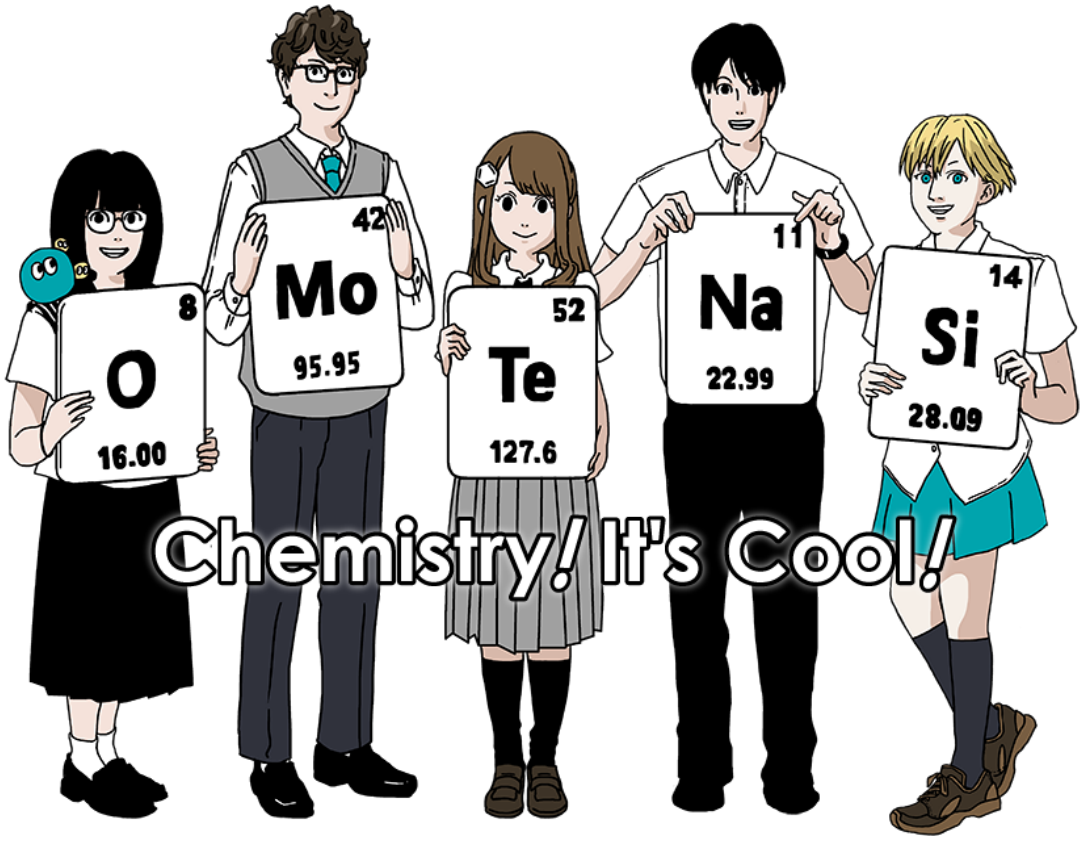
IChO
General instructions
Cover sheet

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

G0-1

Portuguese (PRT) (Portugal)



G0-2

Portuguese (PRT) (Portugal)

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**
		Total	**100**

G0-3

Portuguese (PRT) (Portugal)

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	$m_\text{e} = 9.10938370 \times 10^{-31}\,\text{kg}$
Constante eléctrica (permitividade do vácuo)	$\varepsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12}\,\text{F m}^{-1}$
Constante de Avogadro	$N_\text{A} = 6.02214076 \times 10^{23}\,\text{mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k_\text{B} = 1.380649 \times 10^{-23}\,\text{J K}^{-1}$
Constante de Faraday	$F = N_\text{A} \times e = 9.64853321233100184 \times 10^{4}\,\text{C mol}^{-1}$
Constante dos gases ideais	$R = N_\text{A} \times k_\text{B} = 8.31446261815324\,\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2}\,\text{L atm K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}$
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

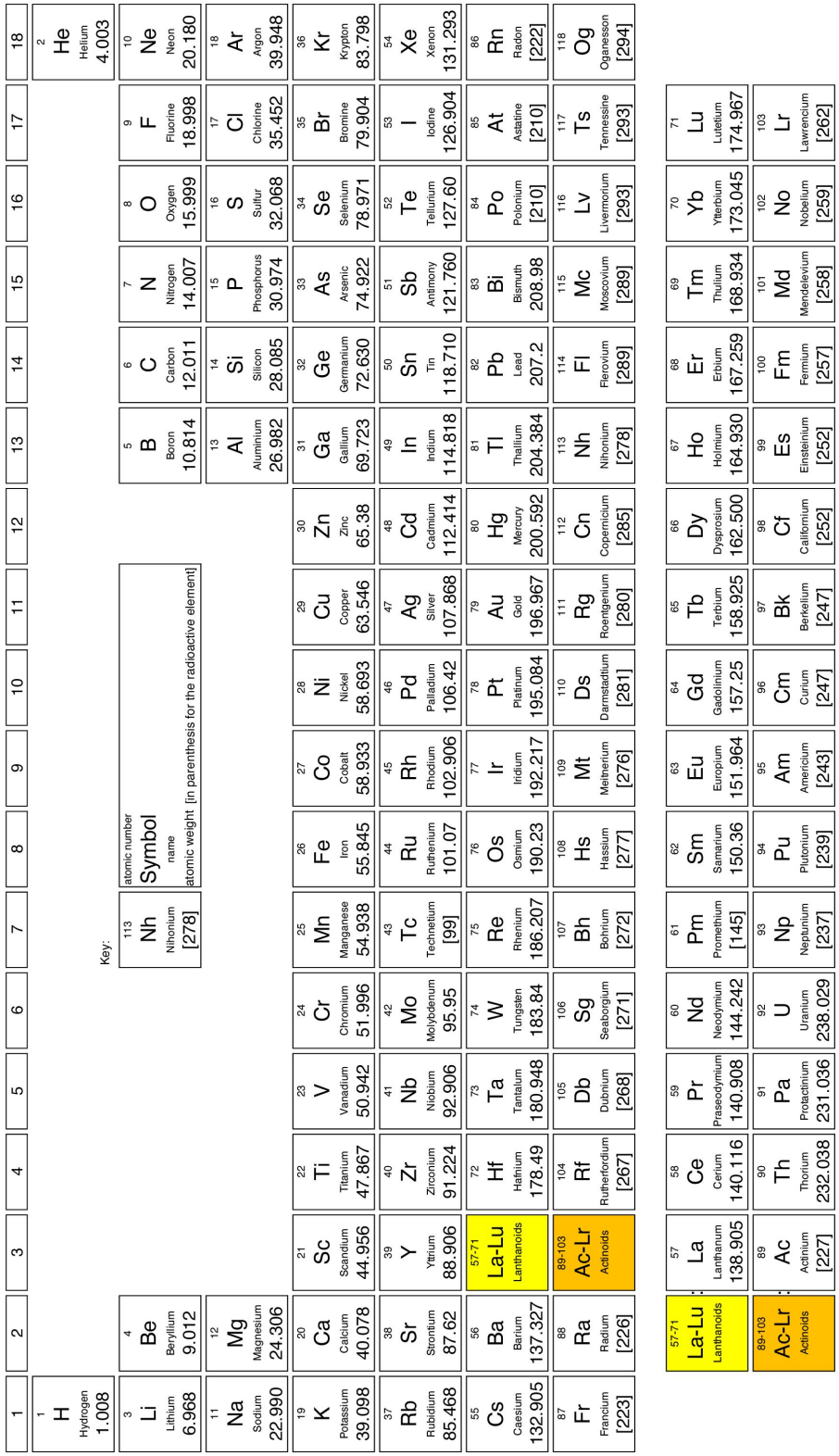
Lei dos gases ideais	$PV = nRT$, ond P é a pressão, V é o volume, n é a quantidade de substância, T é a temperatura absoluta do gás ideal.
Lei de Coulomb	$F = k_\mathrm{e}\frac{q_1 q_2}{r^2}$, onde F é a força electrostática, $k_\mathrm{e} (\simeq 9.0 \times 10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ é a constante de Coulomb, q_1 e q_2 são as magnitudes das cargas e r é a distância entre as cargas.
Primeira Lei da Termodinâmica	$\Delta U = q + w$, onde ΔU é a variação 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	$S = k_\mathrm{B} \ln W$, onde W é o númeor de micro-estados
A variação de entropia ΔS	$\Delta S = \frac{q_\mathrm{rev}}{T}$, onde q_rev é o calor envolvido no processo reversível.
Energia livre de Gibbs G	$G = H - TS$ $\Delta_\mathrm{r} G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$, onde K é a constante de equilíbrio, z é o número de electrões e E° é o potencial de eléctrodo padrão.
Quociente reaccional Q	$\Delta_\mathrm{r} G = \Delta_\mathrm{r} G^\circ + RT \ln Q$ Para uma reacção $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ $Q = \frac{[\mathrm{C}]^c [\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a [\mathrm{B}]^b}$, onde $[\mathrm{A}]$ é a concentração de A.

