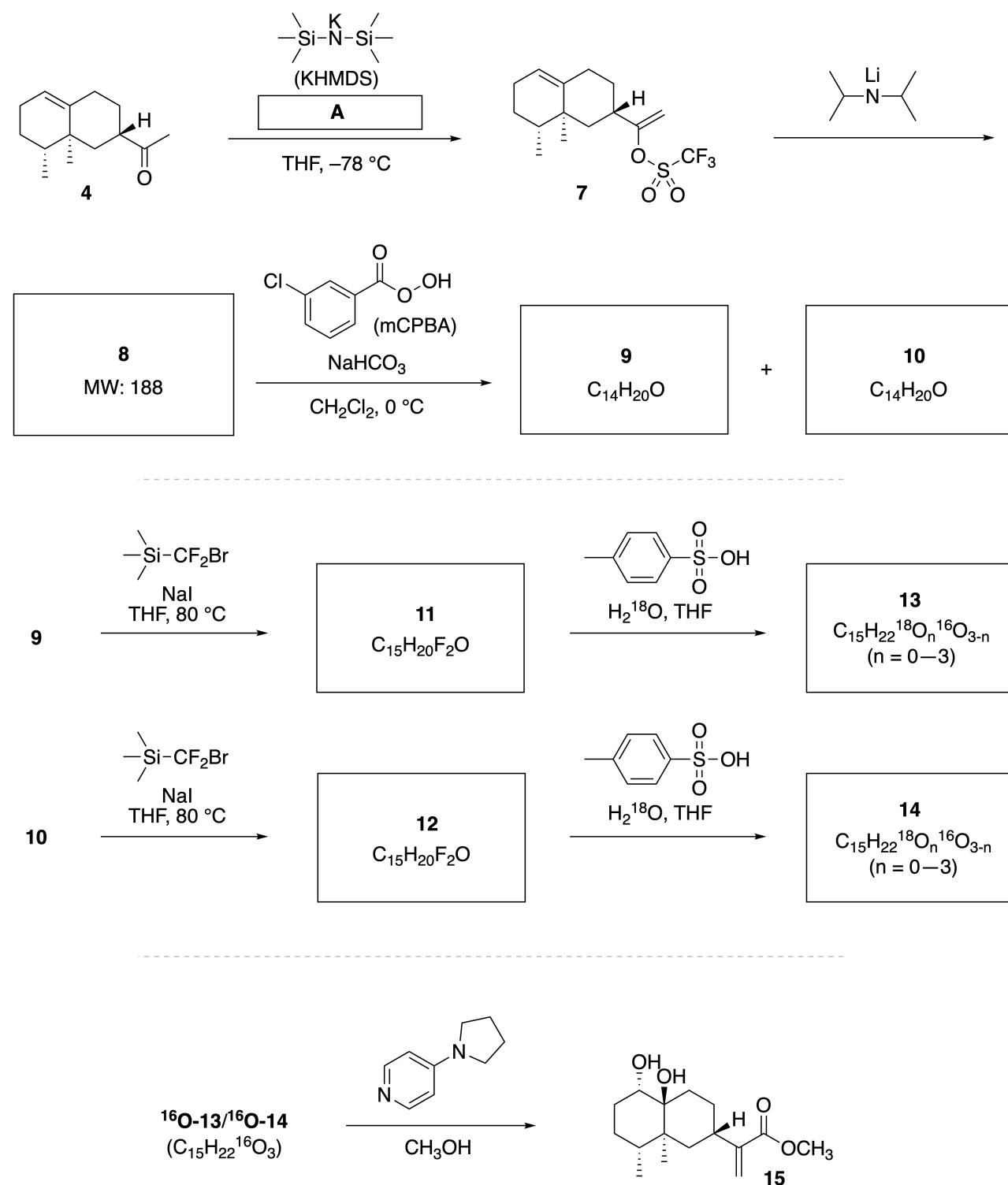
Inula linariifolia



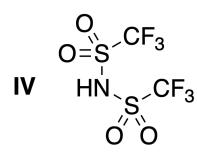
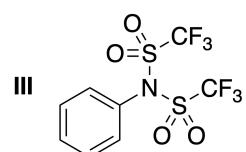
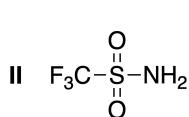
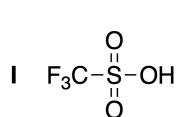
A.1 Desenhe as estruturas dos compostos **2** e **6**. Identifique a estereoquímica 5pt quando necessário.

A cetona **4** é posteriormente convertida no éster **15** de acordo com o esquema reacional que se segue. O composto **8** (massa molecular: 188 g/mol) retém todos os centros estereogênicos presentes em **7**. Os

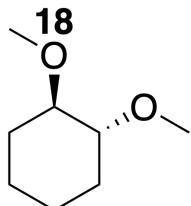
compostos **9** e **10** têm cinco centros estereogênicos e nenhuma ligação dupla carbono-carbono. Assuma que para a síntese das *lineariifolianonas* ^{18}O -marcadas **13** e **14** a partir de **11** e **12**, respectivamente, foi usado H_2^{18}O em vez de H_2^{16}O . Os compostos **13** e **14** são isómeros isotópicos. Exetuando a marcação isotópica, tanto **13** como **14** dão origem a composto **15**, abaixo, com estereoquímica idêntica.



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

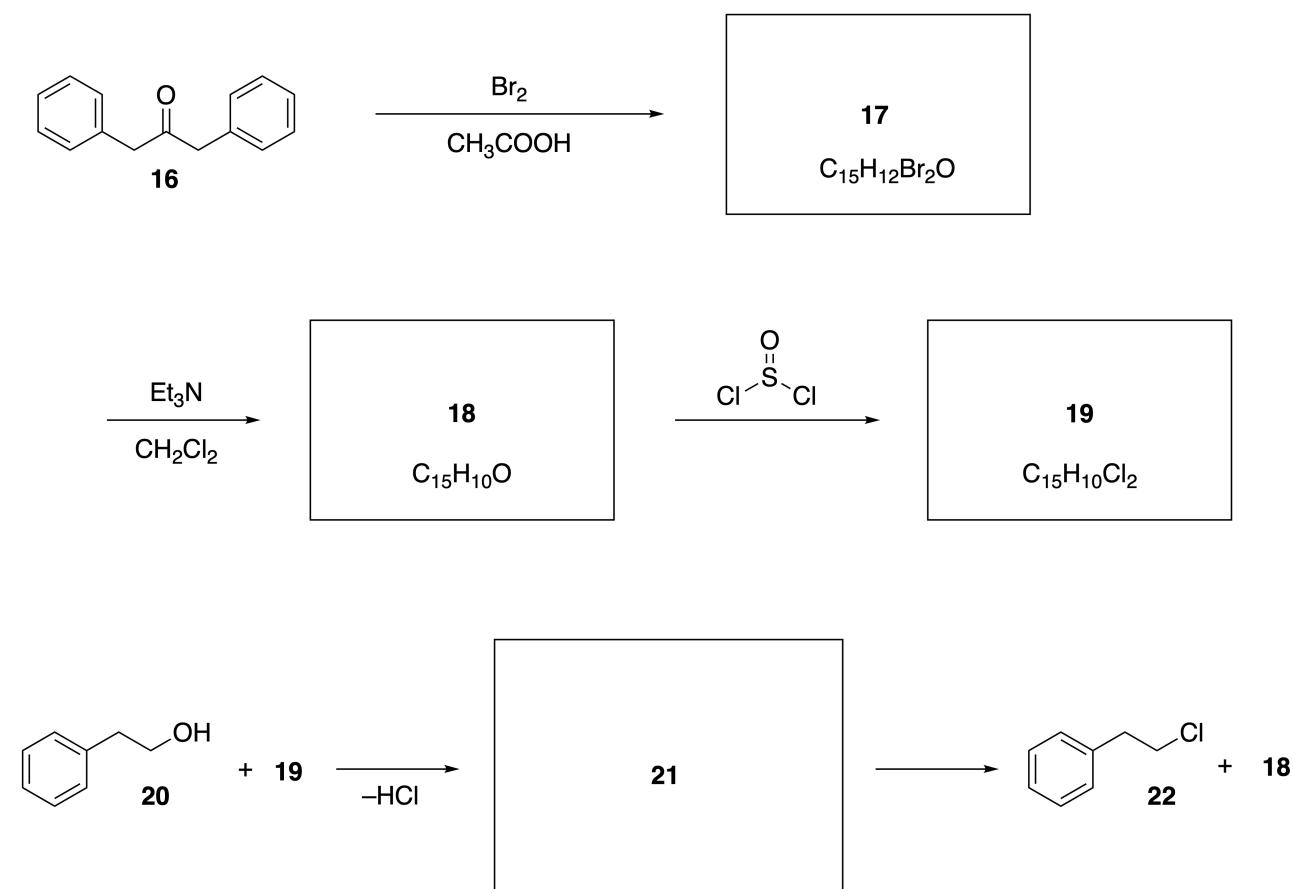


A.3 **Desenhe** as estruturas **8-14**; indique explicitamente a estereoquímica quando necessário. **Assinale** também os átomos de ^{18}O introduzidos em **13** e **14** de acordo com o exemplo que se segue. 19pt



Parte B

O composto **19** é sintetizado de acordo com o esquema que se segue. Em sintonia com o tema da aromaticidade não-benzenóide, o composto **19** pode ser usado como ativante de álcoois. Assim, permite a conversão de **20** em **22** através da formação de um intermediário **21** que contém um par iônico. Apesar de se ter confirmado a formação do intermediário **21** por RMN, este decompõe-se gradualmente nos compostos **18** e **22**.



