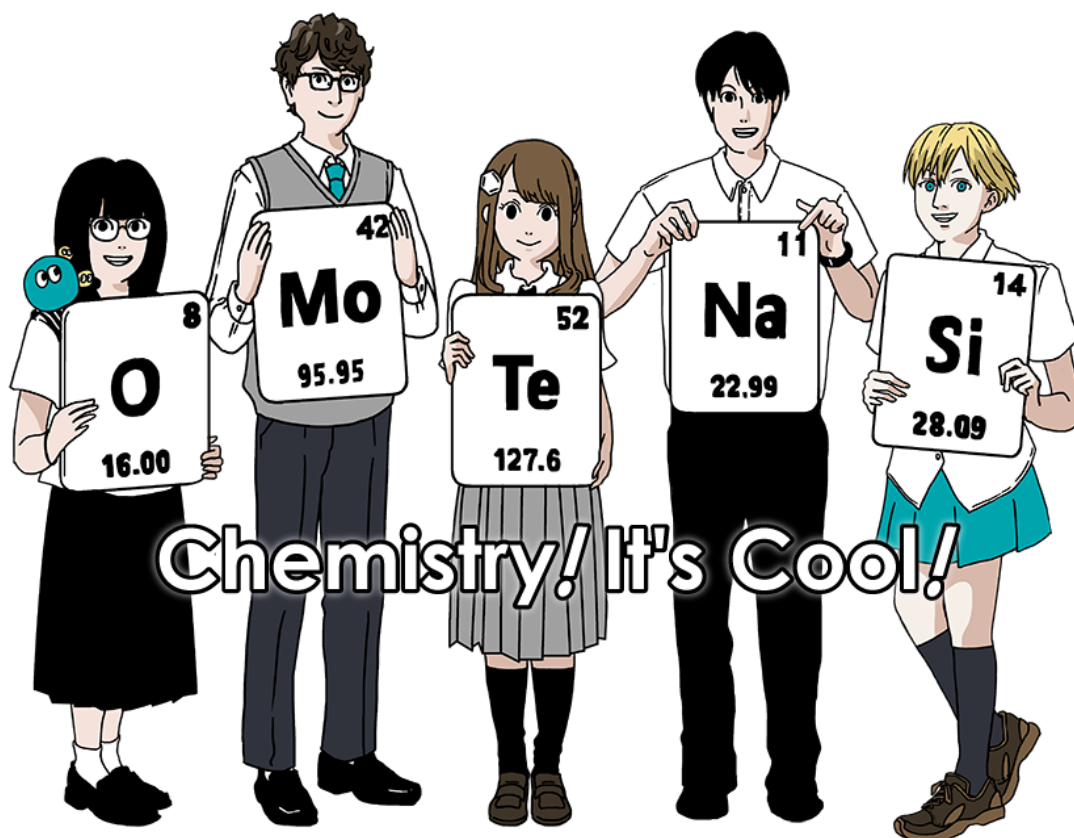


PRT-2 C-0 C-1

**PRT-2 C-0 C**  
João Caldeira

**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 trabalhar unicamente 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
	<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>



## 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	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
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	$PV = nRT$ , onde $P$ é a pressão, $V$ é o volume, $n$ é a quantidade de substância, $T$ é a temperatura absoluta do gás ideal.
Lei de Coulomb	$F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$ , onde $F$ é a força electrostática, $k_e (\approx 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ é a constante de Coulomb, $q_1$ e $q_2$ são as magnitudes das cargas e $r$ é a distância entre as cargas.
Primeira Lei da Termodinâmica	$\Delta U = q + w$ , onde $\Delta U$ 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 $S$	$S = k_B \ln W$ , onde $W$ é o número de micro-estados
A variação de entropia $\Delta S$	$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ , onde $q_{\text{rev}}$ 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 $E^\circ$ 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 $\Delta q$	$\Delta q = nc_m \Delta T$ <p>, onde <math>c_m</math> é a capacidade térmica molar independente da temperatura.</p>
Equação de Nernst para uma reacção redox	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$ <p>, onde <math>C_{\text{ox}}</math> é a concentração de substância oxidada e <math>C_{\text{red}}</math> é a concentração de substância reduzida.</p>
Equação de Arrhenius	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ <p>, onde <math>k</math> é a constante de velocidade, <math>A</math> é o factor pré-exponencial e <math>E_a</math> é a energia de activação.  <math>\exp(x) = e^x</math></p>
Lei de Lambert–Beer	$A = \varepsilon lc$ <p>, onde <math>A</math> é absorvância, <math>\varepsilon</math> é o coeficiente de extinção molar, <math>l</math> é o percurso óptico e <math>c</math> é a concentração da substância.</p>
Equação de Henderson–Hasselbalch	<p>Para o equilíbrio</p> $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ <p>, onde a constante de equilíbrio é <math>K_a</math>,</p> $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Energia de um fóton	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ <p>, onde <math>\nu</math> é a frequência e <math>\lambda</math> é o comprimento de onda.</p>
A soma de uma série geométrica	<p>Quando <math>x \neq 1</math>,</p> $1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Aproximação de uma expressão que pode ser usada para resolver problemas	<p>When <math>x \ll 1</math>,</p> $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$

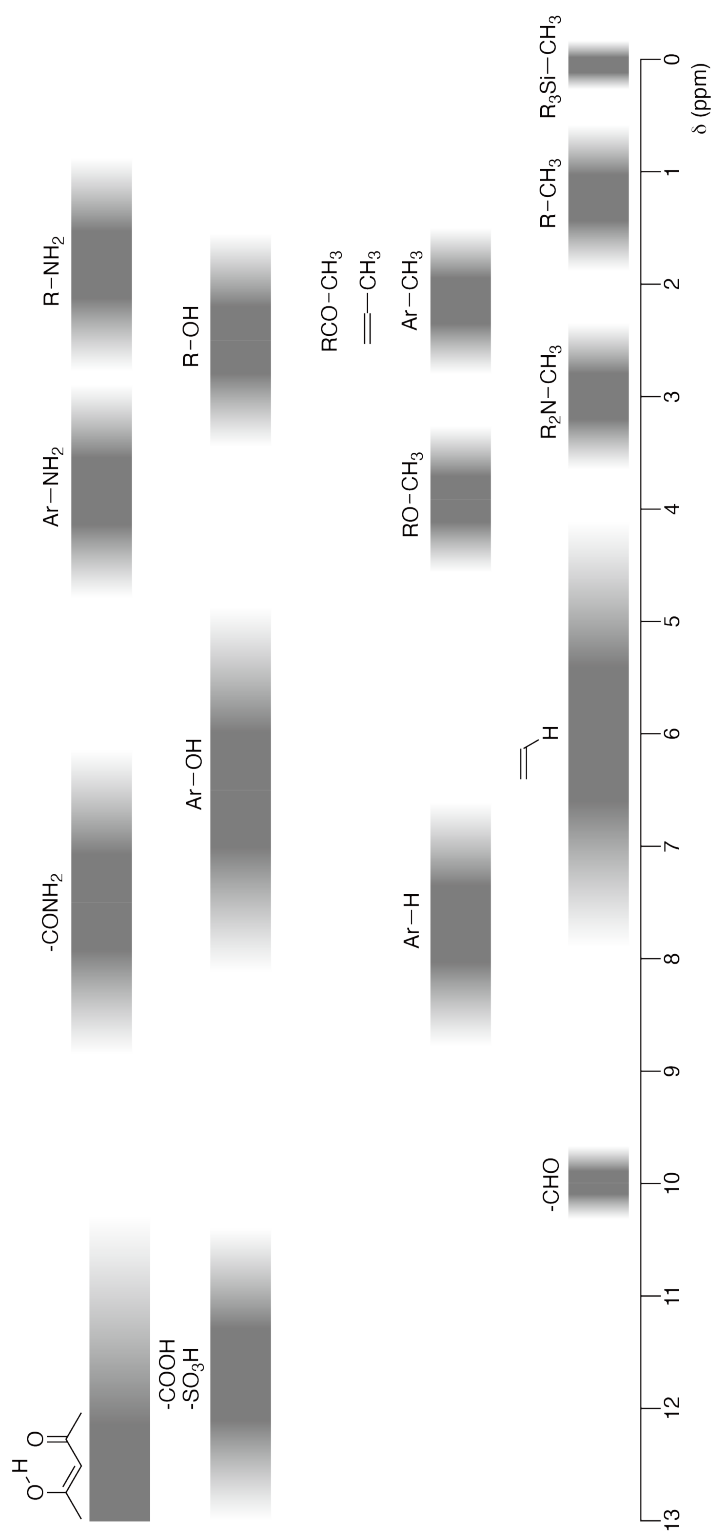
## Tabela Periódica

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

Key:

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

Desvios químicos em RMN de  $^1\text{H}$







PRT-2 C-0 G-8

**G0-8**  
Portuguese (PRT) (Portugal)

---

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

PRT-2 C-1 C-1

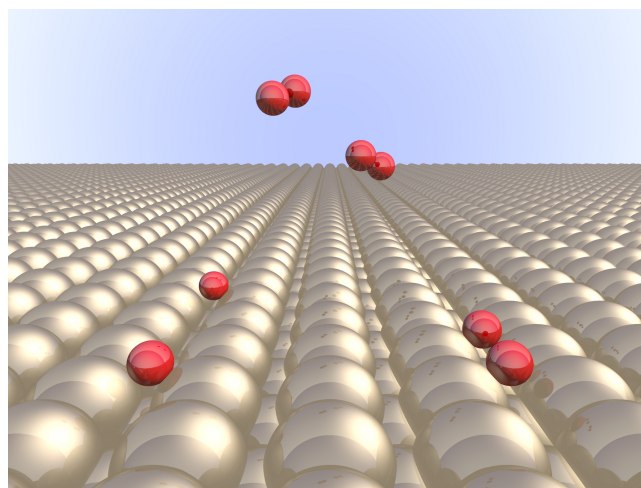
**PRT-2 C-1 C**  
João Caldeira

**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 ( $\text{H}_2$ ) 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  $\text{H}_2$  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  $\text{kJ mol}^{-1}$ . O intervalo entre linhas contínuas é de  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , entre linhas tracejadas é de  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$ , e o intervalo entre linhas tracejadas e contínuas é de  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ . A energia vibracional de ponto zero é ignorada.

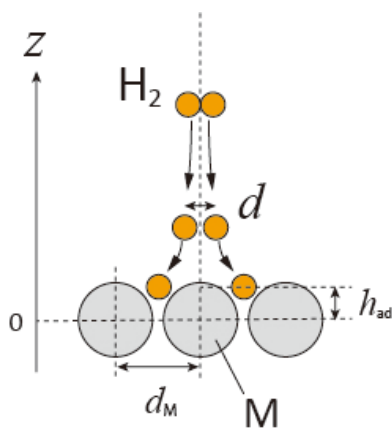


Figura 1. Definição de variáveis. Desenho não está à escala.