Variação de calor Δq	$\Delta q = nc_{\mathrm{m}}\Delta T$, onde c_{m} é a capacidade térmica molar independente da temperatura.
Equação de Nernst para uma reacção redox	$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{C_{\mathrm{ox}}}{C_{\mathrm{red}}}$, 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	$A = \varepsilon l c$, 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 $\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{A^-}$, onde a constante de equilíbrio é K_{a}, $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} + \log\left(\frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}\right)$
Energia de um 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 $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Aproximação de uma expressão que pode ser usada para resolver problemas	When $x \ll 1$, $\frac{1}{1-x} \simeq 1 + x$

G0-6

Portuguese (PRT) (Portugal)

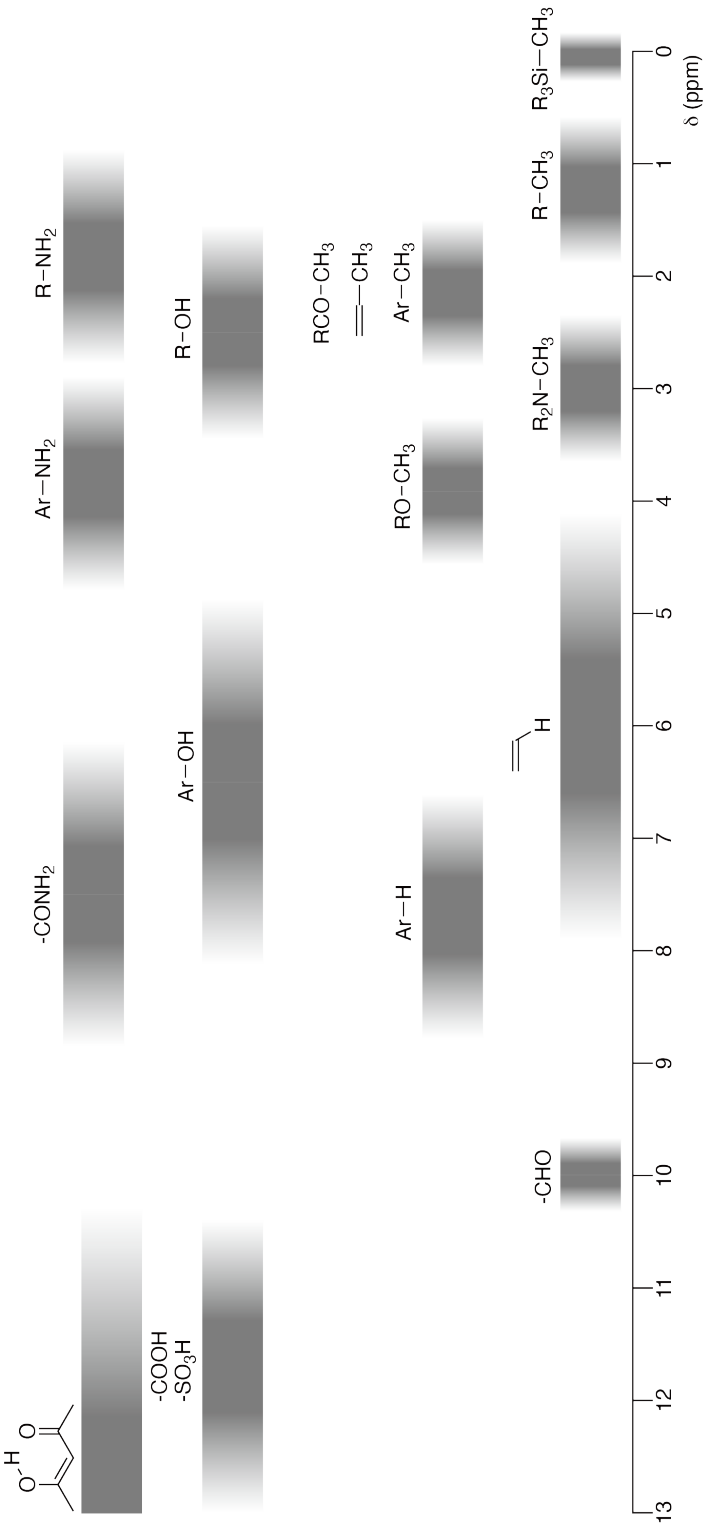
Tabela Periódica



G0-7

Portuguese (PRT) (Portugal)

Desvios químicos em RMN de ^{1}H



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

PRT-4 C-1 C
Mariana Costa

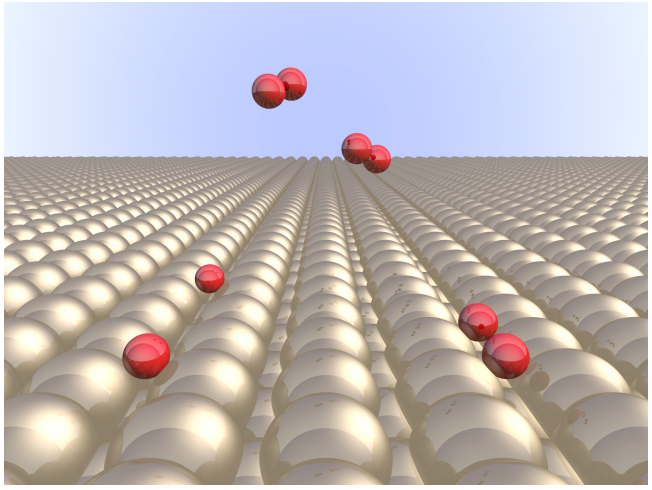
IChO
Problem 1
Cover sheet

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

Q1-1

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

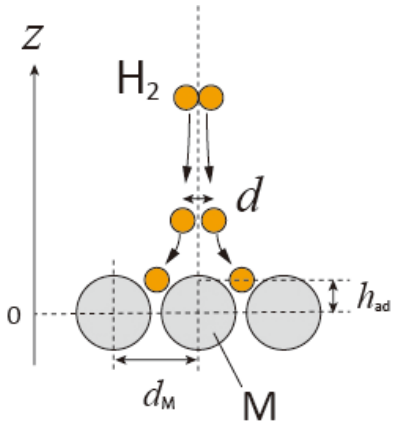


Figura 1. Definição de variáveis. Desenho não está à escala.

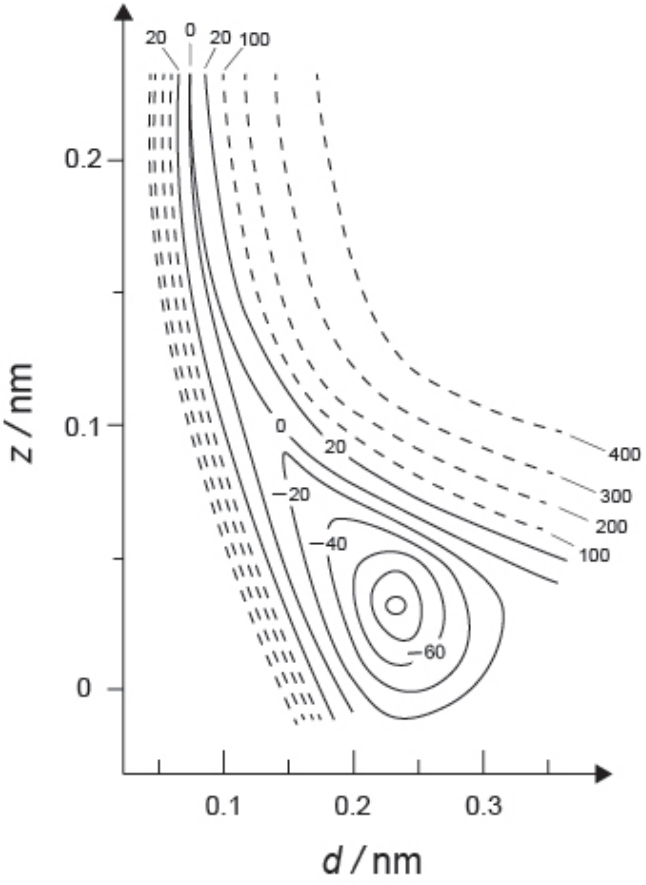


Figura 2. Isograma da energia potencial para a dissociação do H_2 à superfície do metal.

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

(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 entre as opções A–H. 4pt
(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 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.