¹H NMR (CD₃CN, 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**. Não é necessário identificar a estereoquímica. 10pt

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.



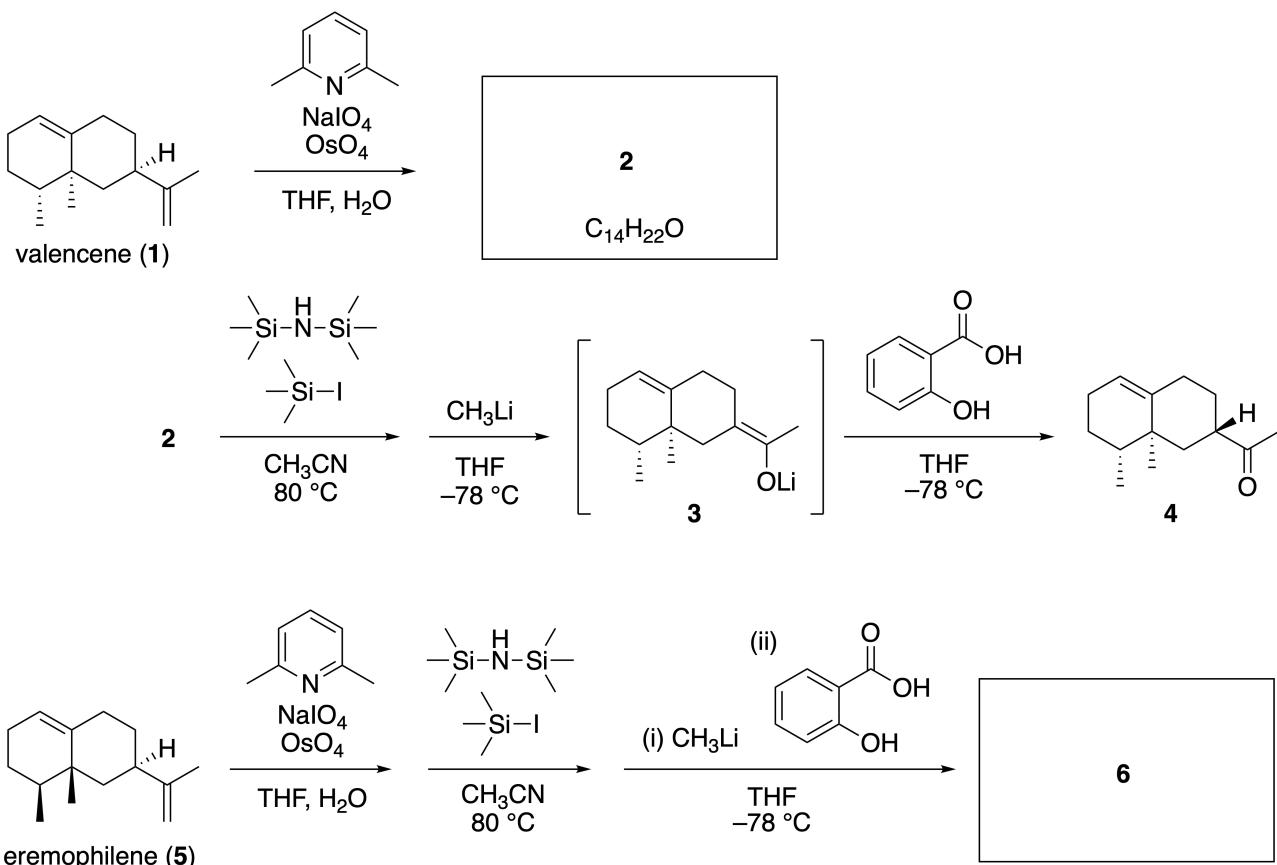
Photo courtesy: Tohoku Univ.

Part A

Linearifolianone 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.



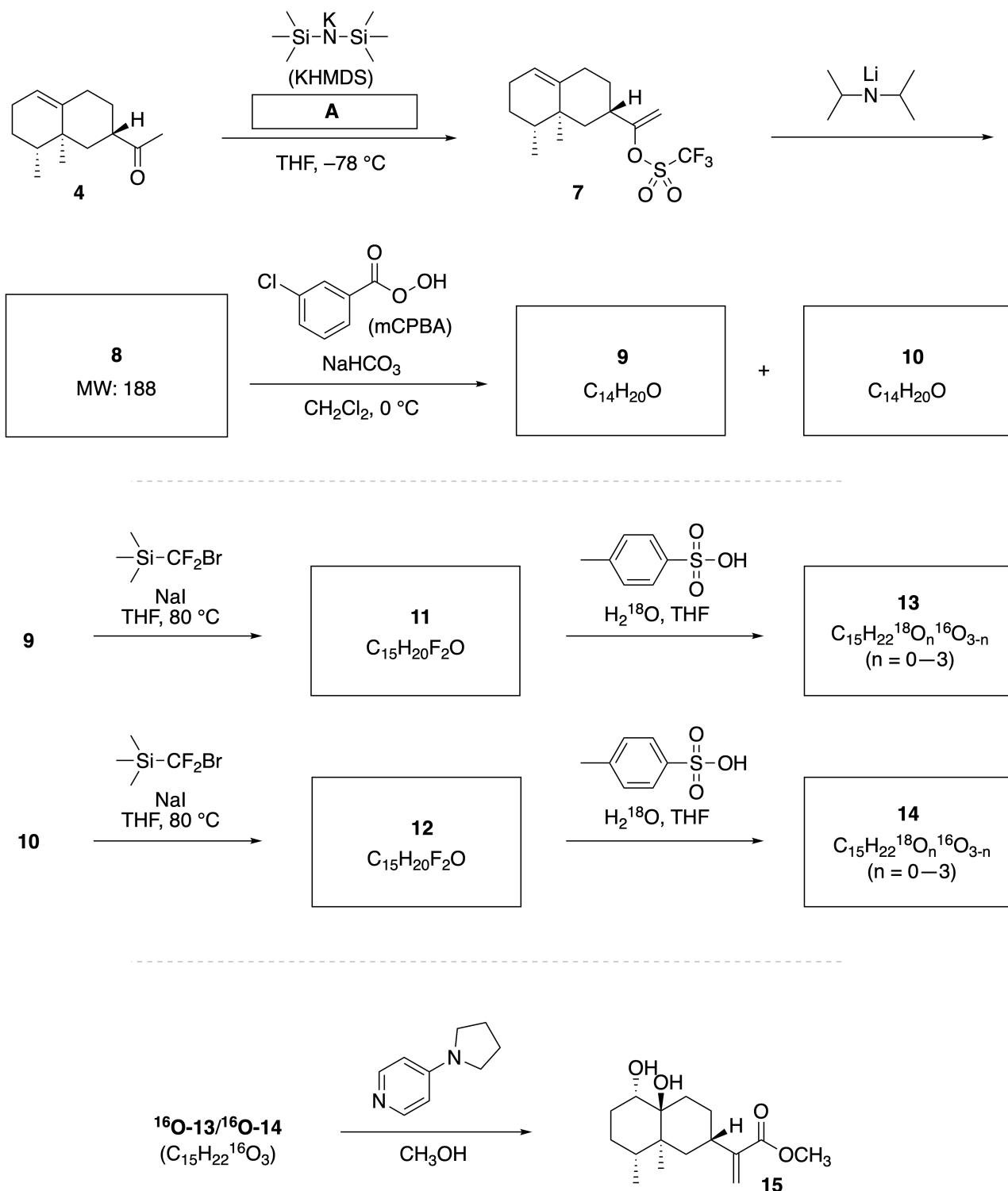
Inula linariifolia



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

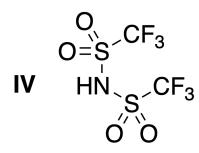
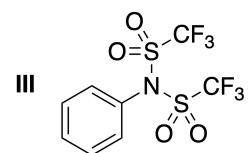
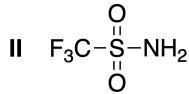
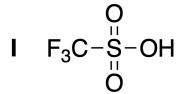
Then, ketone **4** is converted into ester **15**. Compound **8** (molecular weight: 188) retains all the stereocenters in **7**. Compounds **9** and **10** have five stereocenters and no carbon-carbon double bonds. Assume

that H_2^{18}O is used instead of H_2^{16}O for the synthesis of ^{18}O -labelled-lineariifolianones **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.