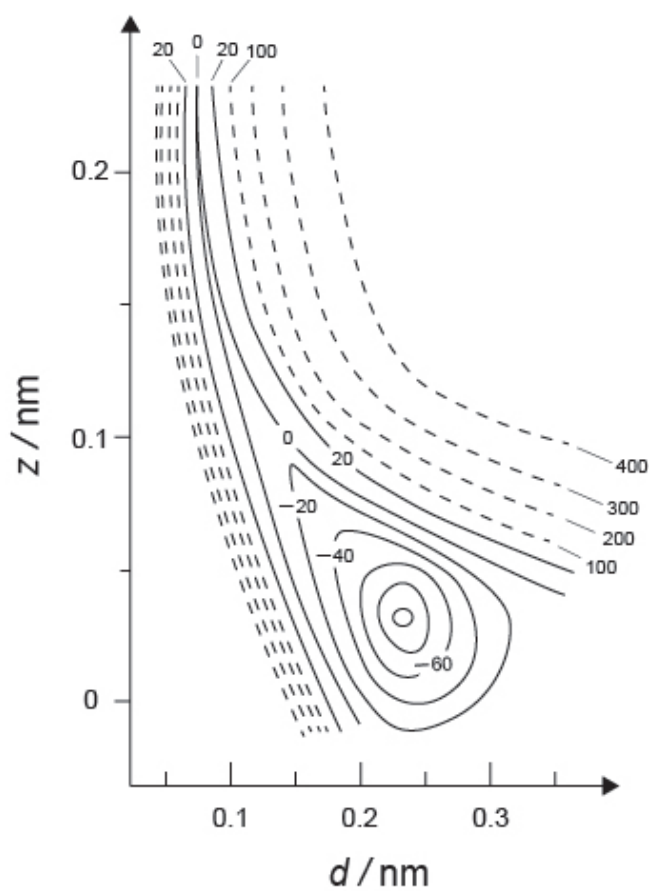


Figura 2. Isograma da energia potencial para a dissociação do  $\text{H}_2$  à superfície do metal.

**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 interatômica para uma molécula de  $H_2$  gasoso.
- (ii) A distância interatômica 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	

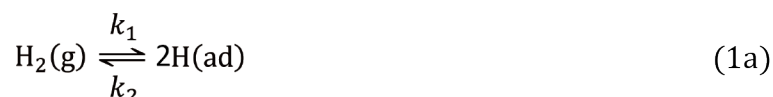
**A.2** Para cada uma das seguintes alíneas (i)-(iii), **escolha** o valor mais próximo de 4pt  
entre as opções A-H.

- (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 $\text{kJ mol}^{-1}$	B. 40 $\text{kJ mol}^{-1}$	C. 60 $\text{kJ mol}^{-1}$	D. 100 $\text{kJ mol}^{-1}$
E. 150 $\text{kJ mol}^{-1}$	F. 200 $\text{kJ mol}^{-1}$	G. 300 $\text{kJ mol}^{-1}$	H. 400 $\text{kJ mol}^{-1}$

## Parte B

Os átomos de hidrogénio adsorvidos são então absorvidos para o corpo do metal ou recombinam 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  $r_3[\text{s}^{-1}]$ , respetivamente. 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  $P_{\text{H}_2}$  é a pressão de  $\text{H}_2$ . De entre os sítios disponíveis à superfície,  $\theta$  ( $0 \leq \theta \leq 1$ ) 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  $\theta$  se mantém constante.

**B.1**  $r_3$  define-se pela seguinte expressão:

5pt

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

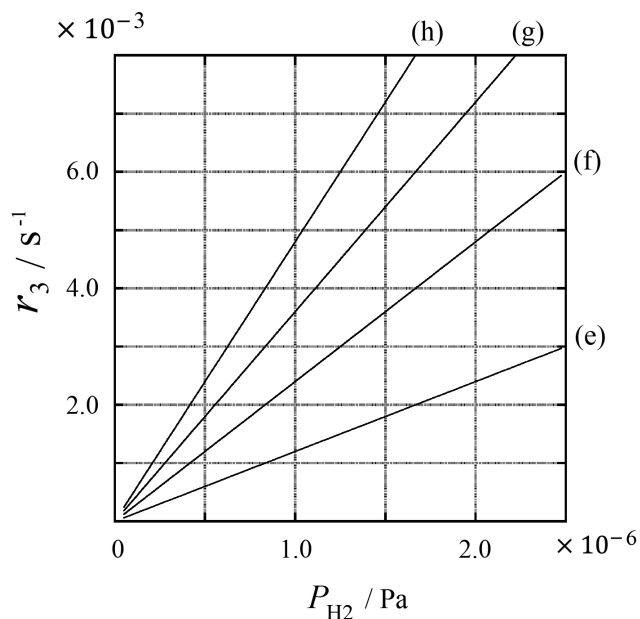
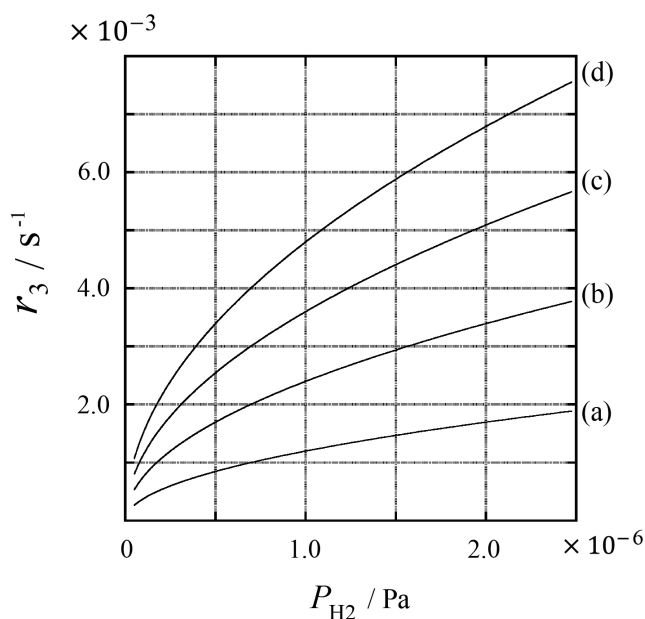
**Exprima**  $C$  usando  $k_1$  e  $k_2$ .

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  $\text{H}_2$  ( $P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ ). 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,  $P_{\text{H}_2}$  diminuiu a uma velocidade constante de  $v = 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$ . Assuma que  $\text{H}_2$  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  $400 \text{ K}$ . 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  $P_{\text{H}_2}$  a esta temperatura, escolha o gráfico correcto de entre as opções (a)–(h). 3pt





PRT-2 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-2 C-1 A-2

**A1-2**  
Portuguese (PRT) (Portugal)

**Parte B**

**B.1** (5 pt)

$C =$  \_\_\_\_\_

**B.2** (3 pt)

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



PRT-2 C-1 A-3

**A1-3**  
Portuguese (PRT) (Portugal)

**B.3** (3 pt)

$k_3 =$  \_\_\_\_\_  $s^{-1}$

**B.4** (3 pt)

\_\_\_\_\_

PRT-2 C-2 C-1

**PRT-2 C-2 C**  
João Caldeira

**IChO**  
**Problem 2**  
**Cover sheet**

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

## Cápsula do tempo isotópica

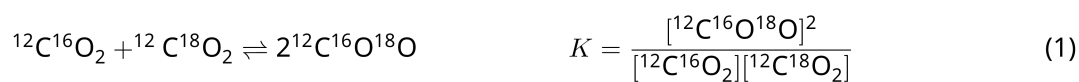
11 % do total da prova					
Questão	A.1	A.2	A.3	A.4	Total
Pontos	8	8	10	9	<b>35</b>
Pontuação					



Moléculas que diferem apenas na sua composição isotópica, como CH<sub>4</sub> e CH<sub>3</sub>D, 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,  $W$ :

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

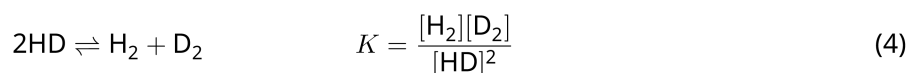
$W = 1$  para  ${}^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  e  ${}^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ . Por outro lado,  $W = 2$  para a molécula de  ${}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  pois os seus átomos de oxigénio são diferenciáveis. Como o lado direito do equilíbrio apresentado na equação 1 tem duas moléculas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

**A.1** A variação de entalpia  $\Delta H$  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  $\Delta H$  converge para um valor constante a altas temperaturas.

A  $\Delta H$  do seguinte processo pode ser explicada pelas vibrações moleculares:



A  $T = 0$  K, para uma molécula diatómica cuja frequência vibracional é  $\nu$  [ $\text{s}^{-1}$ ], 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  $\mu$  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  $\text{H}_2$  possui o número de onda  $4161,0 \text{ cm}^{-1}$ . **Calcule**  $\Delta H$  da reação da equação seguinte a  $T = 0$  K em  $\text{J mol}^{-1}$ . 8pt



Assuma que :

- só a energia vibracional contribui para  $\Delta H$ .
- os valores de  $k$  para  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$  e  $\text{D}_2$  são idênticos.
- A massa de H é 1 Da e a massa de D é 2 Da.

A razão molar de  $\text{H}_2$ , HD e  $\text{D}_2$  num sistema em equilíbrio depende da temperatura. Assim,  $\Delta_{\text{D}_2}$  é definido como a variação da razão molar de  $\text{D}_2$ .

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

$R_{\text{D}_2}$  refere-se ao rácio  $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$  na amostra e  $R_{\text{D}_2}^*$  ao rácio  $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$  a  $T \rightarrow +\infty$ . Note-se que a distribuição de isótopos se torna aleatória a  $T \rightarrow +\infty$ .

**A.3** **Calcule**  $\Delta_{\text{D}_2}$  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  $1.5576 \times 10^{-4}$  e  $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$ , respetivamente. 10pt

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

	$^{12}\text{C}$	$^{13}\text{C}$
abundância natural	0.988888	0.011112

	$^{16}\text{O}$	$^{17}\text{O}$	$^{18}\text{O}$
abundância natural	0.997621	0.0003790	0.0020000

A dependência da temperatura de  $\Delta_{47}$  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  $4.50865 \times 10^{-5}$ . **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 isotópologo mais comum  $\text{CO}_2[47]$  para os seus cálculos. 9pt



PRT-2 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-2 C-2 A-2

# A2-2

Portuguese (PRT) (Portugal)

A.2 (8 pt)

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



PRT-2 C-2 A-3

**A2-3**  
Portuguese (PRT) (Portugal)

**A.3** (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$  \_\_\_\_\_



PRT-2 C-2 A-4

**A2-4**  
Portuguese (PRT) (Portugal)

**A.4** (9 pt)

$T =$  \_\_\_\_\_  $K$

PRT-2 C-3 C-1

**PRT-2 C-3 C**  
João Caldeira

**IChO**  
**Problem 3**  
**Cover sheet**

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

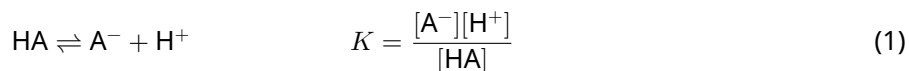
## Lei de Lambert-Beer?