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

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

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

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

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

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

onde $k_1\,[\mathrm{s}^{-1}\,\mathrm{Pa}^{-1}], k_2\,[\mathrm{s}^{-1}]$ e $k_3\,[\mathrm{s}^{-1}]$ são as constantes reacionais e $P_{\mathrm{H_2}}$ é a pressão de $\mathrm{H_2}$. 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

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

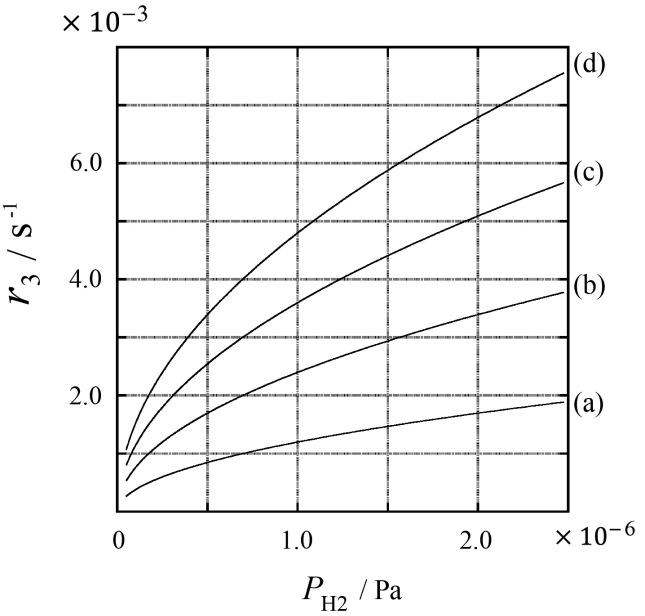
Exprima C usando k_1 e k_2.

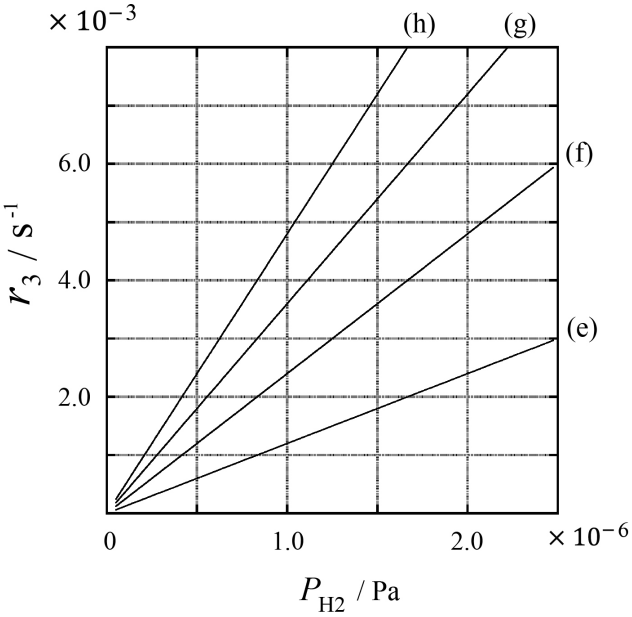
Uma amostra de metal com uma área de superfície de $S = 1.0 \times 10^{-3}$ m^2 foi colocada num recipiente (1L = 1.0×10^{-3} m^3) contendo H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Pa). A densidade de locais para adsorção de átomos de hidrogénio é de $N = 1.3 \times 10^{18}$ m^{-2}. A temperatura da superfície foi mantida a $T = 400$ K. Enquanto a reacção (1) procedeu, P_{H_2} diminuiu a uma velocidade constante de $v = 4.0 \times 10^{-4}$ 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 [mol s^{-1} m^{-2}]. 3pt

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

B.4 A uma temperatura T diferente, são dados $C = 2.5 \times 10^3$ Pa^{-1} e $k_3 = 4.8 \times 10^{-2}$ 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





Hidrogénio à superficie de um metal

Parte A

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)

Parte B

B.1 (5 pt)

$C =$ _____

B.2 (3 pt)

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

B.3 (3 pt)

$k_3 =$ _____ s^{-1}

B.4 (3 pt)

_____

PRT-4 C-2 C
Mariana Costa

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:

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

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

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

$W = 1$ para $^{12}C^{16}O_2$ e $^{12}C^{18}O_2$. Por outro lado, $W = 2$ para a molécula de $^{12}C^{16}O^{18}O$ pois os seus átomos de oxigénio são diferenciáveis. Como o lado direito do equilíbrio apresentado na equação 1 tem duas moléculas de $^{12}C^{16}O^{18}O$, $W = 2^2 = 4$.

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

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

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

A Δ*H* do seguinte processo pode ser explicada pelas vibrações moleculares:

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

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_1e 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 cm^{-1} . **Calcule** ΔH da reação da equação seguinte a T = 0 K em J mol^{-1}. 8pt

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

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_2num sistema em equilíbrio depende da temperatura . Assim, Δ_{D_2} é definido como a variação da razão molar de D_2.

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

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$T \to +\infty$. Note-se que a distribuição de isótopos se torna aleatória a $T \to +\infty$.

A.3 **<u>Calcule</u>** 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 $CO_2[44]$ e $CO_2[47]$. A quantidade Δ_{47} é definida da seguinte forma:

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

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

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

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 $CO_2[47]$ para os seus cálculos. 9pt

Cápsula de tempo isotópica

A.1 (8 pt)

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

A.2 (8 pt)

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

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

PRT-4 C-3 C
Mariana Costa

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 absortividade 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}, respetivamente. Estas relacionam-se através do seguinte equilíbrio ácido-base:

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

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.

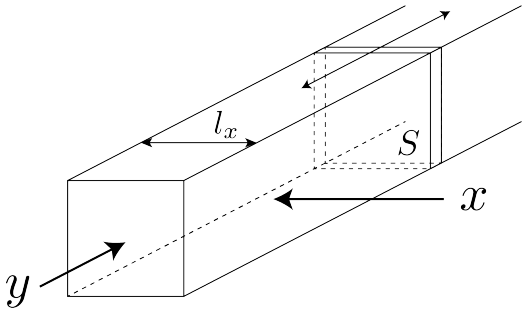
A.1 A absorvância de **X** foi A_1 ao comprimento de onda λ_1. Então, a solução **X** foi diluída para o dobro do seu volume inicial usando ácido clorídrico com pH = 2.500. Depois da diluição, a absorbância a λ_1 ainda era A_1. **Determine** o rácio $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, onde ε_{HA} e ε_{A^-} representam os coeficientes de absorção de HA e de A^-, respetivamente, a λ_1. 10pt

Parte B

Consideremos o seguinte equilíbrio na fase gasosa.

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

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 absortividade, 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 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 $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ a λ_{B1}, onde ε_D e ε_M representam os coeficientes de absortividade de D e M, respectivamente. 6pt

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

Lambert–Beer Law?

Parte A

A.1 (10 pt)

(Continua na página seguinte)

A.1 (cont.)

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

Parte B

B.1 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

B.2 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

PRT-4 C-4 C
Mariana Costa

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 equlíbrio de solubilidade do hidróxido de zinco $Zn(OH)_2(s)$ a 25 °C e as constante de equlíbrio relevantes são dadas nas equações 1 a 4.

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

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

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

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

A solubilidade, S, do zinco (concentração de zinco numa solução aquosa saturada) é dada pela equação 5.

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

A.1	Quando os equilíbrios nas equações 1–4 são atingidos, **calcule** a gama de pH onde a $[Zn(OH)_2(aq)]$ é a maior de entre $[Zn^{2+}(aq)]$, $[Zn(OH)_2(aq)]$ e $[Zn(OH)_4^{2-}(aq)]$.	6pt

A.2	Uma solução aquosa saturada de $Zn(OH)_2(s)$ 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:

$$Zn(OH)_2(s) \rightarrow ZnO(s) + H_2O(l) \quad (6)$$

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

$$ZnO(s) + H_2(g) \rightarrow Zn(s) + H_2O(g) \quad (7)$$

B.1	Para que a reacção (7) aconteça a uma pressão constante de hidrogénio de 1 bar, é necessário reduzir a prezão 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 °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 $\Delta G_{ZnO}(300°C) = -2.90 \times 10^2$ kJ mol^{-1} e$\Delta G_{H_2O}(300°C) = -2.20 \times 10^2$ 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.

$$Zn(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow ZnO(s) \qquad E° = 1.65\,V \quad (8)$$

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 $-38\,^{\circ}$C (Fevereiro) e 3776 m, repectivamente. 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 [°C]. A fracção molar de oxigénio na atmosfera é 21%. A variação da energia de Gibbs da reação (8) é $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^{\circ}\text{C}) = -3.26 \times 10^2$ kJ mol^{-1} a $-38\,^{\circ}$C e 1 bar.