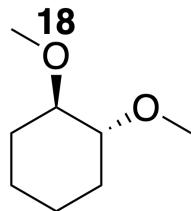


A.2 **Choose** the appropriate structure for A.

2pt

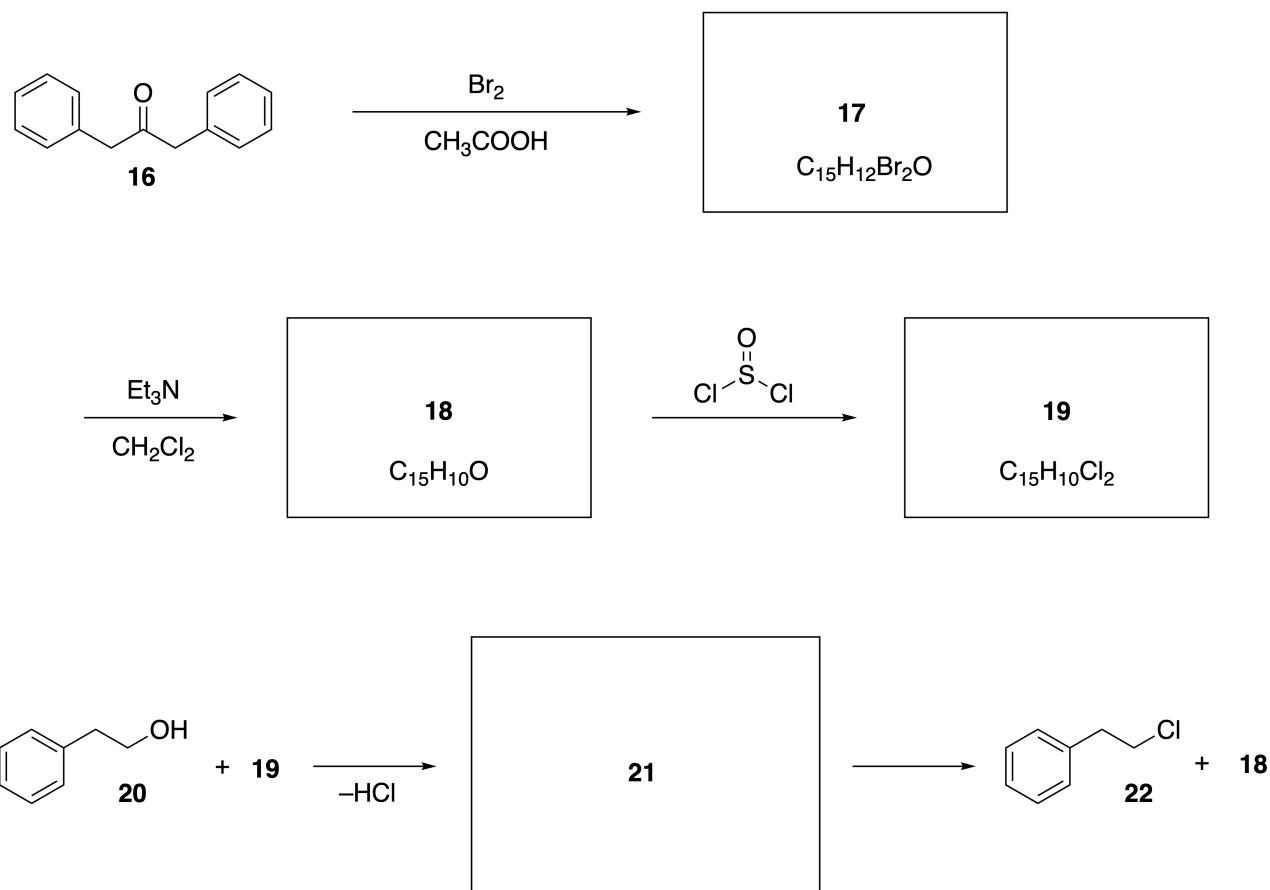


A.3 **Draw** the structures of **8–14** and clearly identify the stereochemistry where necessary. Also, **indicate** the introduced ^{18}O atoms for **13** and **14** as shown in the example below. 19pt



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



PRT-1 C-7 A-1

A7-1
Portuguese (PRT) (Portugal)

Aromaticidade Não-benzenóide

Parte A

A.1 (5 pt)

2 (2 pts)

6 (3 pts)

A.2 (2 pt)



PRT-1 C-7 A-2

A7-2
Portuguese (PRT) (Portugal)

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)



PRT-1 C-7 A-3

A7-3
Portuguese (PRT) (Portugal)

Parte B

B.1 (10 pt)

17 (2 pts)

18 (2 pts)

19 (3 pts)

21 (3 pts)

PRT-1 C-8 C-1

PRT-1 C-8 C
Beatriz Figueiredo

**IChO
Problem 8
Cover sheet**

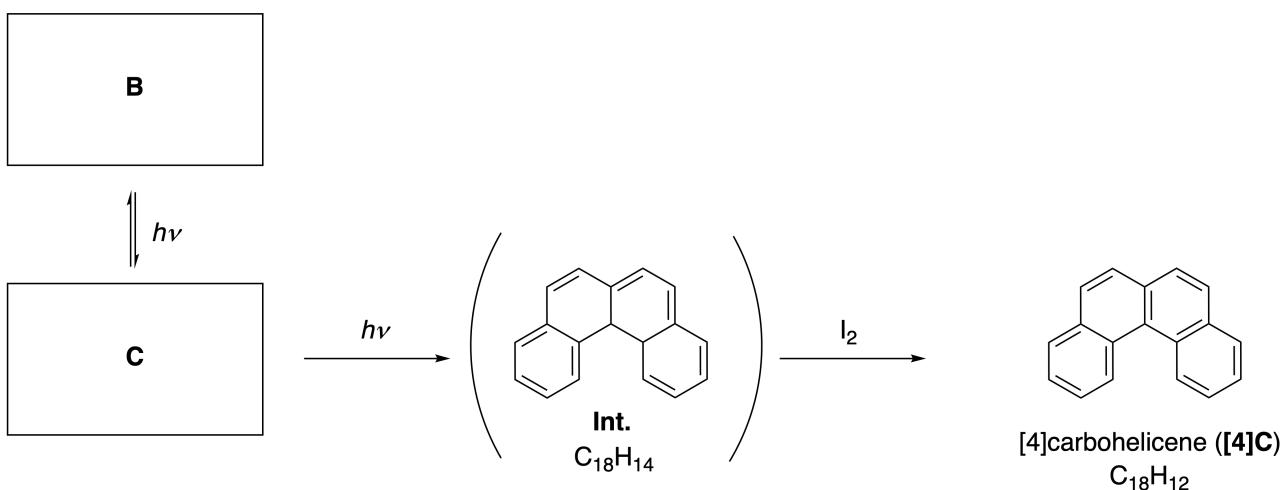
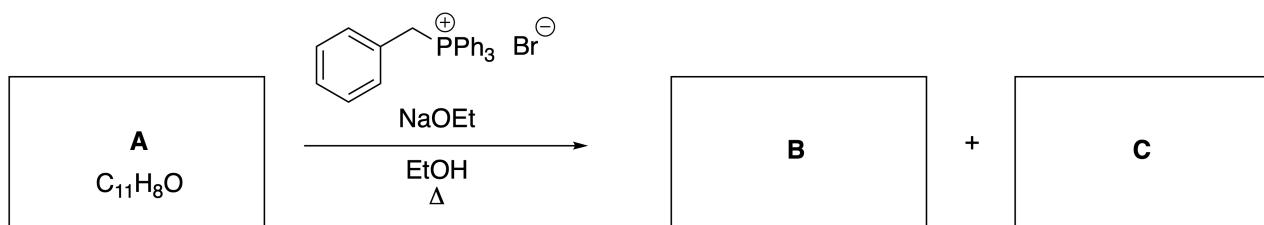
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Moléculas Orgânicas Dinâmicas e a sua Quiralidade

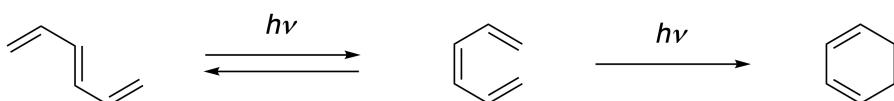
11% do total da prova						
Questão	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Total
Pontos	9	3	7	3	4	26
Pontuação						

Parte A

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos com ligações sucessivas nas posições *ortho* são designados de [n]carbohelícos (n representa o número de anéis de seis lados). O [4]carbohelíco (**[4]C**) pode ser preparado através da fotoreação que se segue, na qual o intermediário formado (**Int.**) é facilmente oxidado pelo iodo.