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

Neste problema, ignore a absorvidade 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  $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e  $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , respetivamente. Estas relacionam-se através do seguinte equilíbrio ácido-base:



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.

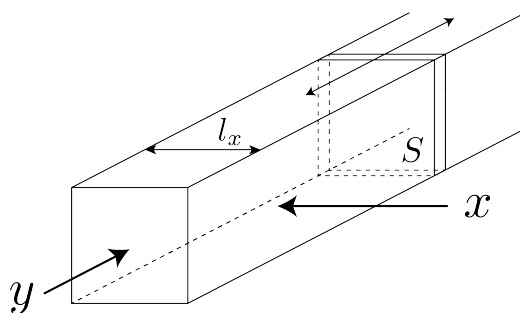
- A.1** A absorvância de **X** foi  $A_1$  ao comprimento de onda  $\lambda_1$ . Então, a solução **X** foi diluída para o dobro do seu volume inicial usando ácido clorídrico com pH = 2.500. Depois da diluição, a absorvância a  $\lambda_1$  ainda era  $A_1$ . **Determine** o rácio  $\epsilon_{HA}/\epsilon_{A^-}$ , onde  $\epsilon_{HA}$  e  $\epsilon_{A^-}$  representam os coeficientes de absorção de HA e de  $A^-$ , respetivamente, a  $\lambda_1$ . 10pt

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 absorvância do gás é  $A = \varepsilon(n/V)l$ , onde  $\varepsilon$ ,  $n$ ,  $V$  e  $l$  são o coeficiente de absorvidade, quantidade de gás, volume do gás e percurso ótico, respetivamente. 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 absorvância do gás ao comprimento de onda  $\lambda_{B1}$ , 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  $\lambda_{B1}$ , onde  $\varepsilon_D$  e  $\varepsilon_M$  representam os coeficientes de absorvidade de D e M, respectivamente. 6pt

**B.2** A absorvância do gás ao comprimento de onda  $\lambda_{B2}$  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  $\lambda_{B2}$ . 6pt



PRT-2 C-3 A-1

**A3-1**  
Portuguese (PRT) (Portugal)

## Lambert-Beer Law?

### Parte A

**A.1** (10 pt)

(Continua na página seguinte)



PRT-2 C-3 A-2

**A3-2**  
Portuguese (PRT) (Portugal)

A.1 (cont.)

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





PRT-2 C-3 A-3

**A3-3**  
Portuguese (PRT) (Portugal)

**Parte B**

**B.1** (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$  \_\_\_\_\_



PRT-2 C-3 A-4

**A3-4**  
Portuguese (PRT) (Portugal)

**B.2** (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$   
\_\_\_\_\_

PRT-2 C-4 C-1

**PRT-2 C-4 C**  
João Caldeira

**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  $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$  a  $25^\circ\text{C}$  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

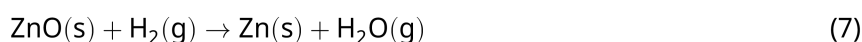
**A.2** Uma solução aquosa saturada de  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  com  $\text{pH} = 7.00$  foi preparada e filtrada. Foi adicionado  $\text{NaOH}$  ao filtrado para aumentar o pH para 12.00. **Calcule** a percentagem molar de zinco que precipita ao aumentar o pH de 7.00 para 12.00. Ignore mudanças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

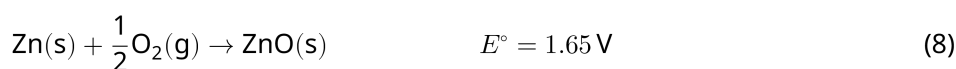


O óxido de zinco é então reduzido a zinco metálico através da reacção com hidrogénio:



**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 permita a reacção (7) a  $300^\circ\text{C}$ . As energias de Gibbs de formação do óxido de zinco e vapor de água a  $300^\circ\text{C}$  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.)  $E^\circ$ , a  $25^\circ\text{C}$  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



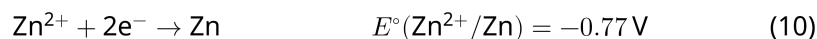
Mt. Fuji

- 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  $-38^\circ\text{C}$  (Fevereiro) e  $3776\text{ m}$ , 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 reacção (8) é  $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^\circ\text{C}) = -3.26 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $-38^\circ\text{C}$  e 1 bar.

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





PRT-2 C-4 A-1

**A4-1**  
Portuguese (PRT) (Portugal)

## A Química Redox do Zinco

### Parte A

**A.1** (6 pt)

\_\_\_\_\_ < pH < \_\_\_\_\_



PRT-2 C-4 A-2

**A4-2**  
Portuguese (PRT) (Portugal)

**A.2** (5 pt)

\_\_\_\_\_ %





PRT-2 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-2 C-4 A-4

**A4-4**  
Portuguese (PRT) (Portugal)

**B.3** (5 pt)

\_\_\_\_\_ v



PRT-2 C-4 A-5

**A4-5**  
Portuguese (PRT) (Portugal)

**B.4** (9 pt)

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

PRT-2 C-5 C-1

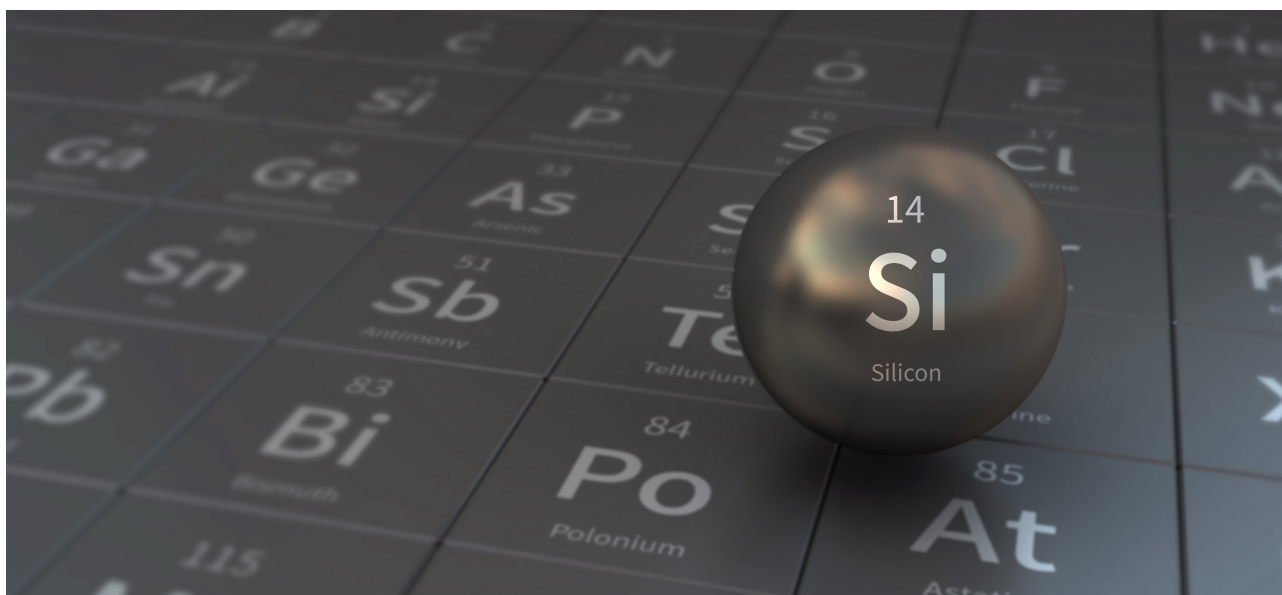
**PRT-2 C-5 C**  
João Caldeira

**ICHO**  
**Problem 5**  
**Cover sheet**

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

## O Silício Misterioso

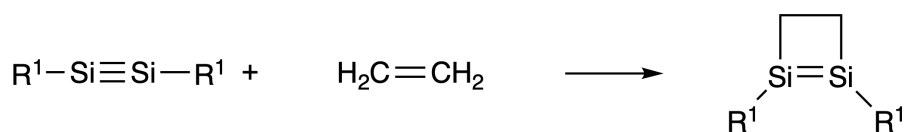
12% do total da prova								
Questão	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Total
Pontos	9	7	6	10	5	15	8	<b>60</b>
Pontuação								



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

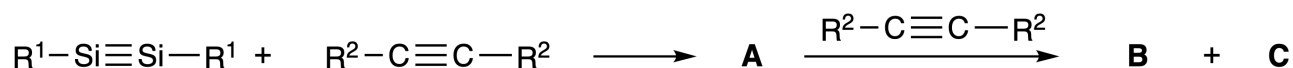
### Parte A

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 cíclico 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 das 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

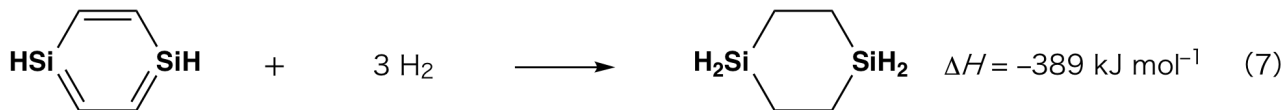
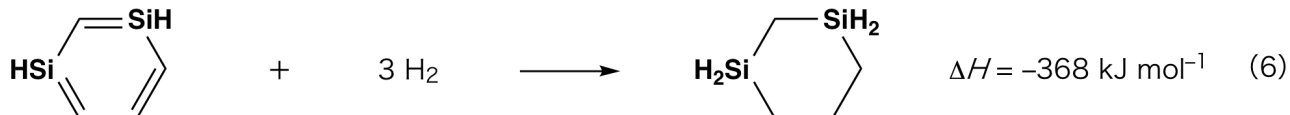


Fig. 1

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**  $\Delta H$  para a transformação de **D** em **E**. Assuma que  $\Delta H$  não depende da temperatura. 6pt

A isomerização de **C** para **D** ou **E** ocorre através da transformação de ligações  $\pi$  em ligações sigma, sem que ocorra a quebra de ligações sigma. Uma análise por RMN de  $^{13}\text{C}$  revelou um sinal para a estrutura  $\text{Si}_2\text{C}_4$  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  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , Si, e C. 10pt

## Parte B

O Silício forma compostos de coordenação elevada (> 4 substituintes) com elementos eletronegativos como o Flúor. 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 $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ :

• Preparação

Solução aquosa **F**: 0.855 g de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (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

Efetou-se uma titulação por precipitação da solução **F** (50.0 mL) através da adição gota a gota da solução **G**, na presença do indicador xylenol laranja que coordena com o  $\text{Ce}^{3+}$ . 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  $\text{Ce}^{3+}$  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  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  com  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ . 5pt

### • Reação de $\text{CCl}_4$ com $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ :

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

Adicionaram-se  $x$  gramas de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  a  $\text{CCl}_4$  (500.0 g) e aqueceu-se a mistura resultante a 300° C num reator selado e resistente a pressão. No final, o  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  que não reagiu e o  $\text{NaCl}$  formado pela reação foram removidos da mistura reacional por filtração. O líquido filtrado foi diluído para um volume final de 1.00 L com  $\text{CCl}_4$  (solução **H**). Os espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{19}\text{F}$  da solução **H** revelaram a presença de  $\text{SiF}_4$  como o único composto de silício. No espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  foi também possível identificar sinais correspondentes a  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$  e  $\text{CF}_4$  (Tabela 1). A razão entre as integrações dos sinais do espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  são proporcionais ao número de núcleos de flúor.