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

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

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

A Química Redox do Zinco

Parte A

A.1 (6 pt)

_____ < pH < _____

A.2 (5 pt)

_____ %

Parte B

B.1 (4 pt)

$p_{H_2O=}$ _____ bar

B.2 (3 pt)

_____ g

B.3 (5 pt)

V

B.4 (9 pt)

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

PRT-4 C-5 C
Mariana Costa

IChO
Problem 5
Cover sheet

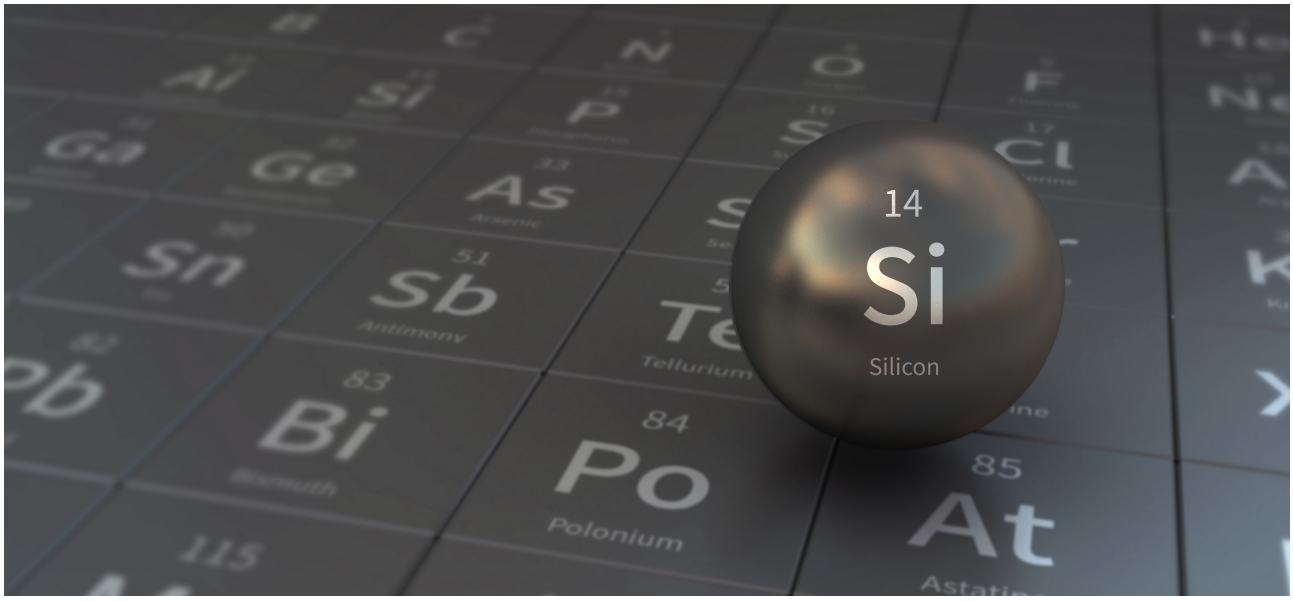
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Q5-1

Portuguese (PRT) (Portugal)

O Silício Misterioso

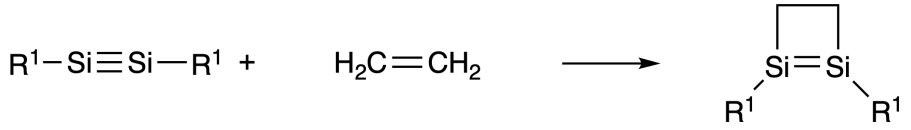
12% do total da prova								
Questão	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Total**
Pontos	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Pontuação								



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

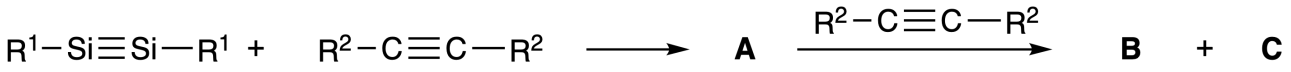
Parte A

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 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 $(R^1\text{–}Si)_2(R^2\text{–}C)_4$ 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

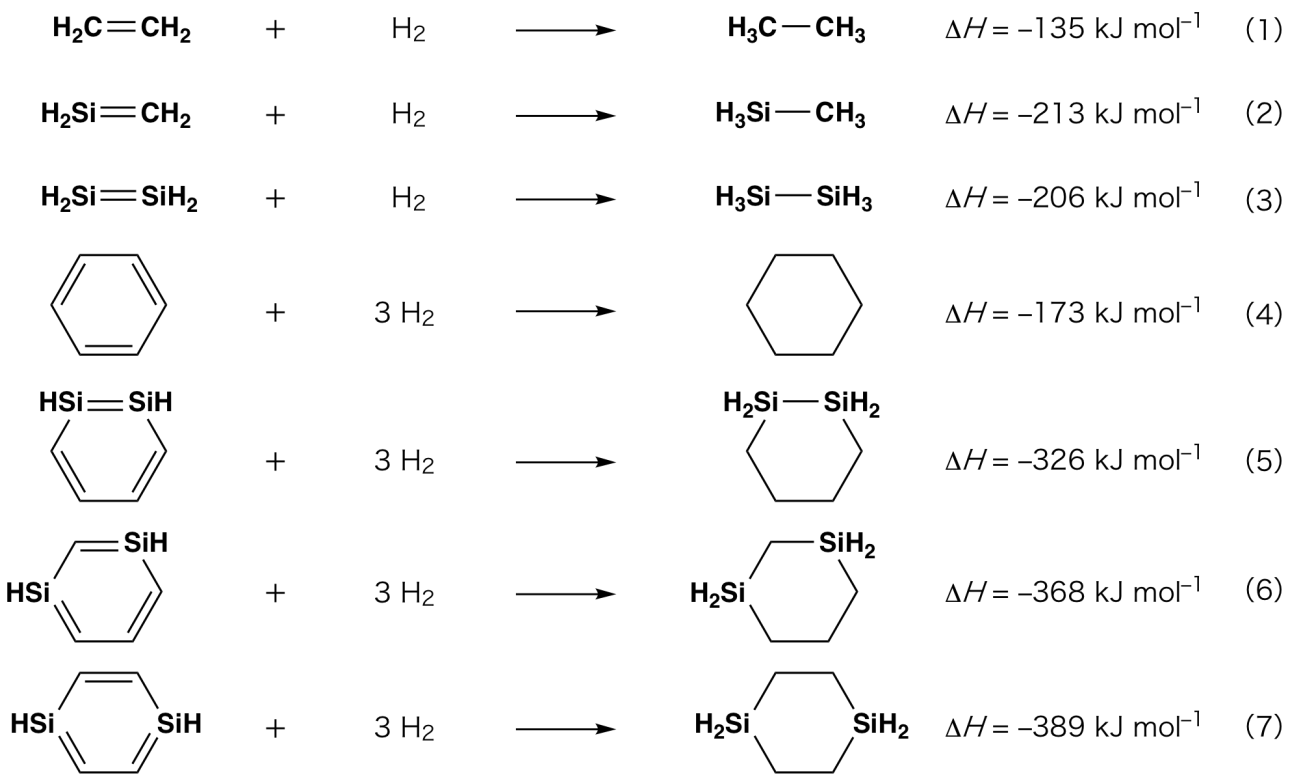


Fig. 1

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_4do 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 aneis 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 $Ce_2(SO_4)_3$ (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 xylenol 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 $Si(OH)_4$.

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

- **Reação de CCl_4com 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 300º 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 liquido 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:

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

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_6usado como reagente de partida.	15pt

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

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}

A.3 (6 pt)

ΔH = _____ kJ mol^{-1}

A.4 (10 pt)

D (5 pts)	**E** (5 pts)

Parte B

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(Continua na página seguinte)

B.2 (cont.)

NaCl : _____ g, Na_2SiF_6 : _____ g

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

PRT-4 C-6 C
Mariana Costa

IChO
Problem 6
Cover sheet

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

Q6-1

Portuguese (PRT) (Portugal)

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:

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

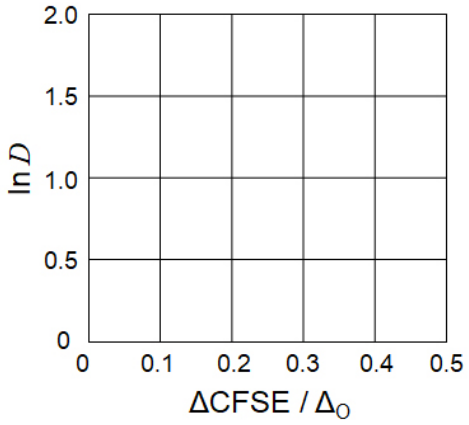
onde $[M]_s$ e $[M]_l$ são as concentrações de M^{n+} nos silicatos e no magma, respetivamente. A tabela que se segue contém os valores de D dos iões Cr^{2+} e Mn^{2+} como exemplos.

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

A.2 Podemos observar uma relação linear no gráfico de ln$D$ em função de ΔEECC/Δ_O 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 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 La^{3+} e Cu^{2+}, cristaliza numa célula unitária tetragonal representada na Fig. 1. No octaedro $[CuO_6]$ a distância Cu-O ao longo do eixo z (l_z) é maior do que a distância ao longo do eixo x (l_x), ou seja, o octaedro $[CuO_6]$ encontra-se distorcido relativamente a uma geometria $O_h$regular. Esta distorção remove a degenerescência das orbitais e_g ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}).