A fotoreação procede de uma forma semelhante à do exemplo que se segue.

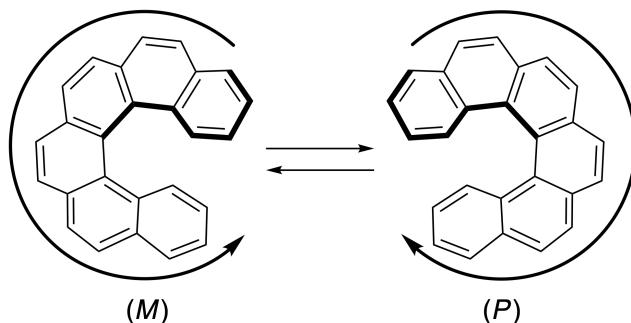


Nota: No problema 8 não utilize círculos para designar sistemas π conjugados. Em vez disso utilize ligações simples e duplas alternadas, tal como representado nos exemplos do carboheliceno.

- A.1** **Desenhe** as estruturas dos compostos **A-C**. Indique claramente o estereoisómero formado. 9pt

- A.2** As tentativas de sintetizar [5]carboheliceno a partir do mesmo sal de fosfónio e um reagente apropriado resultaram na formação apenas de uma pequena quantidade de produto. Contudo, obteve-se o produto maioritário D de peso molecular 2 Da inferior ao [5]carboheliceno. Os desvios químicos do RMN de ^1H do composto **D** são os que se seguem:
[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)] 3pt

Carbohelicenos de 5 ou mais anéis possuem quiralidade helicoidal e a interconversão entre enantiómeros destes helicenos é lenta à temperatura ambiente. A quiralidade dos [n]carbohelicenos é definida como (M) ou (P) de acordo com o esquema abaixo.



Os enantiómeros de [n]carbohelicenos de $n > 4$ podem ser separados por cromatografia de coluna quiral, desenvolvida pelo Professor Yoshio Okamoto.

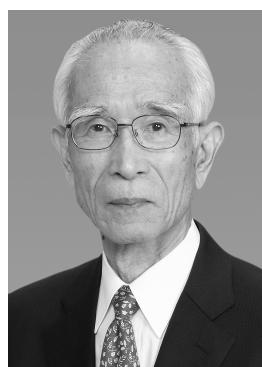
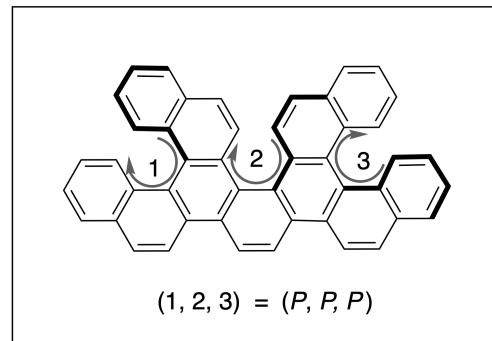
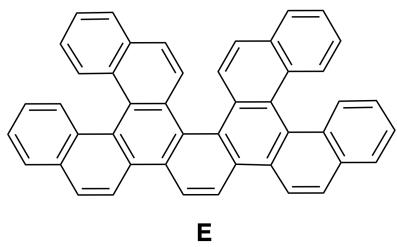
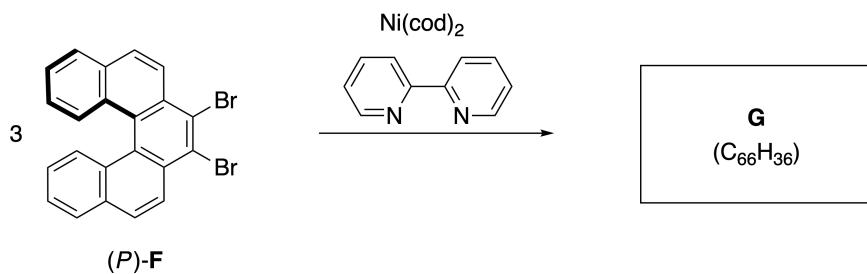
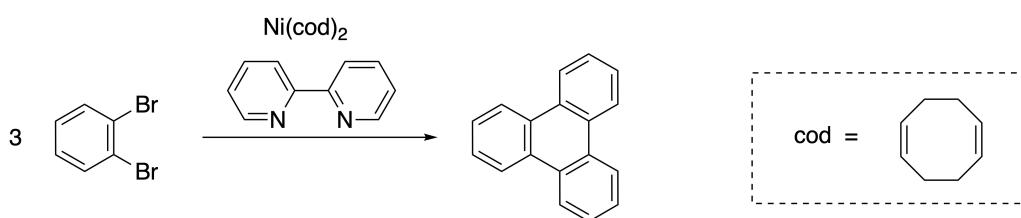


Foto: *The Japan Prize Foundation*

Os helicenos múltiplos são moléculas que contêm duas ou mais estruturas helicoidais. De acordo com a sua quiralidade helicoidal, é possível considerar a existência de vários estereoisómeros. O composto **E**, por exemplo, contém três grupos [5]carboheliceno; um dos seus estereoisómeros, apresentado abaixo, pode ser descrito como *(P, P, P)*.

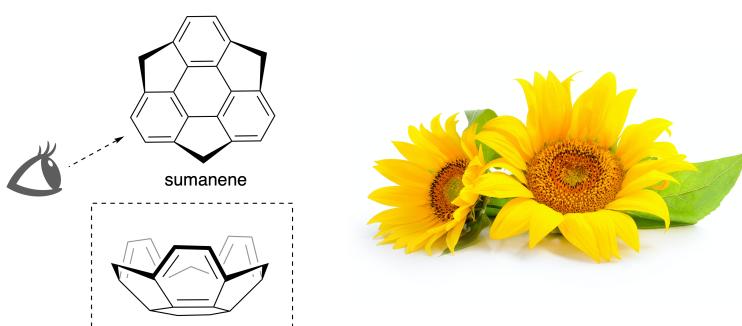


- A.3** A trimerização do 1,2-dibromobenzeno catalisada por Níquel forma trifenileno. Quando a mesma reação é aplicada a um enantiómero de **F**, **(P)-F**, formam-se múltiplos helicenos **G** ($C_{66}H_{36}$). Dado que no decorrer da reação não ocorre interconversão entre estereoisómeros, **identifique todos** os estereoisómeros **G** possíveis formados (sem duplicação). Um dos isómeros deve ser desenhado completamente para referência, com a quiralidade definida como no exemplo acima (não se esqueça de numerar). Os restantes devem ser indicados por texto utilizando a nomenclatura *M* e *P* e respeitando a mesma numeração. Exemplo: os restantes estereoisómeros de **E** devem ser indicados 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

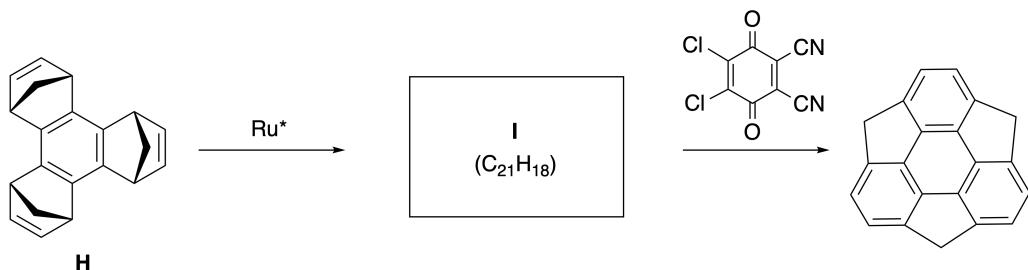
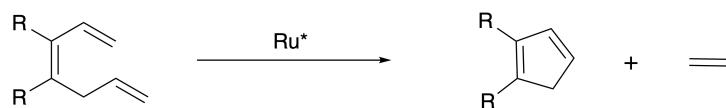
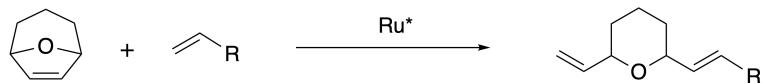