Tabela 1

$^{19}\text{F}$ NMR	$\text{CFCl}_3$	$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	$\text{CF}_3\text{Cl}$	$\text{CF}_4$
Razão de integração	45.0	65.0	18.0	2.0



O  $\text{SiF}_4$  é hidrolisado a  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  de acordo com a equação 8:



A uma solução **H** (10 mL) foi adicionado um excesso de água para a hidrólise completa do  $\text{SiF}_4$ . O  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  gerado na hidrólise foi isolado, neutralizado e completamente convertido em  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (solução aquosa **J**).

O precipitado resultante da filtração realizada no passo inicial (sublinhado acima), constituído por  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  e  $\text{NaCl}$ , 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  $\text{NaCl}$  ou  $\text{SiO}_2$  não tem impacto nas titulações em questão.

<b>B.2</b>	<b>Calcule</b> a massa de $\text{NaCl}$ produzida no reator (sublinhado acima). <b>Calcule</b> também a massa ( $x$ [g]) de $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ usado como reagente de partida.	15pt
------------	---	------

<b>B.3</b>	77.8 % do $\text{CCl}_4$ usado não reagiu. <b>Calcule</b> a massa de $\text{CF}_3\text{Cl}$ formado.	8pt
------------	--	-----





PRT-2 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)

$C_6H_6$  : \_\_\_\_\_  $\text{kJ mol}^{-1}$ , **C** : \_\_\_\_\_  $\text{kJ mol}^{-1}$



PRT-2 C-5 A-2

**A5-2**  
Portuguese (PRT) (Portugal)

**A.3** (6 pt)

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

**A.4** (10 pt)

**D** (5 pts)

**E** (5 pts)



PRT-2 C-5 A-3

**A5-3**  
Portuguese (PRT) (Portugal)

**Parte B**

**B.1** (5 pt)

---

**B.2** (15 pt)

(Continua na página seguinte)



PRT-2 C-5 A-4

**A5-4**  
Portuguese (PRT) (Portugal)

**B.2 (cont.)**

NaCl : \_\_\_\_\_ g, Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> : \_\_\_\_\_ g



PRT-2 C-5 A-5

**A5-5**  
Portuguese (PRT) (Portugal)

**B.3** (8 pt)

$\text{CF}_3\text{Cl}$  : \_\_\_\_\_ g

PRT-2 C-6 C-1

**PRT-2 C-6 C**  
João Caldeira

**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	<b>45</b>
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:

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

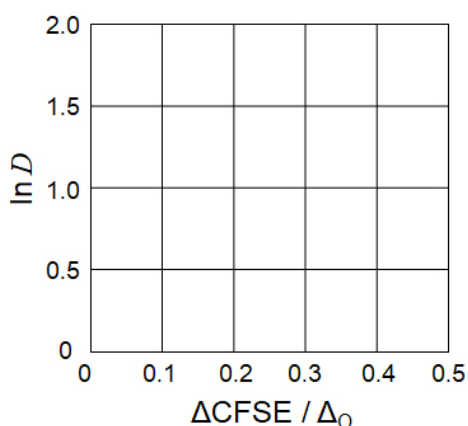
onde  $[M]_s$  e  $[M]_l$  são as concentrações de  $M^{n+}$  nos silicatos e no magma, respetivamente. A tabela que se segue contém os valores de  $D$  dos iões  $Cr^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  como exemplos.

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

Sejam  $\Delta_O$  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  $\Delta_T$  e  $EECC^T$  as respetivas energias num campo  $T_d$ .

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

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



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 metálicos. 3pt

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



## Parte B

Um óxido metálico misto **A**, que contém  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , 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  $d_{z^2}$ ).

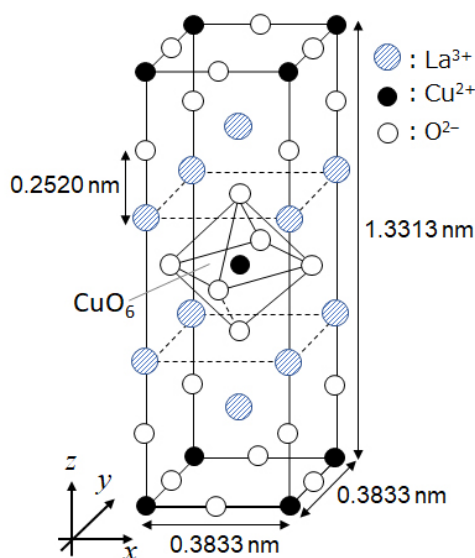


Fig. 1

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 esuárico ( $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$  - diácido). A pirólise de **B** em ar seco revela uma perda de 29.1% de massa até aos  $200^\circ\text{C}$  atribuída a perda de águas de cristalização, seguida por uma perda até  $700^\circ\text{C}$  atribuída à libertação de  $\text{CO}_2$ . A perda total de massa na transformação de **B** em **A** é de 63.6%. Salienta-se que apenas é libertada água e  $\text{CO}_2$  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  $\text{Cu}^{2+}$  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  $\text{La}^{3+}$  é substituído por um ião  $\text{Sr}^{2+}$  forma-se uma lacuna na estrutura cristalina capaz de conduzir eletricidade. Deste modo, um óxido **A** dopado com  $\text{Sr}^{2+}$  apresenta supercondutividade abaixo dos 38K. Quando se realizou esta reação de substituição em **A** foram criadas  $2.05 \times 10^{27}$  lacunas. $\text{m}^{-3}$ .

- B.4** Calcule a percentagem de substituição de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$  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  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  coordenados a dois iões  $\text{Cu}^{2+}$  (Fig. 2A). Este exibe uma elevada simetria estrutural, com dois eixos de simetria que passam pelos átomos de carbono dos quatro grupos  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  e um eixo de simetria que passa pelos dois átomos de  $\text{Cu}^{2+}$ , todos ortogonais entre si. Quando um ligando dicarboxilato é usado em vez de  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  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  $\text{Cu}^{2+}$  (Fig. 2C). O ângulo  $\theta$  entre as direções de coordenação dos dois carboxilatos, indicadas pelas setas na Fig. 2B, determinam a estrutura do complexo.  $\theta$  é  $0^\circ$  para **L1**. Note que os átomos de hidrogénio não foram representados na Figura 2.

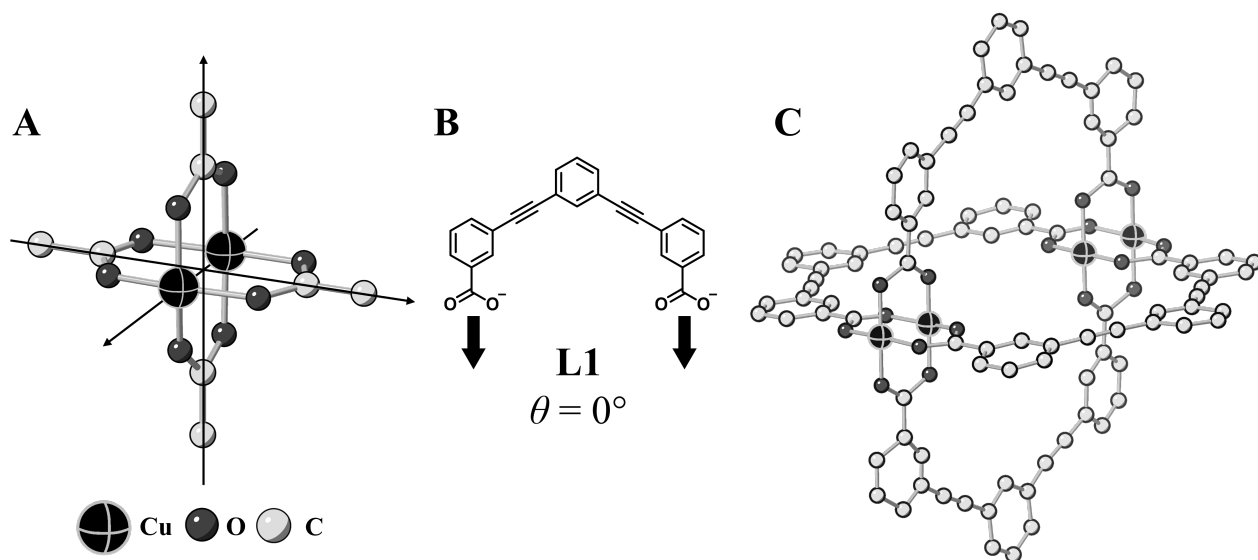
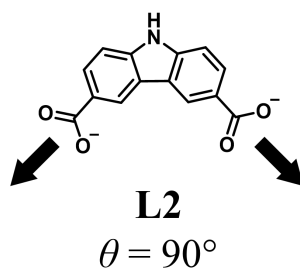


Fig. 2

- C.1 O ângulo  $\theta$  do dicarboxilato planar **L2**, abaixo, é de  $90^\circ$ . **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  $\text{Cu}^{2+}$ . Assuma que apenas os grupos  $\text{CO}_2^-$  em **L2** coordenam com os iões  $\text{Cu}^{2+}$ . 5pt



Um complexo de zinco,  $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ , 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, **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  $[Zn_4O(L3)_3]_n$ , 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 hidrogénio foram omitidos na Figura 3.