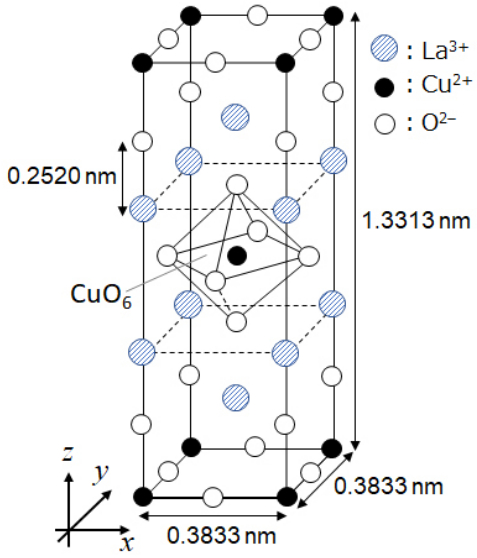


Fig. 1

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 ($C_4H_2O_4$ – 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 $[CuO_6]$ 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 $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ 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 $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ 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. θ é 0° para **L1**. Note que os átomos de hidrogénio não foram representados na Figura 2.

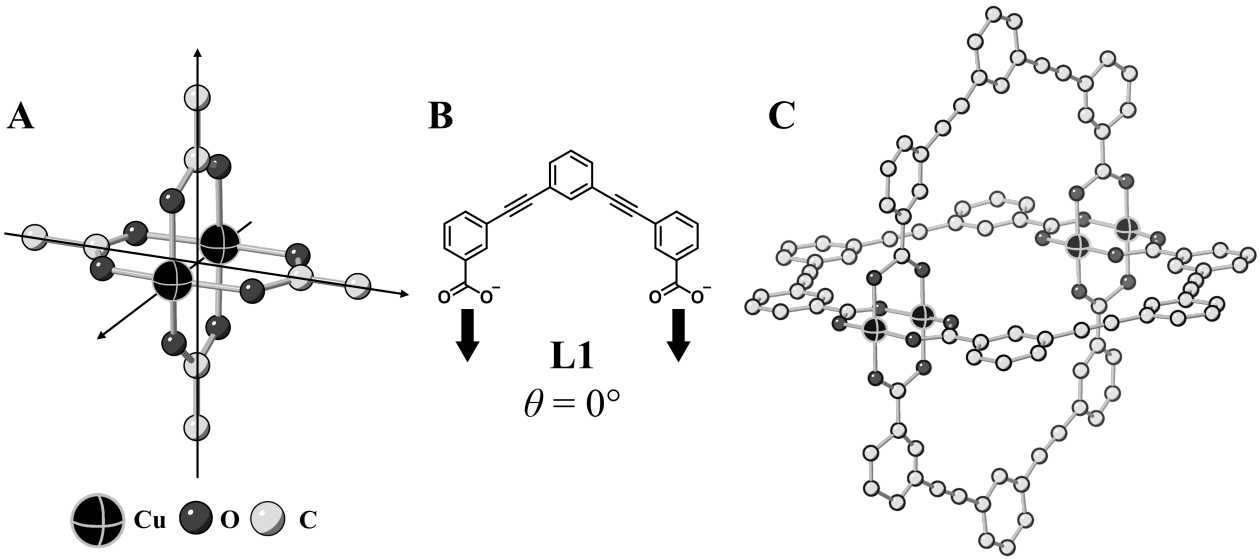
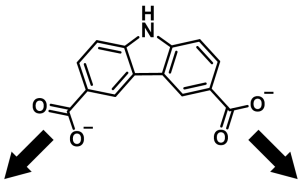


Fig. 2

Q6-5

Portuguese (PRT) (Portugal)

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 $Cu_n(\mathbf{L2})_m$ formado por **L2** e Cu^{2+}. Assuma que apenas os grupos CO_2^- em **L2** coordenam com os iões Cu^{2+}. 5pt



L2

$\theta = 90°$

Q6-6

Portuguese (PRT) (Portugal)

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**, θ = 180º) é usado em vez de $CH_3CO_2^-$, os grupos de Zn^{2+} ligam-se entre si para formar um sólido cristalino (**X)** denominado de "polímero poroso de coordenação" (Fig. 3C). A composição de **X** é $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$, e apresenta uma estrutura cristalina cúbica com poros nanométricos; 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.

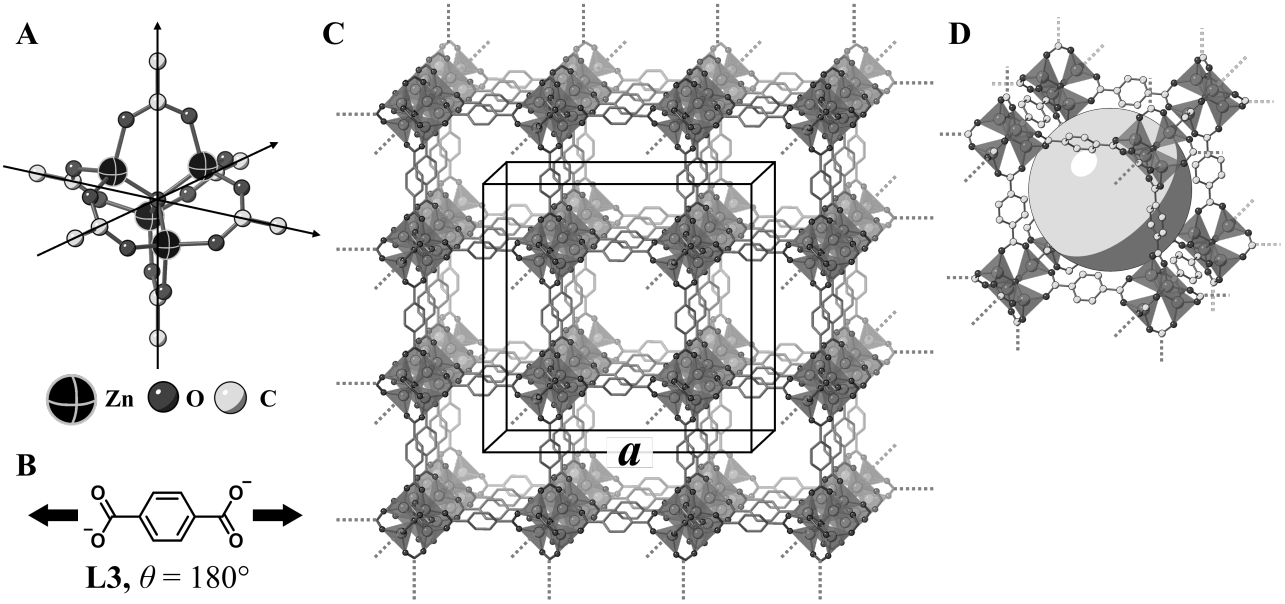


Fig. 3

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

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

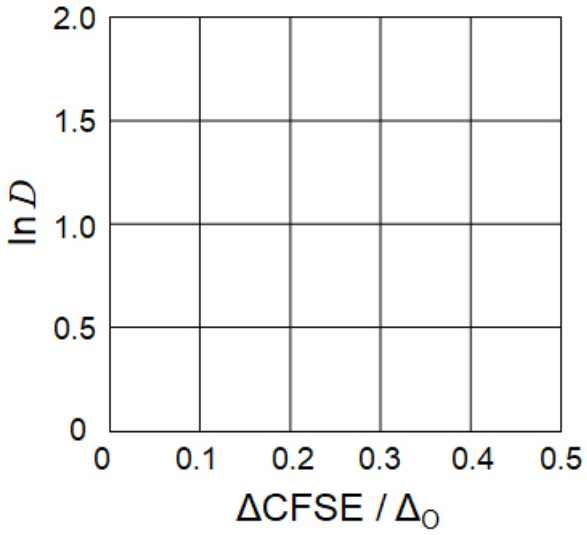
A Química de Estado-Sólido dos Metais de Transição

Parte A

A.1 (6 pt)

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

A.2 (3 pt)



D : _____

A.3 (3 pt)

_____

A6-3

Portuguese (PRT) (Portugal)

Parte B

B.1 (6 pt)

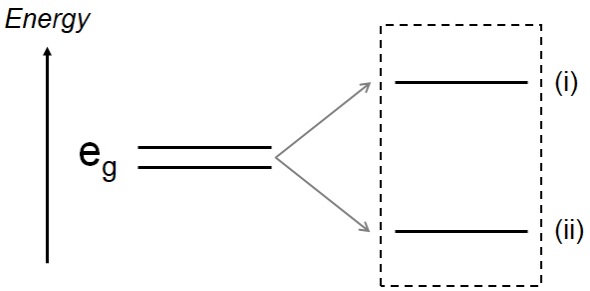
A : _____, B : _____

B.2 (4 pt)

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

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %

A6-5

Portuguese (PRT) (Portugal)

Parte C

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm

C.3 (5 pt)