Parte B

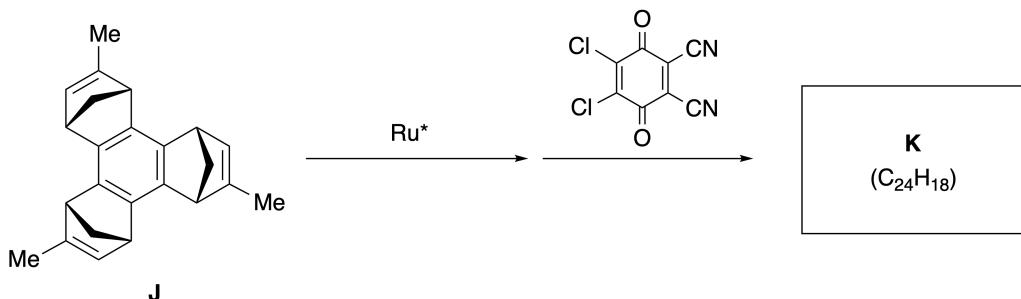
O Sumaneno é um hidrocarboneto em forma de taça identificado pela primeira vez no Japão em 2003. O seu nome deriva da palavra em Sanscrito-Hindi “suman” que significa girassol. O sumaneno foi sintetizado por uma sequência de reações que engloba uma metátese de abertura de anel e uma metátese de fecho de anel.



Em baixo são apresentados exemplos de reações de metátese catalisadas por um catalisador de Ruténio (Ru^*).



- B.1** Desenhe a estrutura do intermediário **I** (não é necessário indicar a estereoquímica). 3pt



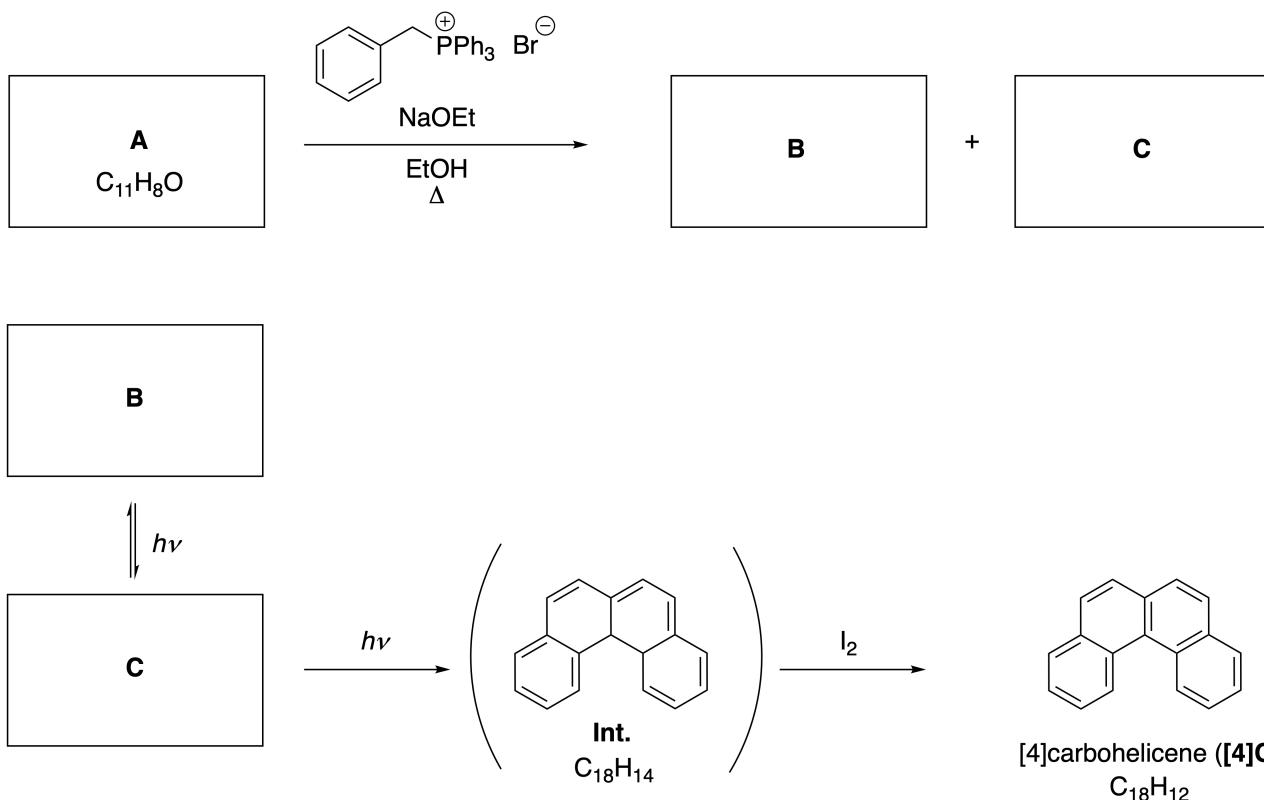
- B.2** Quando iniciada pelo precursor opticamente ativo **J**, a mesma sequência de reações forma um derivado do sumaneno (**K**), também ele oticamente ativo. Os centros estereogênicos em **J** não sofrem inversão durante a reação de metátese. Desenhe a estrutura de **K** com a estereoquímica certa. 4pt

Dynamic Organic Molecules and Their Chirality

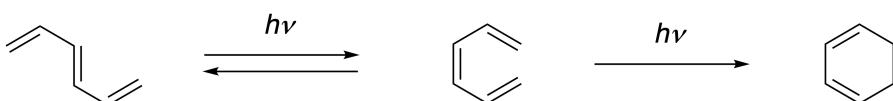
11 % of the total						
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Total
Points	9	3	7	3	4	26
Score						

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.



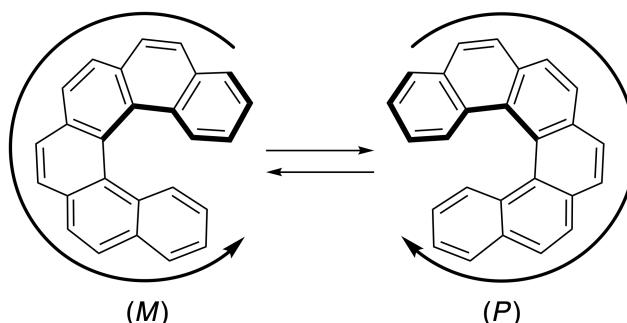
Note: For all of Question 8, please draw alternating single and double bonds in your answers to the problems as depicted in the examples of carbohelicene. Do not use circles for conjugated π systems.

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.

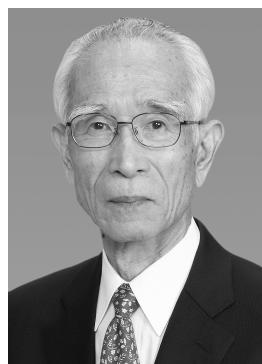
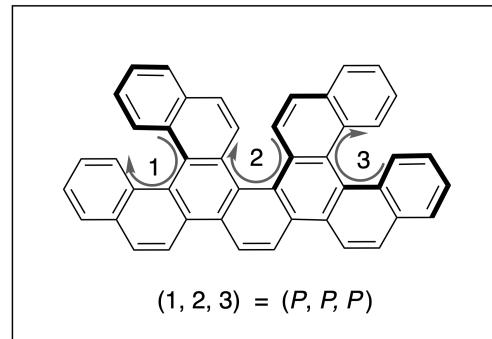
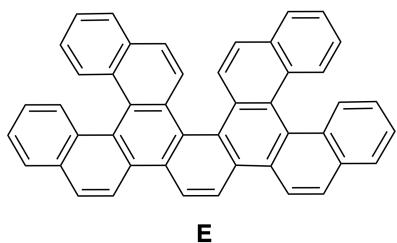
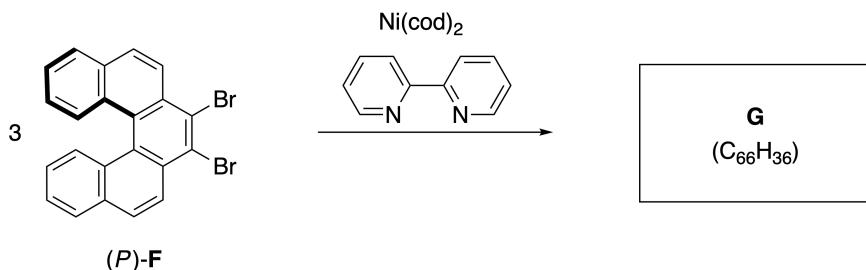
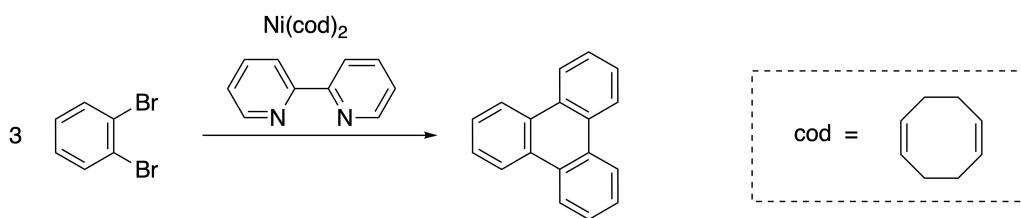


Photo courtesy: The Japan Prize Foundation

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.