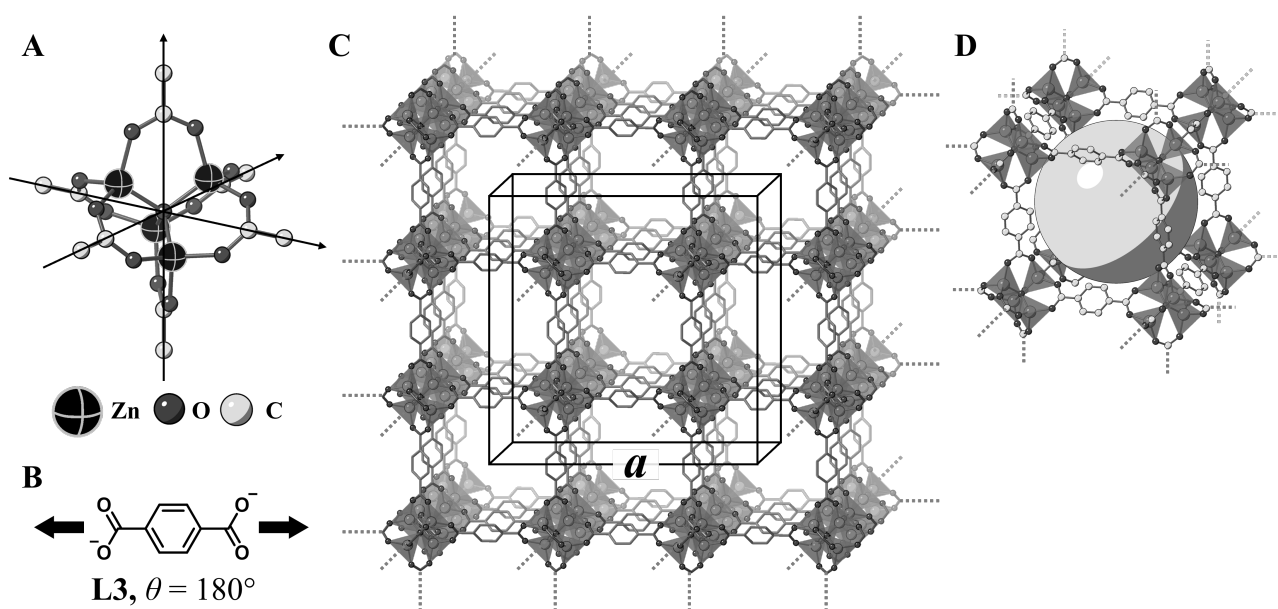


Fig. 3

**C.2** O polímero **X** tem uma célula unitária cúbica de lado  $a$  (Fig. 3C) e uma densidade de  $0.592 \text{ g cm}^{-3}$ . **Calcule**  $a$  em [cm]. 5pt

**C.3** O polímero **X** contém um número considerável de poros. 1g de **X** pode acumular  $3.0 \times 10^2 \text{ mL}$  de gás  $CO_2$  a 1 bar e  $25^\circ \text{ C}$  nos seus poros. **Calcule** o número médio de moléculas de  $CO_2$  por poro. 5pt



PRT-2 C-6 A-1

**A6-1**  
Portuguese (PRT) (Portugal)

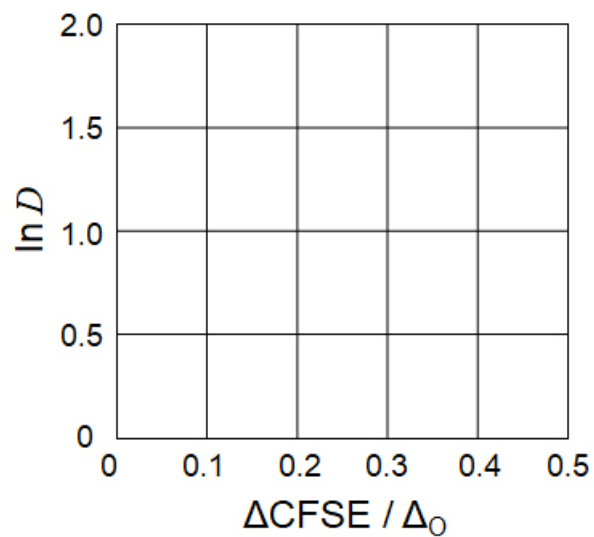
## A Química de Estado-Sólido dos Metais de Transição

### Parte A

**A.1** (6 pt)

$\text{Cr}^{2+}$  : \_\_\_\_\_  $\Delta_o$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  : \_\_\_\_\_  $\Delta_o$ ,  $\text{Co}^{2+}$  : \_\_\_\_\_  $\Delta_o$

**A.2** (3 pt)



$D$ : \_\_\_\_\_

**A.3** (3 pt)

\_\_\_\_\_



PRT-2 C-6 A-3

**A6-3**  
Portuguese (PRT) (Portugal)

**Parte B**

**B.1** (6 pt)

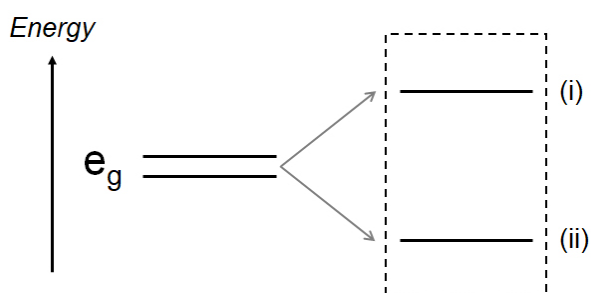
A : \_\_\_\_\_, B : \_\_\_\_\_

**B.2** (4 pt)

$l_x =$  \_\_\_\_\_ nm,  $l_z =$  \_\_\_\_\_ nm

**B.3** (4 pt)

(i) : \_\_\_\_\_ , (ii) : \_\_\_\_\_



**B.4** (4 pt)

\_\_\_\_\_ %





PRT-2 C-6 A-5

**A6-5**  
Portuguese (PRT) (Portugal)

**Parte C**

**C.1** (5 pt)

$n =$  \_\_\_\_\_,  $m =$  \_\_\_\_\_

**C.2** (5 pt)

$a =$  \_\_\_\_\_ cm



PRT-2 C-6 A-6

**A6-6**  
Portuguese (PRT) (Portugal)

**C.3** (5 pt)

---

PRT-2 C-7 C-1

**PRT-2 C-7 C**  
João Caldeira

**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	<b>36</b>
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.



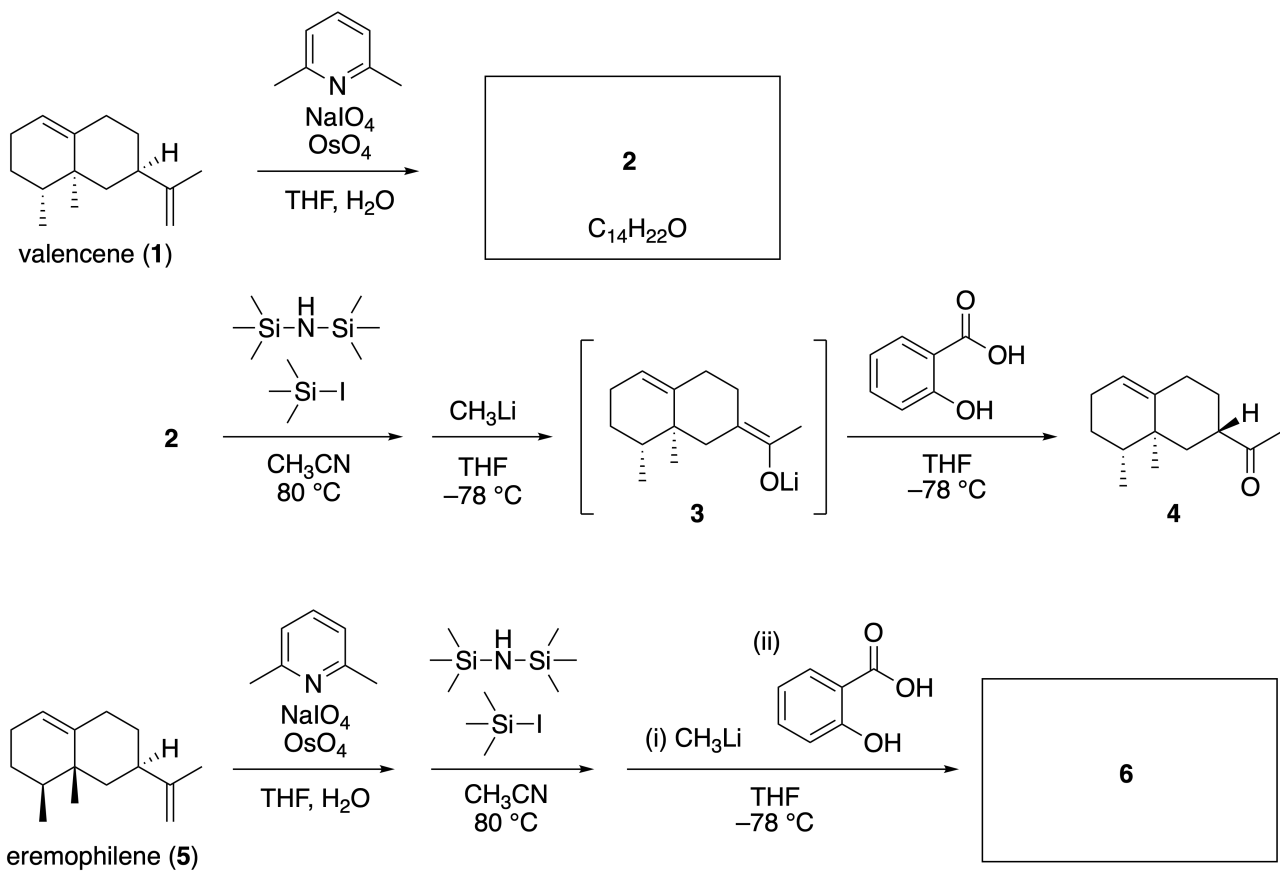
Foto: Tohoku Univ.

### Parte A

A *linariifolianona* 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.