PRT-4 C-7 C
Mariana Costa

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

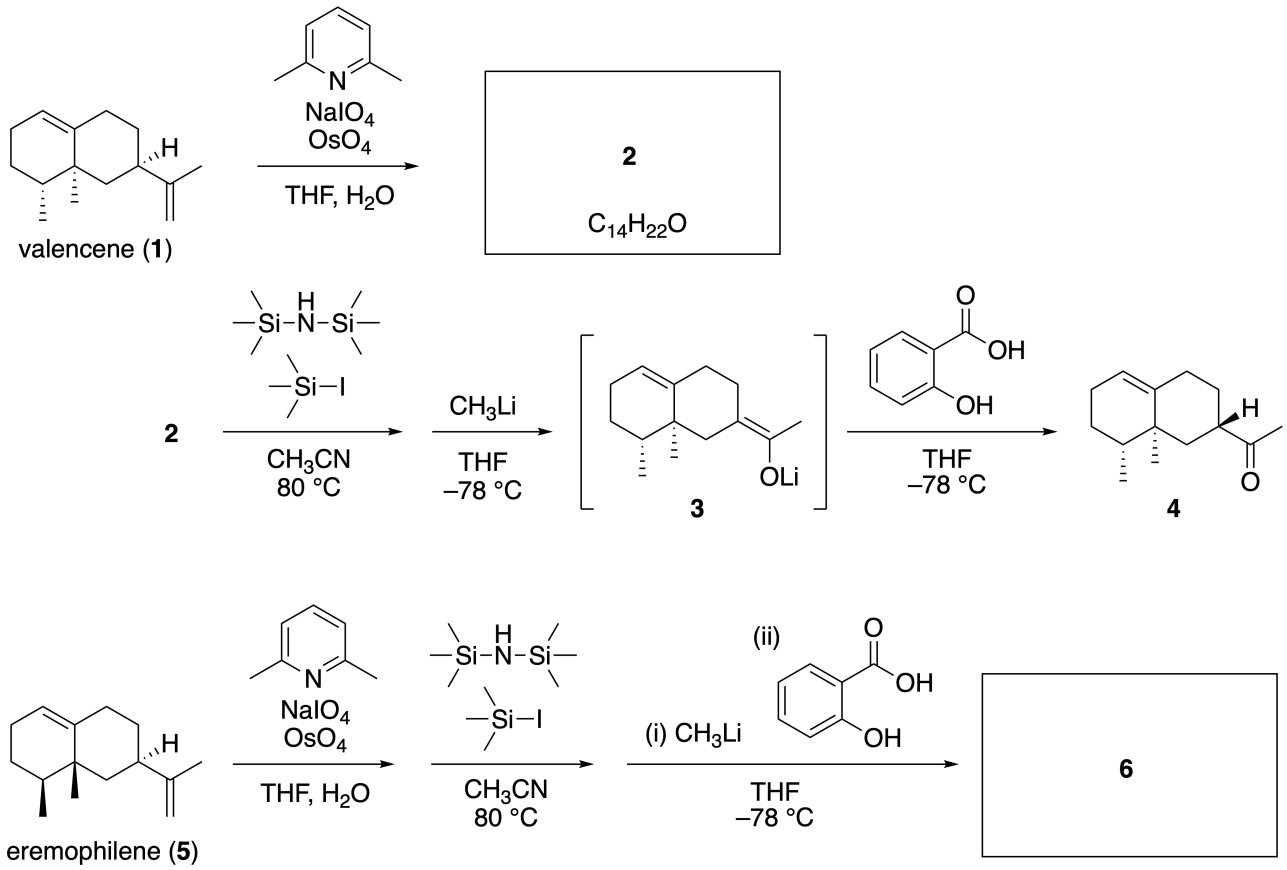
A *lineariifolianona* é um produto natural isolado da *Inula linariifolia*. O valenceno **(1)** é convertido no composto **2** numa reação de um só passo. Uma posterior reação com três passos permite-nos obter a cetona **4,** passando por um intermediário **3**. O Eremofileno **(5)** é convertido no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

Q7-2

Portuguese (PRT) (Portugal)



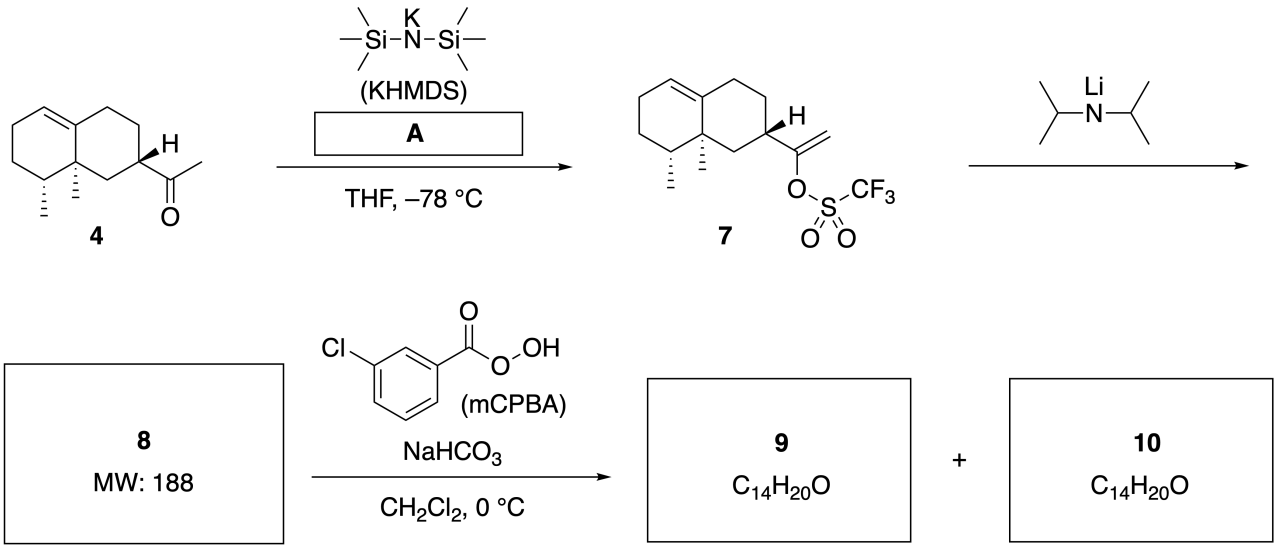
Inula linariifolia

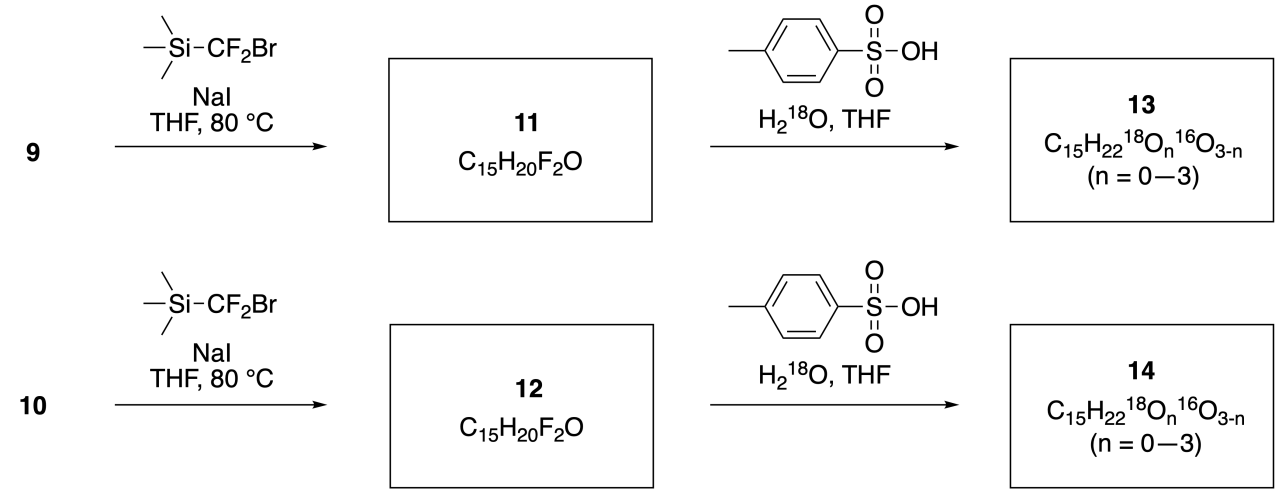


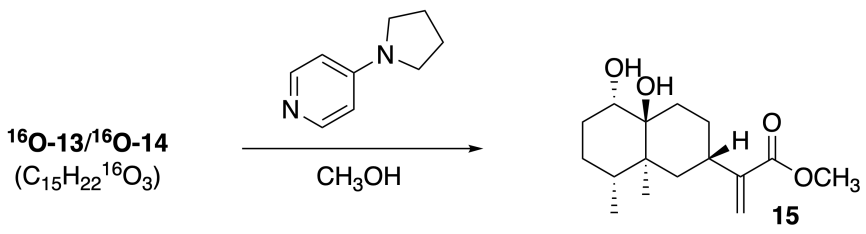
A.1 **Desenhe** as estruturas dos compostos **2** e **6.** Identifique a estereoquímica quando necessário. 5pt

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 *linearifolianonas* ^{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. Excetuando a marcação isotópica, tanto **13** como **14** dão origem a composto **15**, abaixo, com estereoquímica idêntica.