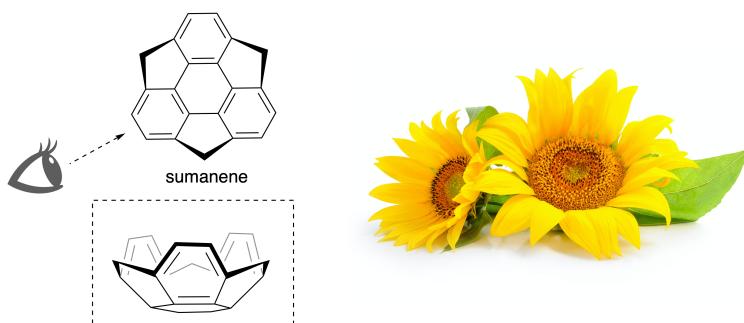


- A.3** The nickel-mediated trimerization of 1,2-dibromobenzene generates triphenylene. When the same reaction is applied to an enantiomer of **F**, (P) -**F**, multiple helicene **G** ($C_{66}H_{36}$) is obtained. Given that interconversion between stereoisomers does not occur during the reaction, **identify 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

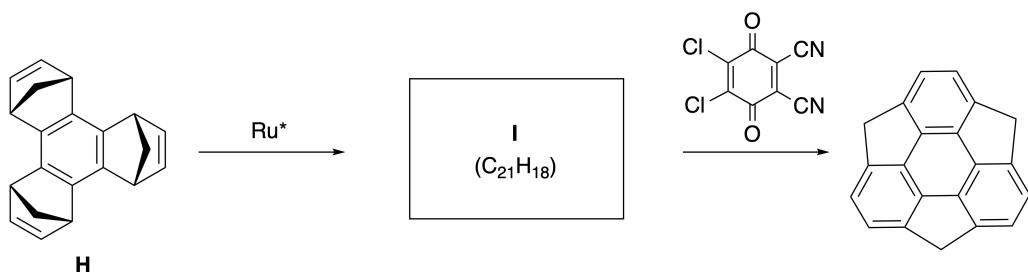
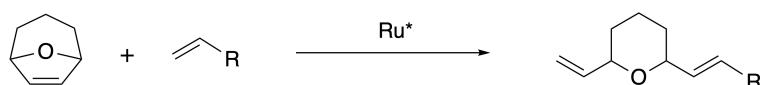


Part B

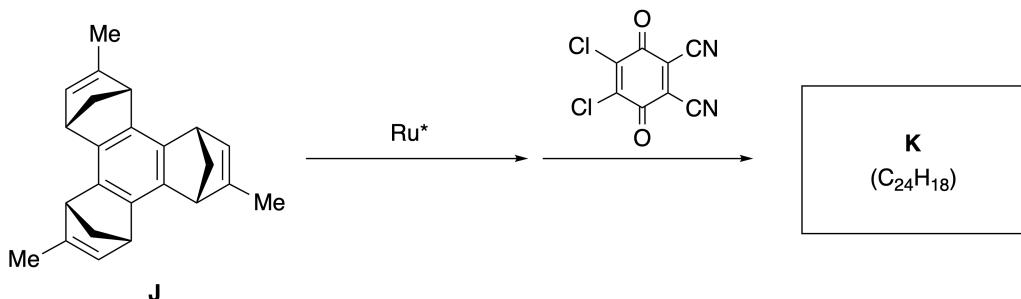
Sumanene is a bowl-shaped hydrocarbon that was first reported in Japan in 2003. The name "sumanene" derives from a Sanskrit-Hindi word "suman" that means sunflower. The synthesis of sumanene was achieved by a reaction sequence that consists of a ring-opening and a ring-closing metathesis.



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



PRT-1 C-8 A-1

A8-1
Portuguese (PRT) (Portugal)

Moléculas Orgânicas Dinâmicas e a sua Quiralidade

Parte A

A.1 (9 pt)

A (3 pts)

B (3 pts)

C (3 pts)

A.2 (3 pt)



PRT-1 C-8 A-2

A8-2
Portuguese (PRT) (Portugal)

A.3 (7 pt)



PRT-1 C-8 A-3

A8-3
Portuguese (PRT) (Portugal)