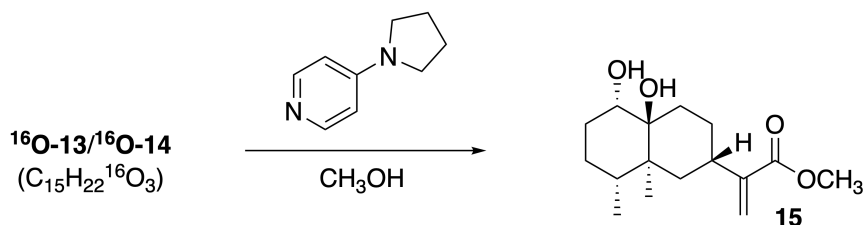
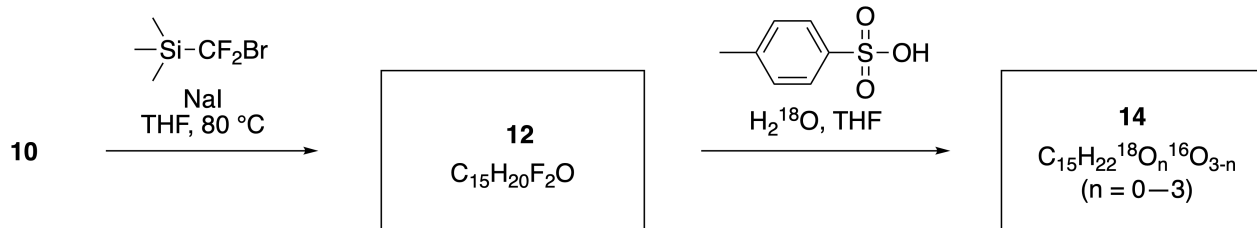
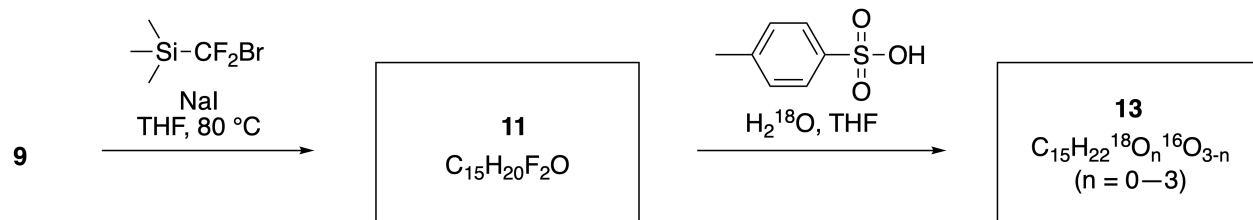
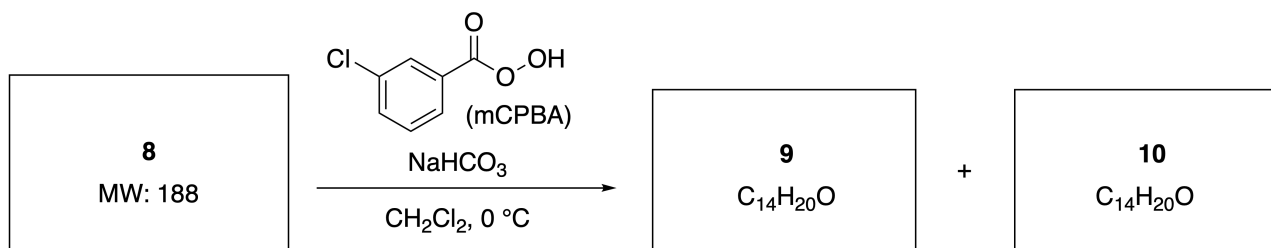
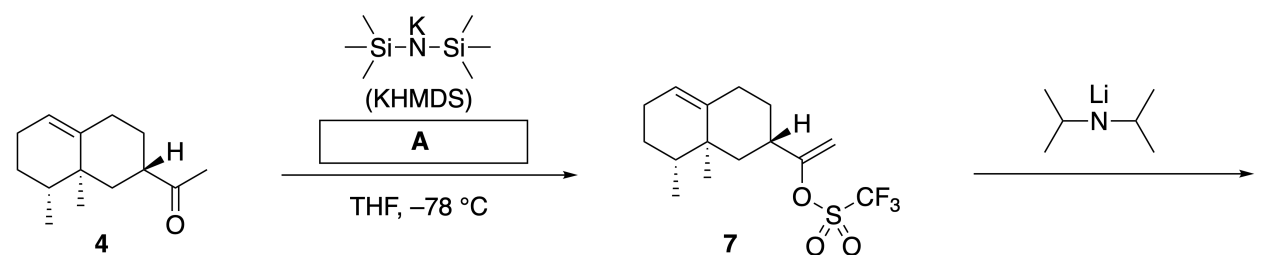
*Inula linariifolia*



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

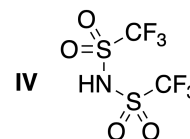
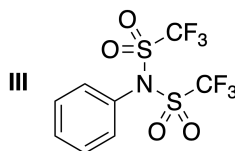
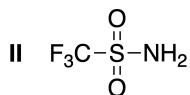
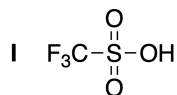
A cetona **4** é posteriormente convertida no éster **15** de acordo com o esquema reacional que se segue. O composto **8** (massa molecular: 188 g/mol) retém todos os centros estereogénicos presentes em **7**. Os

compostos **9** e **10** têm cinco centros estereogénicos e nenhuma ligação dupla carbono-carbono. Assuma que para a síntese das *lineariifolianonas*  $^{18}\text{O}$ -marcadas **13** e **14** a partir de **11** e **12**, respectivamente, foi usado  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  em vez de  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ . Os compostos **13** e **14** são isómeros isotópicos. Excetuando a marcação isotópica, tanto **13** como **14** dão origem a composto **15**, abaixo, com estereoquímica idêntica.



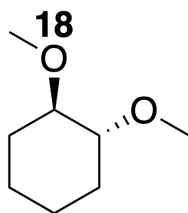
A.2 Escolha a estrutura apropriada para A.

2pt



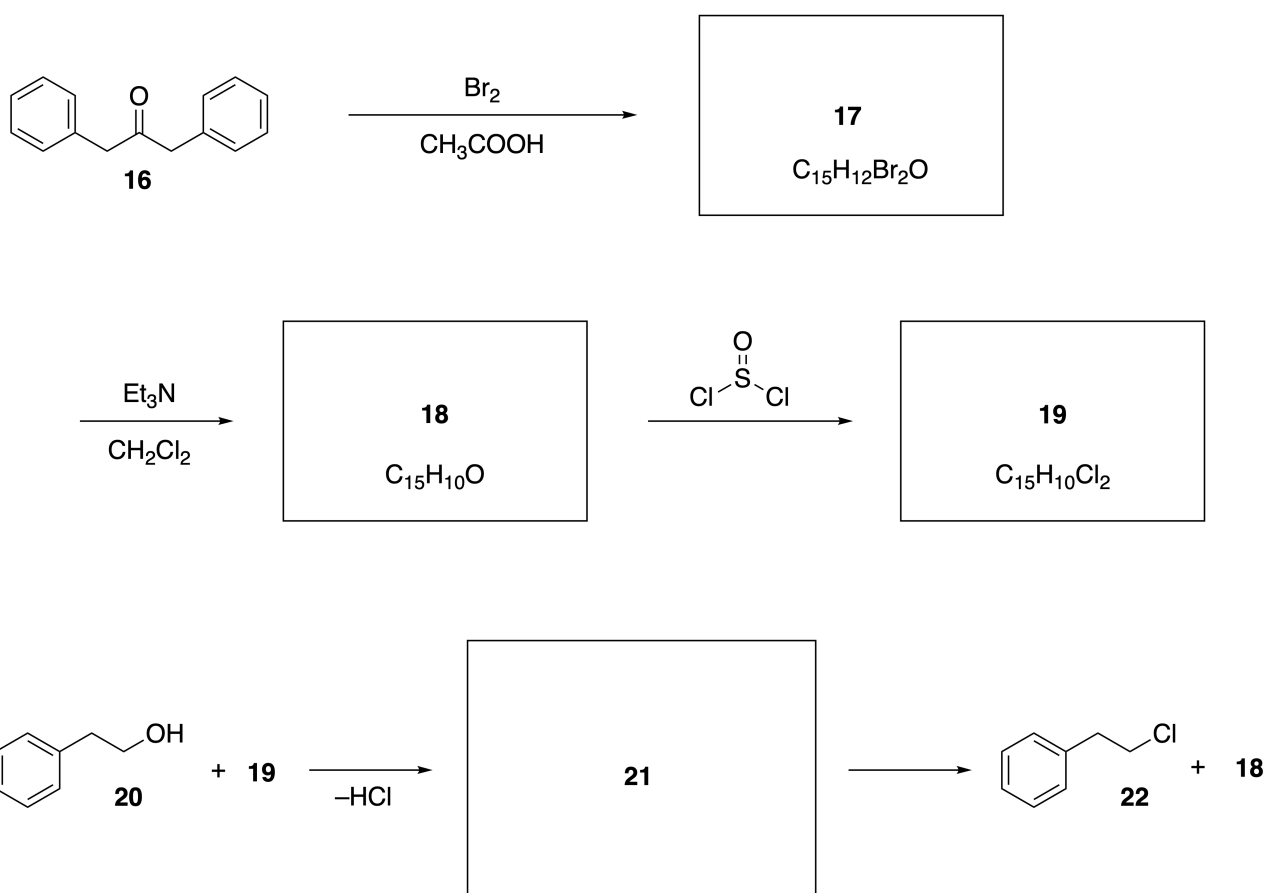
A.3 **Desenhe** as estruturas **8-14**; indique explicitamente a estereoquímica quando necessário. **Assinale** também os átomos de  $^{18}\text{O}$  introduzidos em **13** e **14** de acordo com o exemplo que se segue.

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**.



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) **20**:  $\delta$  7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)

**21**:  $\delta$  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





PRT-2 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)

**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-2 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-2 C-8 C-1

**PRT-2 C-8 C**  
João Caldeira

**IChO**  
**Problem 8**  
**Cover sheet**

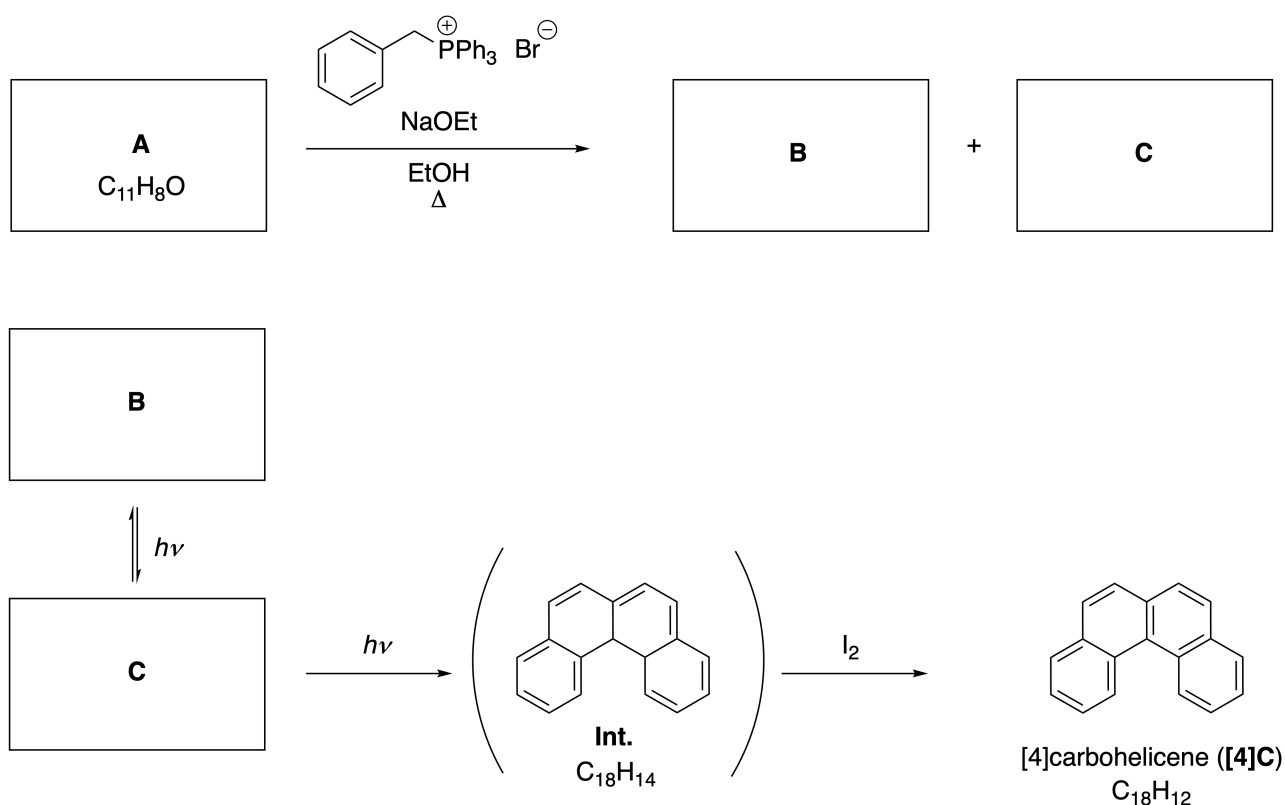
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Moléculas Orgânicas Dinâmicas e a sua Quiralidade

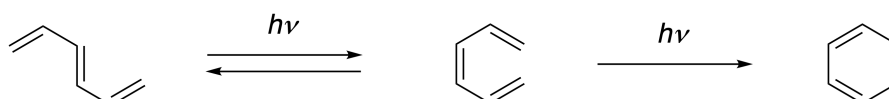
11% do total da prova						
Questão	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Total
Pontos	9	3	7	3	4	<b>26</b>
Pontuação						

### Parte A

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos com ligações sucessivas nas posições *orto* são designados de [n]carbohelicenos (n representa o número de anéis de seis lados). O [4]carboheliceno (**[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.