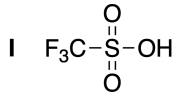


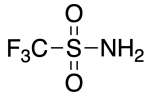


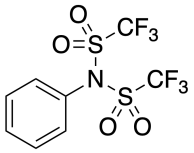
Q7-4

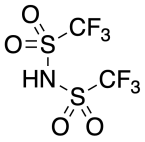
Portuguese (PRT) (Portugal)

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

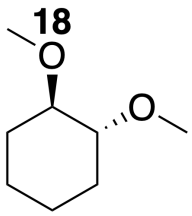
I 

II 

III 

IV 

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

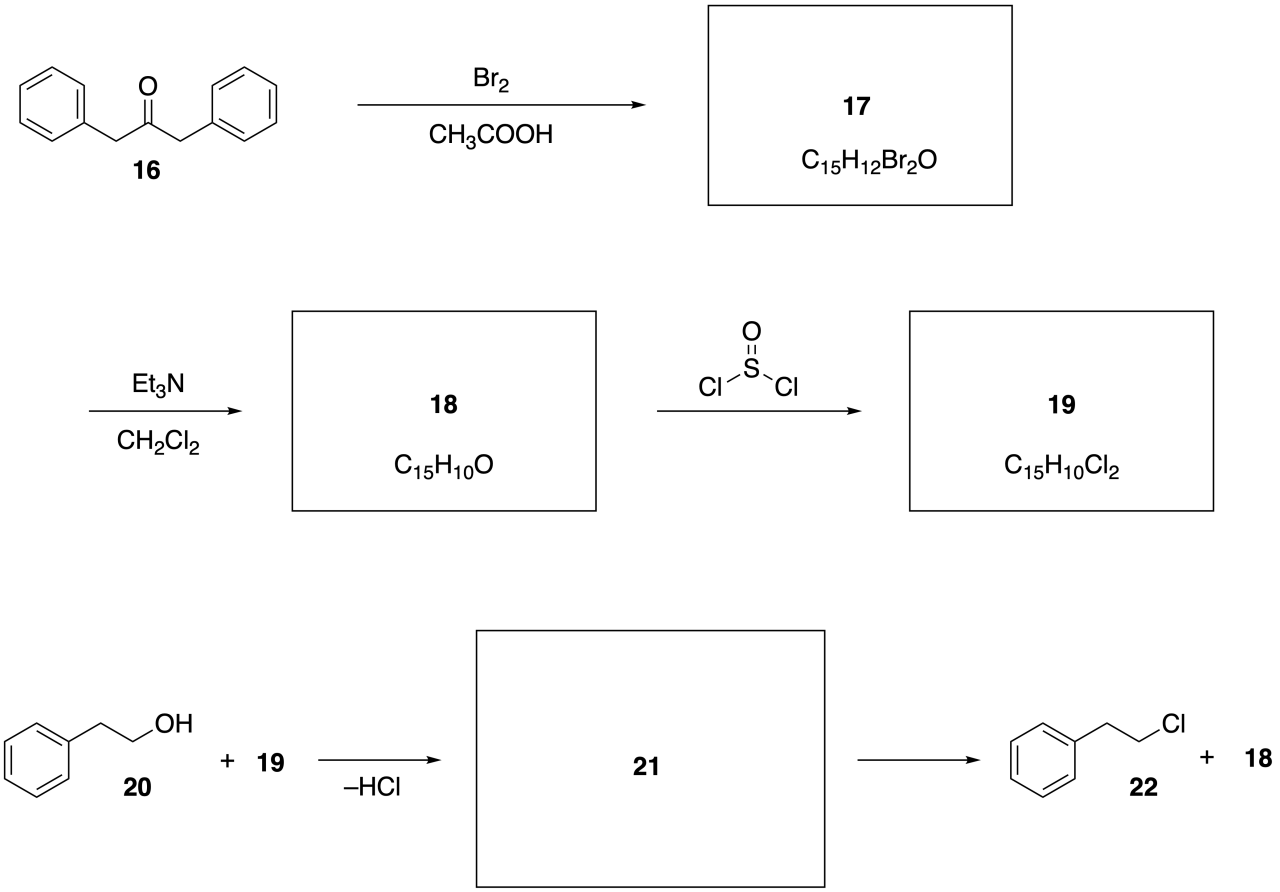


Q7-5

Portuguese (PRT) (Portugal)

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 iónico. Apesar de se ter confirmado a formação do intermediário **21** por RMN, este decompõe-se gradualmente nos compostos **18** e **22**.



^{1}H NMR (CD_3CN, ppm) **20**: δ 7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)
21: δ 8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

B.1	**Desenhe** as estruturas de **17-19** e **21**. Não é necessário identificar a estereoquímica.	10pt

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)

Parte B

B.1 (10 pt)

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

PRT-4 C-8 C
Mariana Costa

IChO
Problem 8
Cover sheet

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

Q8-1

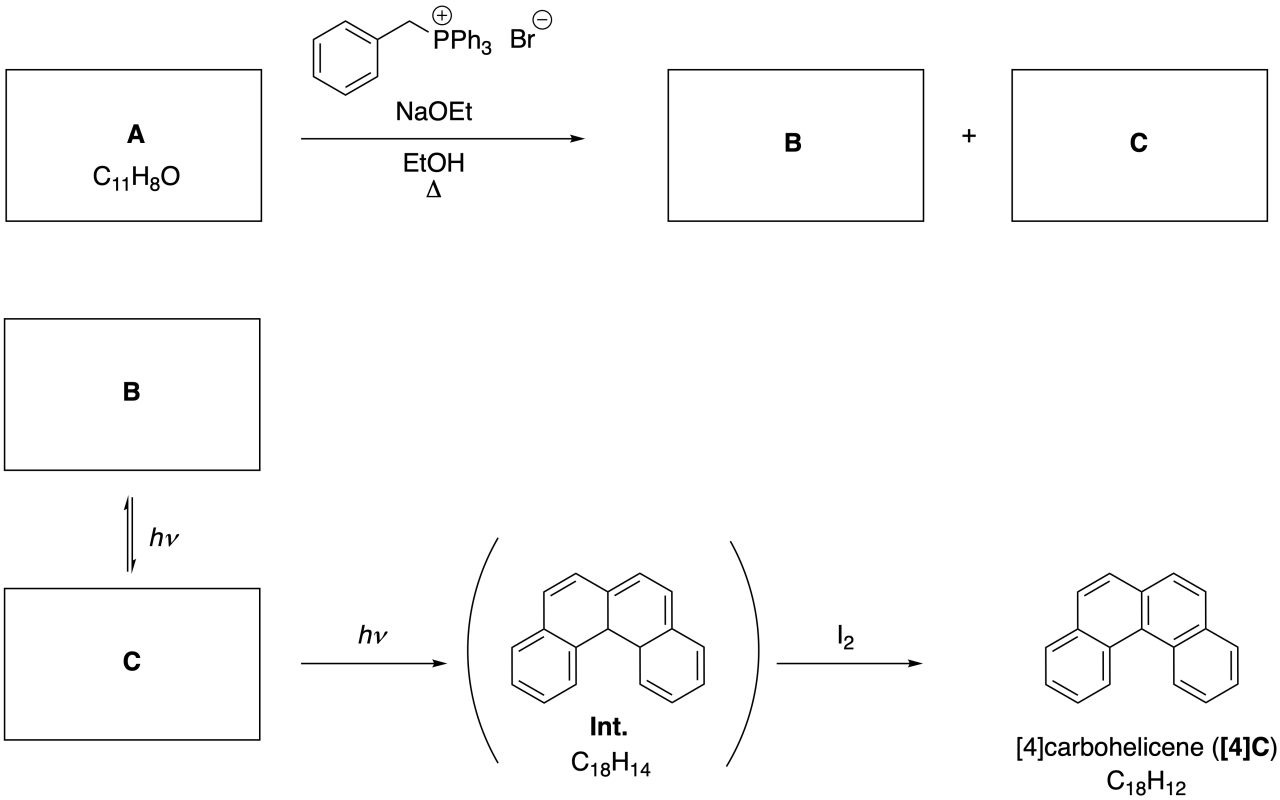
Portuguese (PRT) (Portugal)

Moléculas Orgânicas Dinâmicas e a sua Quiralidade

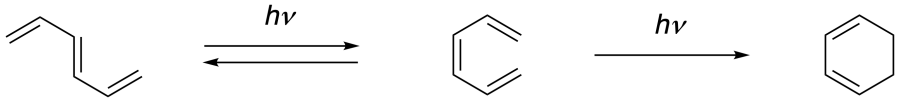
11% do total da prova						
Questão	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	**Total**
Pontos	9	3	7	3	4	**26**
Pontuação						

Parte A

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos com ligações sucessivas nas posições *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.