Parte B

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

PRT-1 C-9 C-1

PRT-1 C-9 C
Beatriz Figueiredo

**IChO
Problem 9
Cover sheet**

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

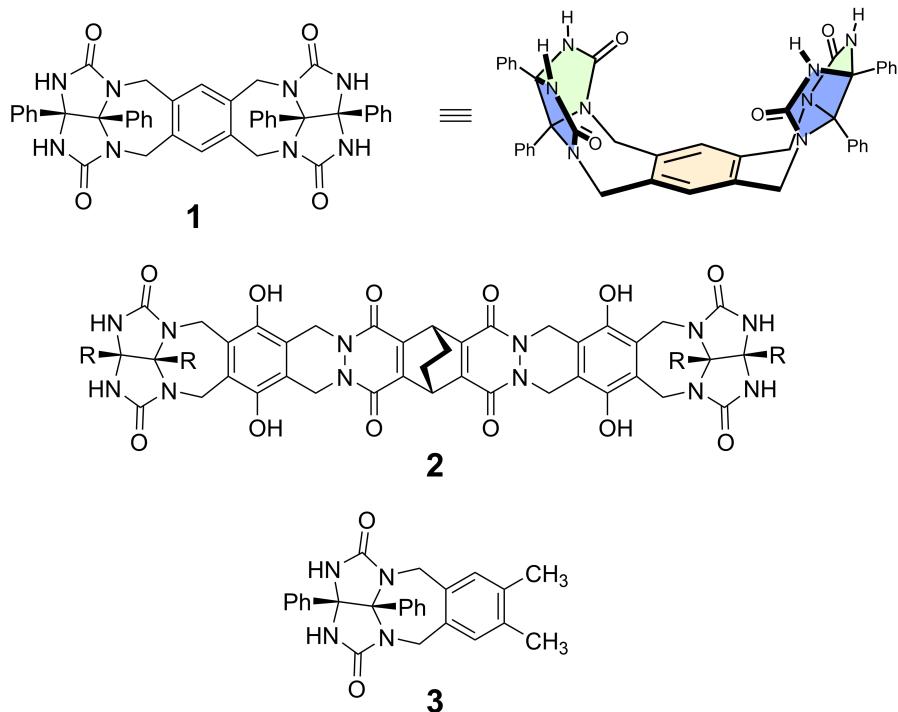
Os Altos e Baixos de uma Cápsula

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

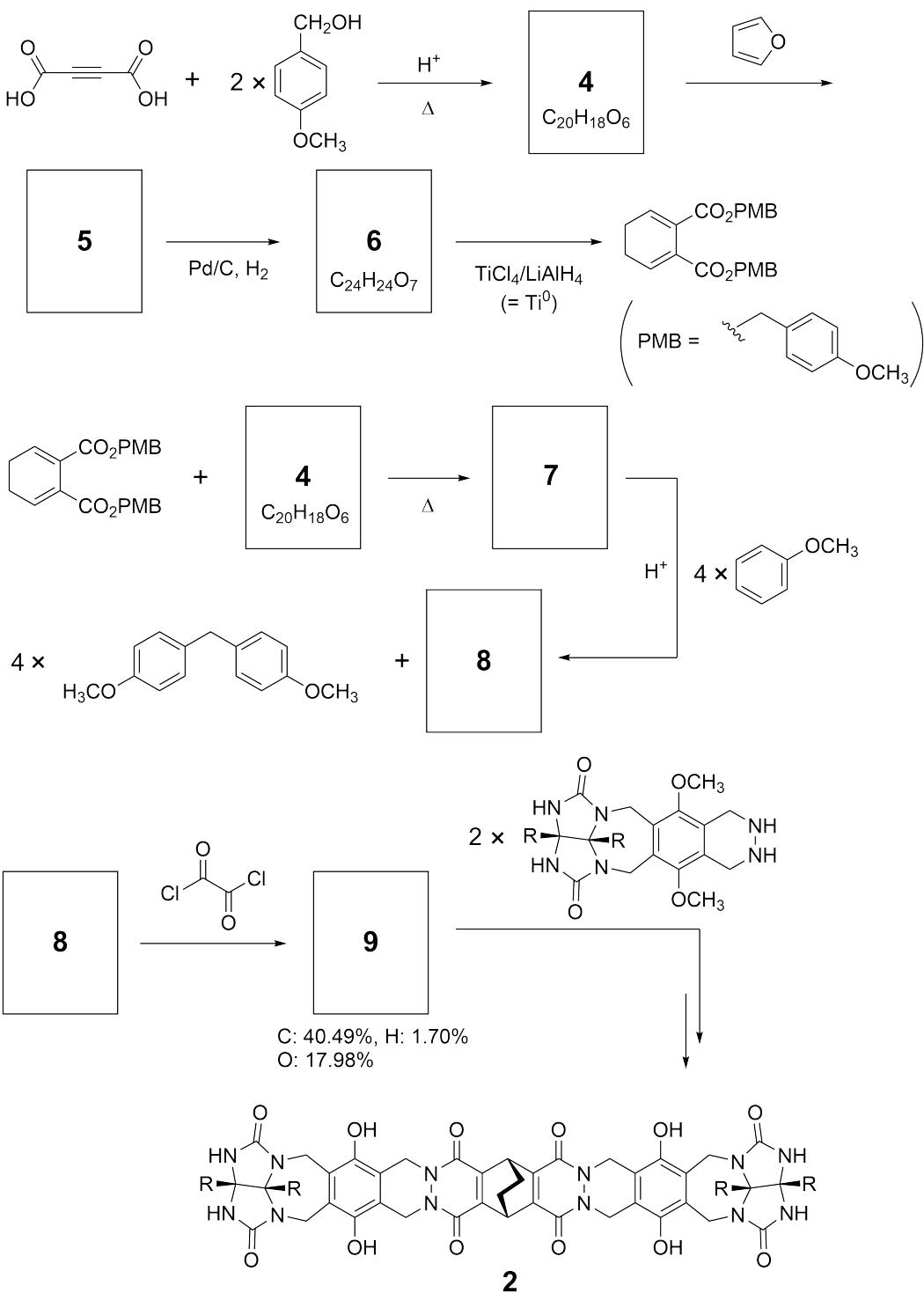
Se descosserem uma bola de ténis obteriam duas formas em formato de U.



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**. Investigou-se o potencial de encapsulação destes compostos.



A figura que se segue representa a rota sintética para obter o composto **2**. Composição elementar do intermediário **9**: C - 40,49%; H - 1,70%; O - 17,98% (percentagem mássica).



- 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 (ver esquema acima).

No espectro de massa do composto **1** foi possível observar o ião correspondente ao seu dímero (**1**₂). Contudo, não se observou o pico correspondente a **3**₂ no espectro de **3**.

Todos os protões NH provenientes de **1** foram observados como magneticamente equivalentes no espe-ctro de RMN de protão de uma solução de **1**₂. O seu desvio químico foi significativamente diferente do dos protões NH do composto **3**. Estes dados indicam que se formam ligações por ponte de hidrogénio entre os grupos NH do composto **1** e os átomos **X** da outra molécula de **1** que forma a cápsula dimérica.

- A.2** **Assinale** com um círculo o(s) átomo(s) **X** no composto **1**. 2pt

- A.3** **Indique** qual é o número de ligações por ponte de hidrogénio na cápsula di- 2pt
mérica (**1**₂).

A cápsula dimérica (**1₂**) tem um espaço interno no qual uma molécula pequena Z, de tamanho apropriado, pode ser encapsulada. Este fenómeno de encapsulação é expresso pela equação que se segue:

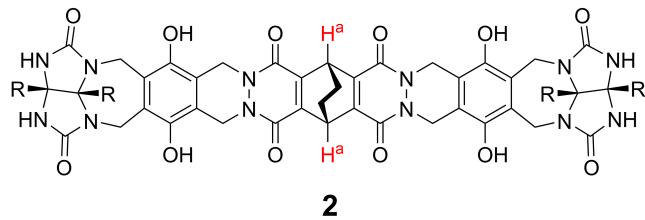


A constante de equilíbrio da encapsulação de Z em **1₂** é dada pela seguinte fórmula:

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

A encapsulação de uma molécula pode ser monitorizada por espectroscopia de RMN. O espectro de RMN de protão de **1₂** em C₆D₆, por exemplo, apresenta sinais diferentes antes e após a adição de CH₄.

O composto **2** também forma uma cápsula dimérica (**2₂**), maior e mais rígida. Adquiriu-se o espectro de RMN de protão de **2₂** em C₆D₆, C₆D₅F e uma mistura de C₆D₆/C₆D₅F; todas as restantes condições foram mantidas constantes. Os desvios químicos dos protões H^a do composto **2** nos diferentes solventes encontram-se descritos na tabela que se segue. 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 um composto diferente com a cápsula completamente preenchida.



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

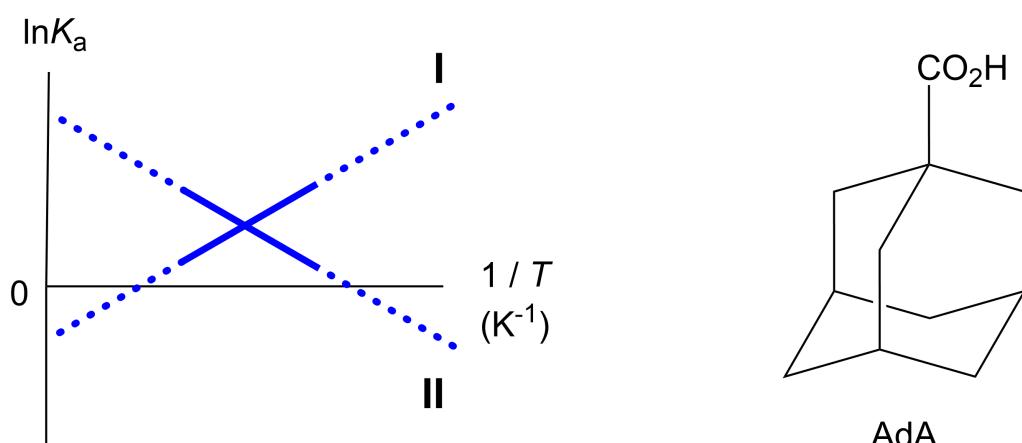
A.4 Indique qual o número de moléculas de C₆D₆ e C₆D₅F encapsuladas em **2₂** em cada um dos casos. 3pt

PRT-1 C-9 Q-5

As experiências de RMN de protão em C_6D_6 revelaram que o composto $\mathbf{2}_2$ pode incorporar uma molécula de ácido 1-adamantanocarboxílico (AdA). Determinaram-se as respetivas constantes de associação (K_a) a várias temperaturas. $[solvent@\mathbf{2}_2]$ denota 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 protão os valores de K_a (equação 2) entre CH_4 e $\mathbf{1}_2$ a várias temperaturas e em C_6D_6 . 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 linha **II**, a variação de entropia (ΔS) é (1) e a variação de entalpia (ΔH) é (2), ou seja, a força motriz para a encapsulação na linha **II** é (3). Assim, a linha **I** corresponde a (4) e a linha **II** corresponde a (5).

A.5 Indique a opção correcta (A ou B) que se aplica em cada um dos números (1)-(5) 3pt para o parágrafo anterior.