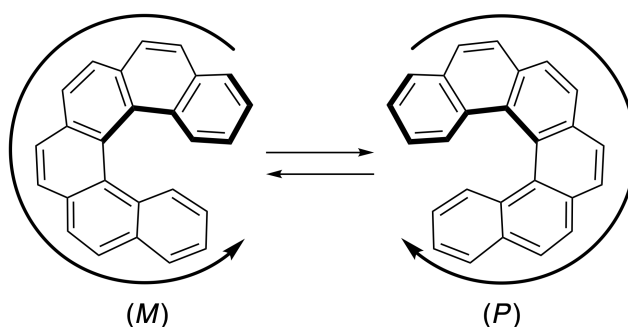


**Nota: No problema 8 não utilize círculos para designar sistemas  $\pi$  conjugados. Em vez disso utilize ligações simples e duplas alternadas, tal como representado nos exemplos do carboheliceno.**

**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  $^1\text{H}$  do composto **D** são os que se seguem:  
[**D** ( $\delta$ , ppm in  $\text{CS}_2$ , 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.

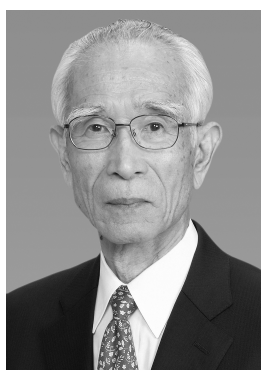
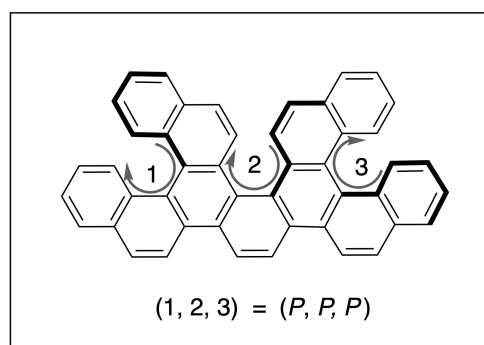
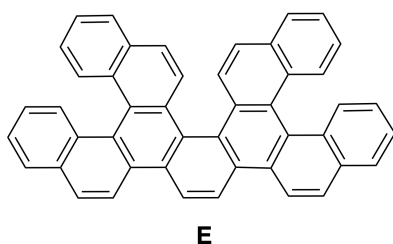
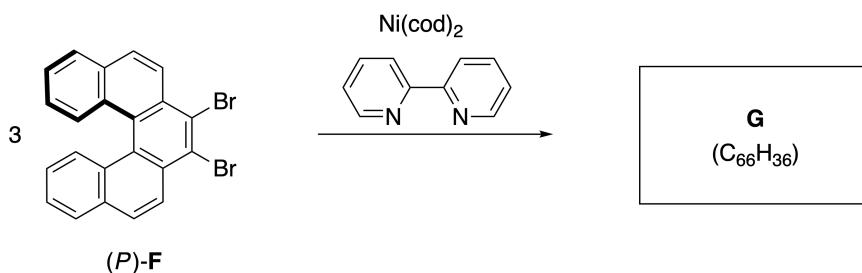
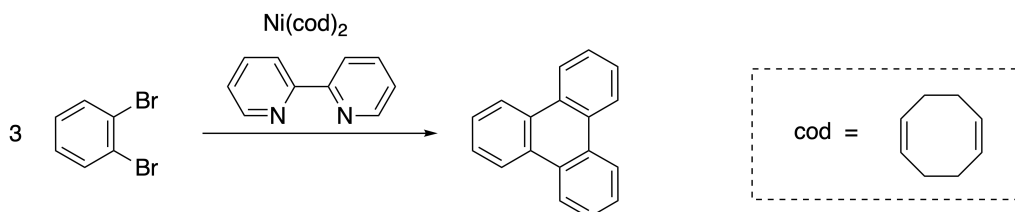


Foto: The Japan Prize Foundation

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*).

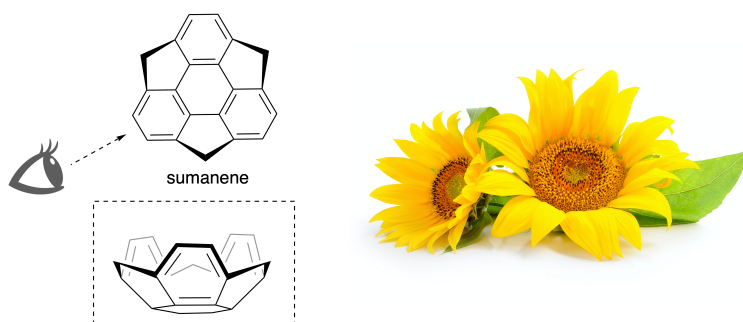


- A.3** A trimerização do 1,2-dibromobenzeno catalisada por Níquel forma trifenileno. 7pt  
Quando a mesma reação é aplicada a um enantiómero de **F**, (***P***)-**F**, formam-se múltiplos helicenos **G** ( $C_{66}H_{36}$ ). Dado que no decorrer da reação não ocorre interconversão entre estereoisómeros, **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*).

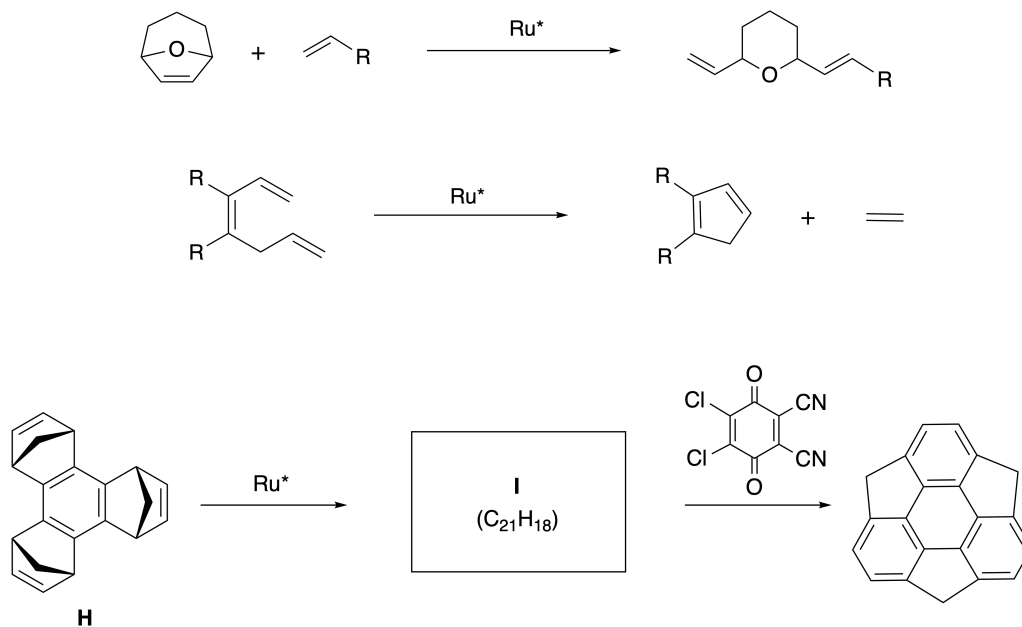


## Parte B

O Sumaneno é um hidrocarboneto em formato 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.

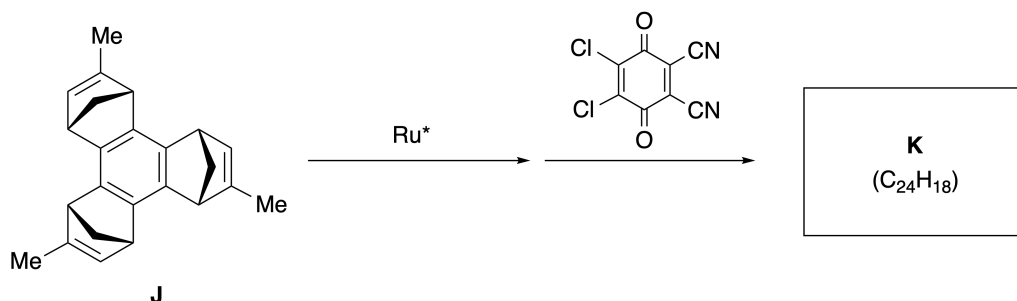


Em baixo são apresentados exemplos de reações de metátese catalisadas por um catalisador de Ruténio ( $\text{Ru}^*$ ).