	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

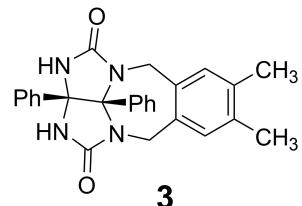
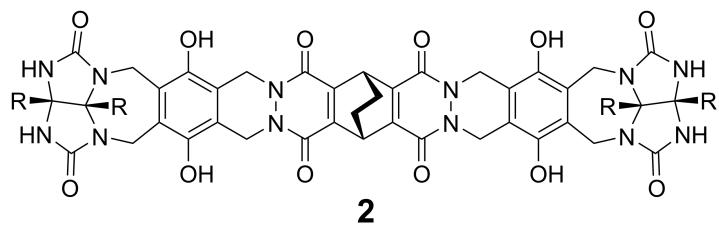
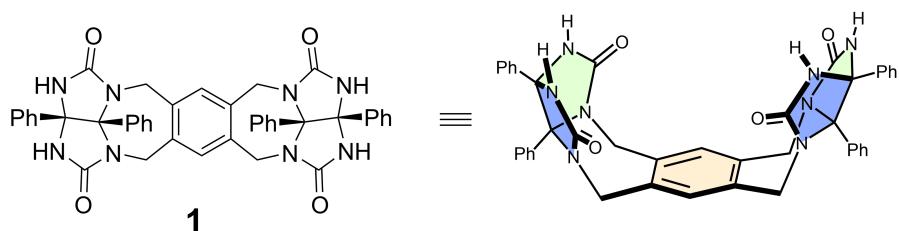
Likes and Dislikes of Capsule

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

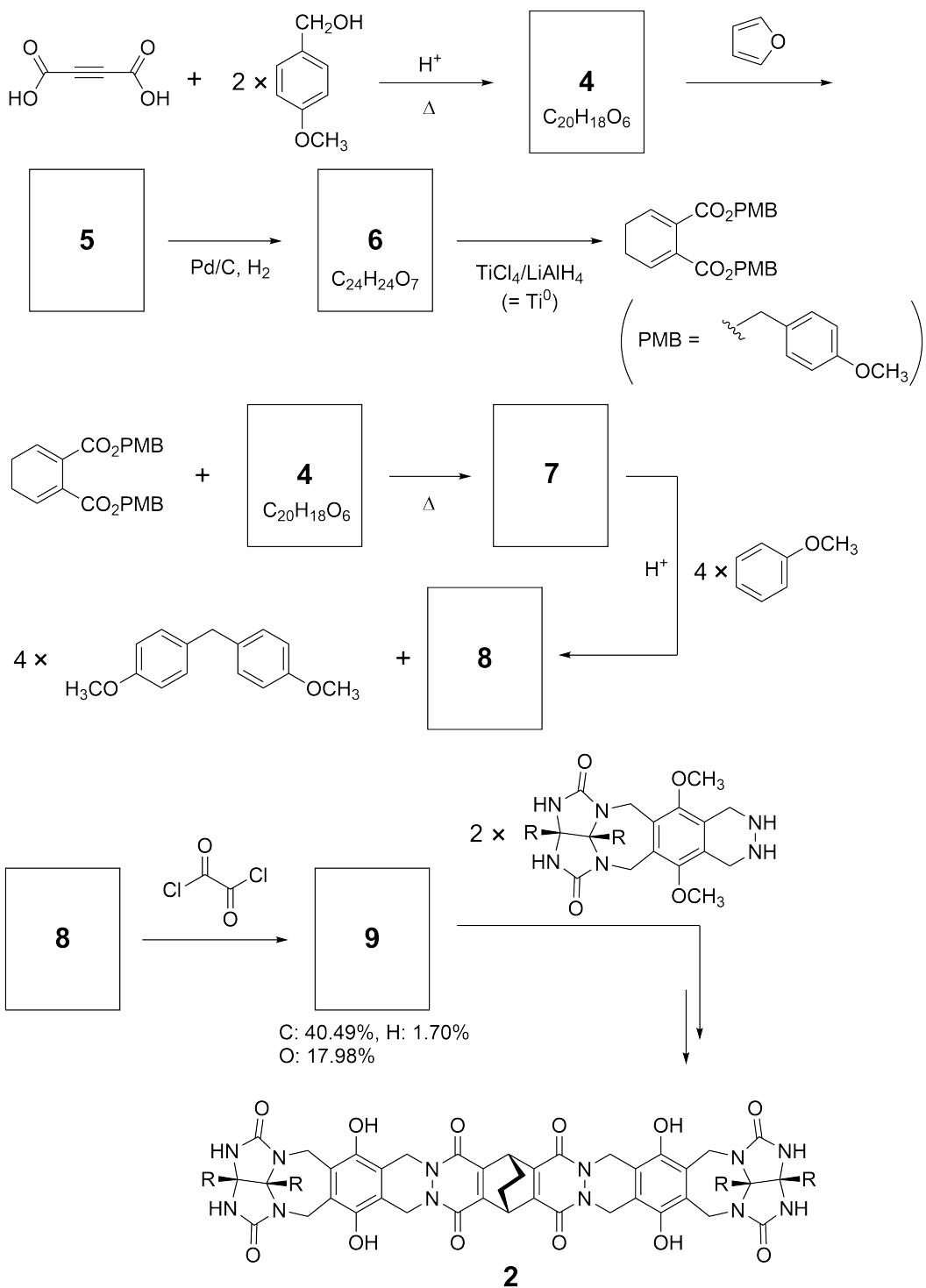
Good kids don't do this, but if you unseam a tennis ball, you can disassemble it into two U-shaped pieces.



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.



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

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:

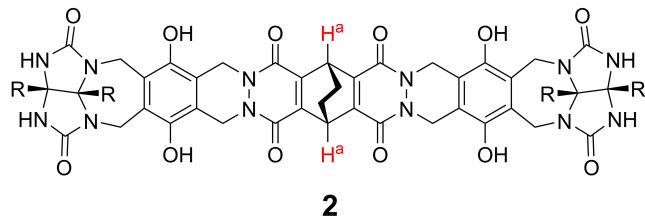


The equilibrium constant of the encapsulation of Z into **1**₂ is given as below:

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

Encapsulation of a molecule into a capsule could be monitored by NMR spectroscopy. For example, **1**₂ in C₆D₆ gave different signals in the ¹H NMR spectra before and after addition of CH₄.

Compound **2** also forms a rigid and larger dimeric capsule (**2**₂). The ¹H NMR spectrum of **2**₂ was measured in C₆D₆, C₆D₅F, and a C₆D₆/C₆D₅F 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.



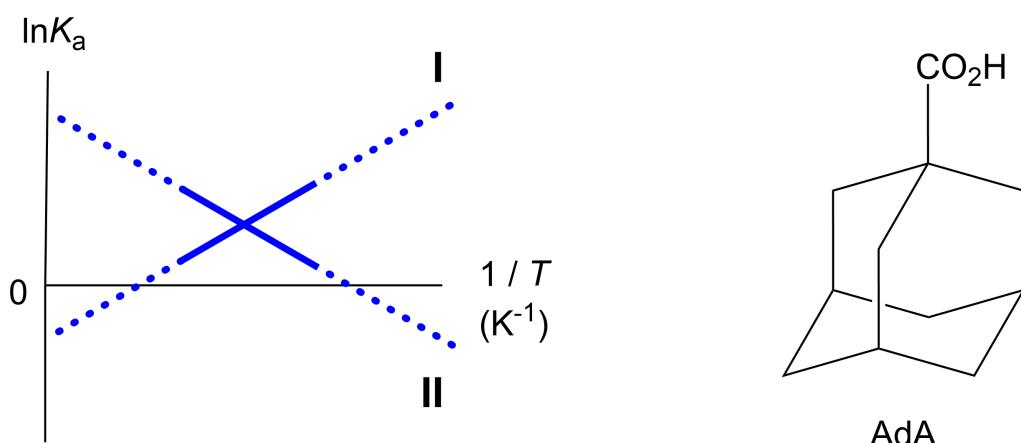
solvent	δ (ppm) of H ^a
C ₆ D ₆	4.60
C ₆ D ₅ F	4.71
C ₆ D ₆ / C ₆ D ₅ F	4.60, 4.71, 4.82

A.4 **Determine** the number of C₆D₆ and C₆D₅F 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



PRT-1 C-9 A-1

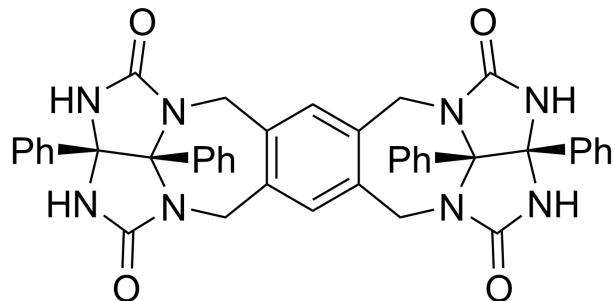
A9-1
Portuguese (PRT) (Portugal)

Os Altos e Baixos de uma Cápsula

A.1 (13 pt)

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

A.2 (2 pt)



A.3 (2 pt)

A.4 (3 pt)

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

A.5 (3 pt)

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

(4) : _____ (5) : _____