**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 opticamente ativo. Os centros estereogénicos em **J** não sofrem inversão durante a reação de metátese. **Desenhe** a estrutura de **K** com a estereoquímica certa. 4pt



PRT-2 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-2 C-8 A-2

**A8-2**  
Portuguese (PRT) (Portugal)

**A.3** (7 pt)



PRT-2 C-8 A-3

**A8-3**  
Portuguese (PRT) (Portugal)

**Parte B**

**B.1** (3 pt)

**B.2** (4 pt)

PRT-2 C-9 C-1

**PRT-2 C-9 C**  
João Caldeira

**IChO**  
**Problem 9**  
**Cover sheet**

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

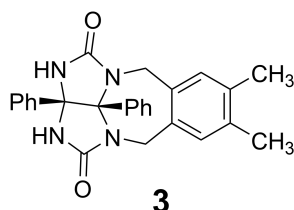
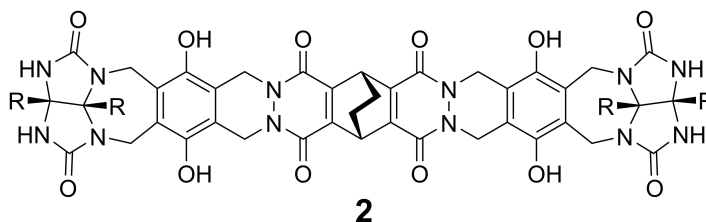
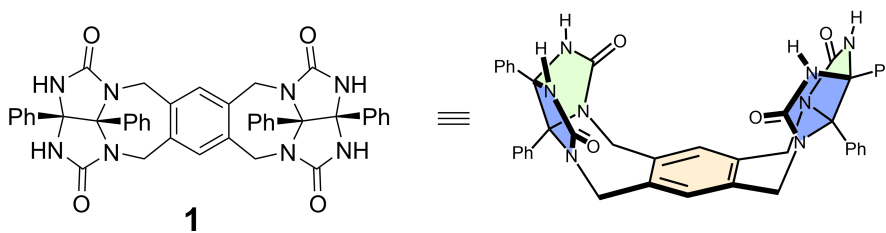
## Os Altos e Baixos de uma Cápsula

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

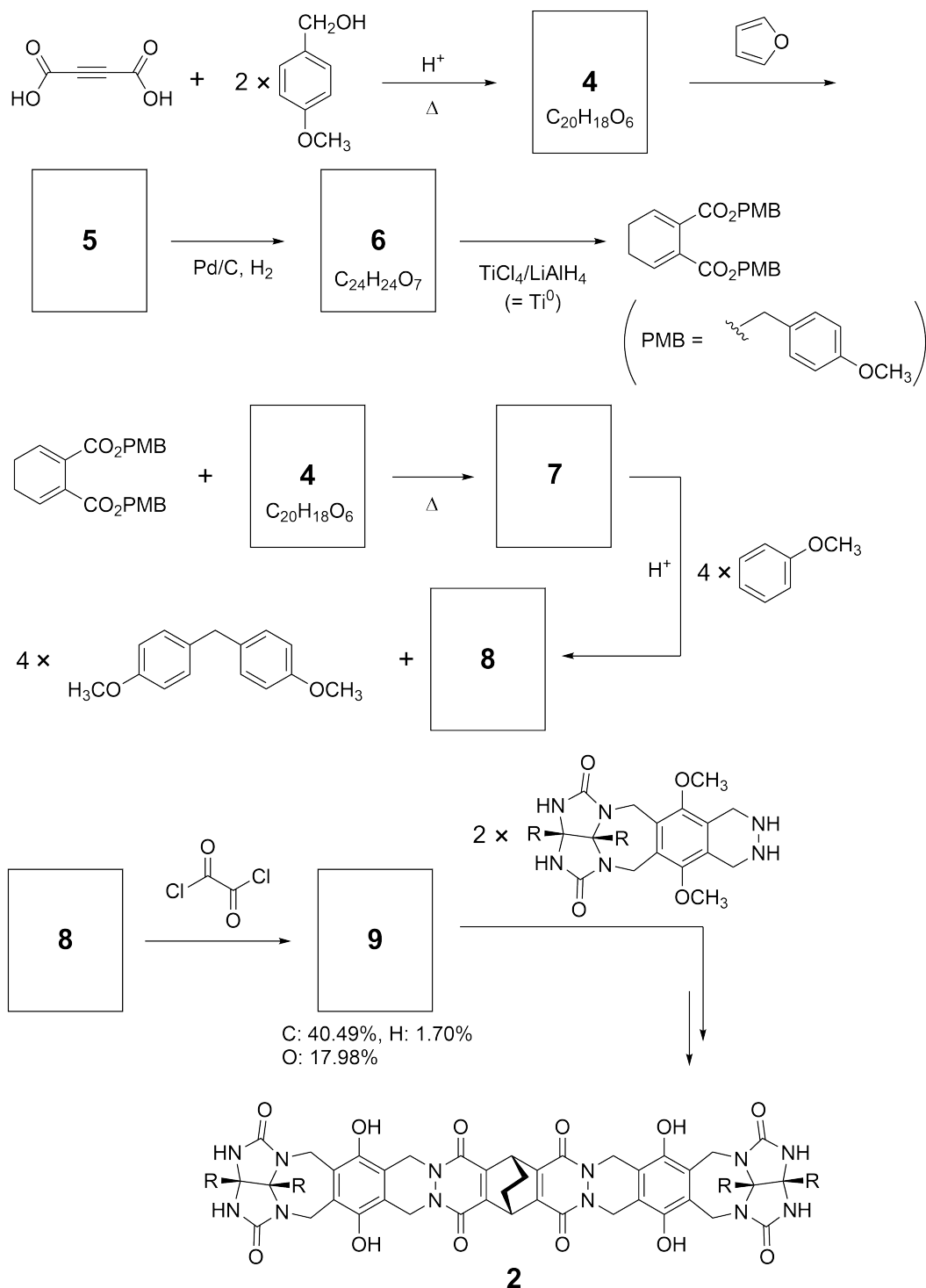
Se descoberssem uma bola de ténis obteriam duas formas em formato de U.



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 "PMB" como grupo substituinte em vez de desenhar a estrutura do grupo *p*-metoxibenzil (ver esquema acima). 13pt

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

Todos os prótons NH provenientes de **1** foram observados como magneticamente equivalentes no espectro de RMN de próton de uma solução de **1**<sub>2</sub>. O seu desvio químico foi significativamente diferente do dos prótons 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 dimérica (**1**<sub>2</sub>). 2pt



A cápsula dimérica ( $1_2$ ) 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:

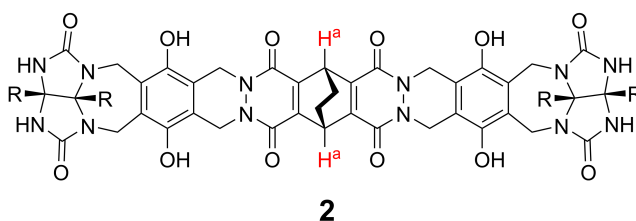


A constante de equilíbrio da encapsulação de Z em  $1_2$  é dada pela seguinte fórmula:

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

A encapsulação de uma molécula pode ser monitorizada por espectroscopia de RMN. O espectro de RMN de protão de  $1_2$  em  $C_6D_6$ , por exemplo, apresenta sinais diferentes antes e após a adição de  $CH_4$ .

O composto **2** também forma uma cápsula dimérica ( $2_2$ ), maior e mais rígida. Adquiriu-se o espectro de RMN de protão de  $2_2$  em  $C_6D_6$ ,  $C_6D_5F$  e uma mistura de  $C_6D_6/C_6D_5F$ ; 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.



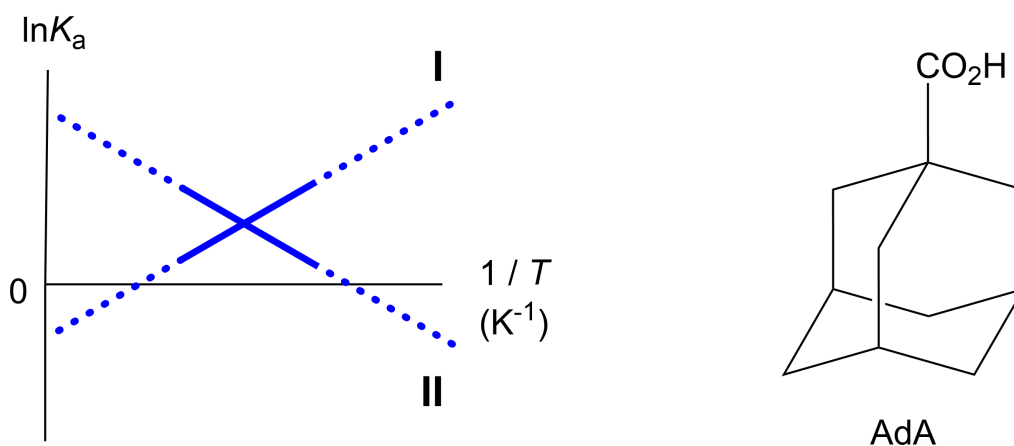
Solvente	$\delta$ (ppm) de $H^a$
$C_6D_6$	4.60
$C_6D_5F$	4.71
$C_6D_6 / C_6D_5F$	4.60, 4.71, 4.82

**A.4** **Indique** qual o número de moléculas de  $C_6D_6$  e  $C_6D_5F$  encapsuladas em  $2_2$  em cada um dos casos. 3pt

As experiências de RMN de protão em  $C_6D_6$  revelaram que o composto  $2_2$  pode incorporar uma molécula de ácido 1-adamantanocarboxílico (AdA). Determinaram-se as respetivas constantes de associação ( $K_a$ ) a várias temperaturas.  $[solvent@2_2]$  denota uma ou mais moléculas de solvente encapsulado.

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

Do mesmo modo, determinaram-se por RMN de protão os valores de  $K_a$  (equação 2) entre  $CH_4$  e  $1_2$  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  $1_2$ . Na linha **II**, a variação de entropia ( $\Delta S$ ) é (1) e a variação de entalpia ( $\Delta H$ ) 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)	$\Delta S$	$\Delta H$
(4)	$1_2$ e $CH_4$	$2_2$ e AdA
(5)	$1_2$ e $CH_4$	$2_2$ e AdA



PRT-2 C-9 A-1

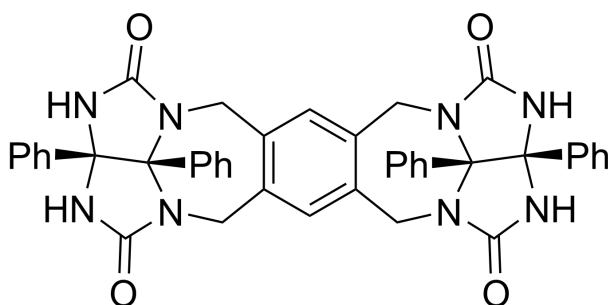
**A9-1**  
Portuguese (PRT) (Portugal)

## Os Altos e Baixos de uma Cápsula

**A.1** (13 pt)

<b>4</b> (2 pts)	<b>5</b> (3 pts)
<b>6</b> (2 pts)	<b>7</b> (2 pts)
<b>8</b> (2 pts)	<b>9</b> (2 pts)

**A.2** (2 pt)



**A.3** (2 pt)

**A.4** (3 pt)

$\delta$ (ppm) de H <sup>a</sup>	número de moléculas de C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	número de moléculas de C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> F
4.60 ppm		
4.71 ppm		
4.82 ppm		

**A.5** (3 pt)

(1) : \_\_\_\_\_ (2) : \_\_\_\_\_ (3) : \_\_\_\_\_

(4) : \_\_\_\_\_ (5) : \_\_\_\_\_