Q8-2

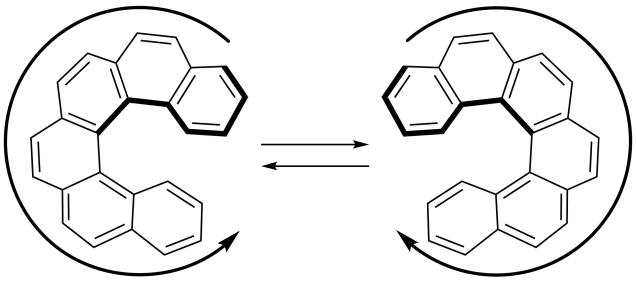
Portuguese (PRT) (Portugal)

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 ^{1}H 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.



(*M*) (*P*)

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

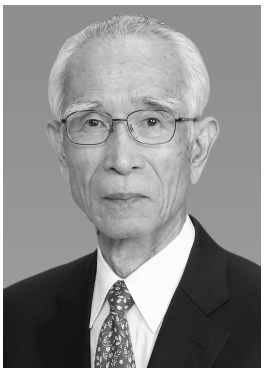
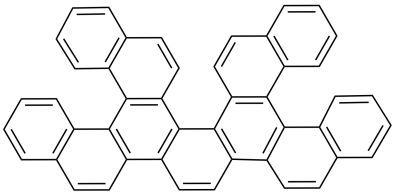


Foto: *The Japan Prize Foundation*

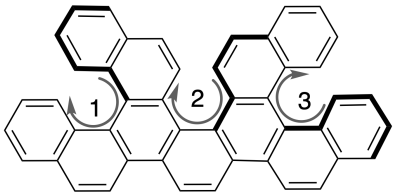
Q8-3

Portuguese (PRT) (Portugal)

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*).

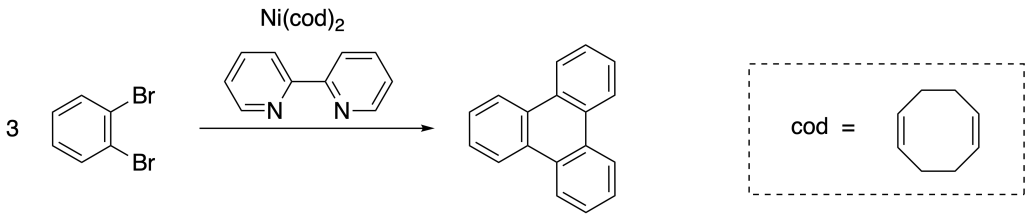


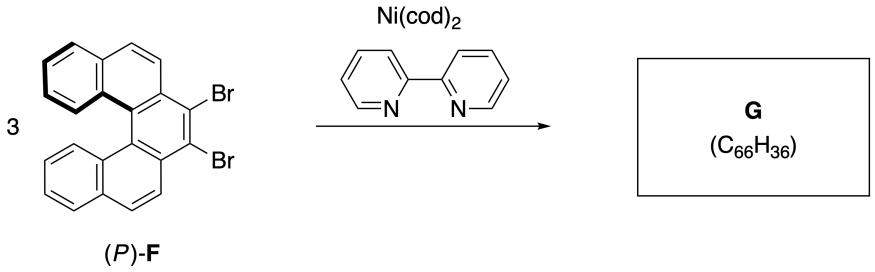
E



(1, 2, 3) = (*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





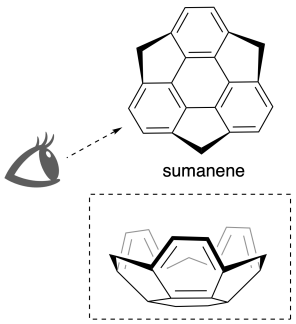
(*P*)-**F**

Q8-4

Portuguese (PRT) (Portugal)

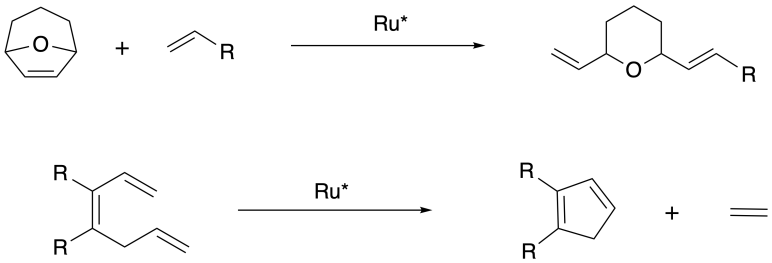
Parte B

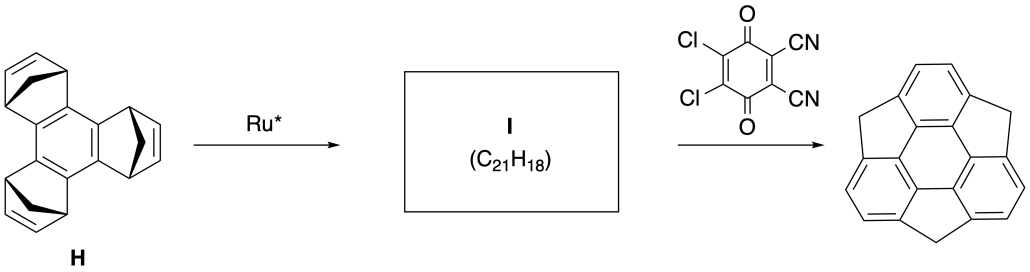
O Sumaneno é um hidrocarboneto em formato de taça identificado pela primeira vez no Japão em 2003. O seu nome deriva da palavra em Sanscrito-Hindi "suman" que significa girassol. O sumaneno foi sintetizado por uma sequência de reações que engloba uma metátese de abertura de anel e uma metátese de fecho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





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

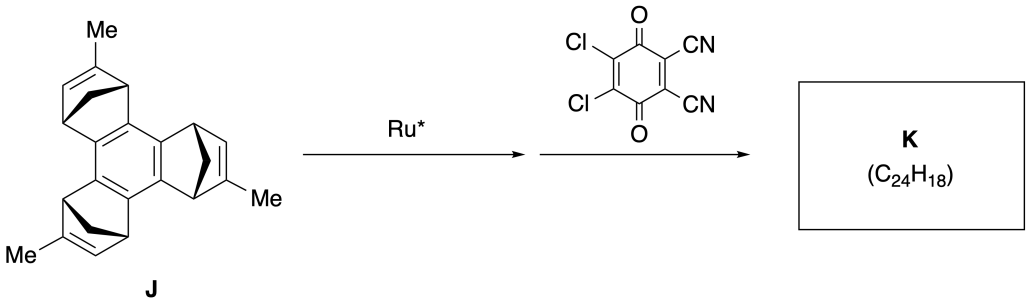




B.1	Desenhe a estrutura do intermediário **I** (não é necessário indicar a estereoquímica).	3pt

Q8-5

Portuguese (PRT) (Portugal)



J

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

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)

A.3 (7 pt)

Parte B

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

PRT-4 C-9 C
Mariana Costa

IChO
Problem 9
Cover sheet

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

Q9-1

Portuguese (PRT) (Portugal)

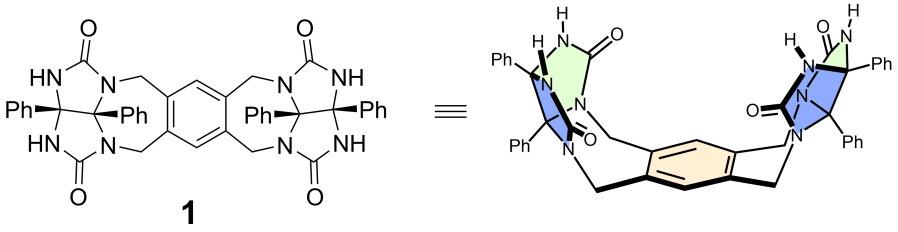
Os Altos e Baixos de uma Cápsula

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						

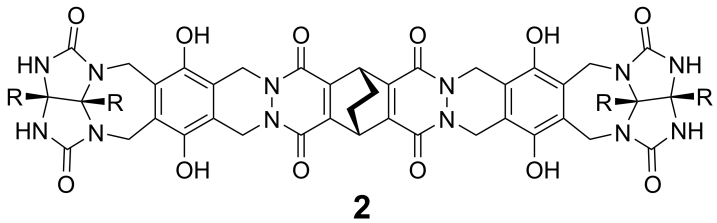
Se descoserem uma bola de ténis obteriam duas formas em formato de U.



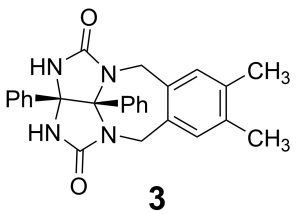
Tendo por base esta ideia, sintetizaram-se os compostos **1** e **2** como moléculas em forma de U de diferentes tamanhos. O composto **3** foi preparado para comparação com **1**. Investigou-se o potencial de encapsulação destes compostos.



1



2

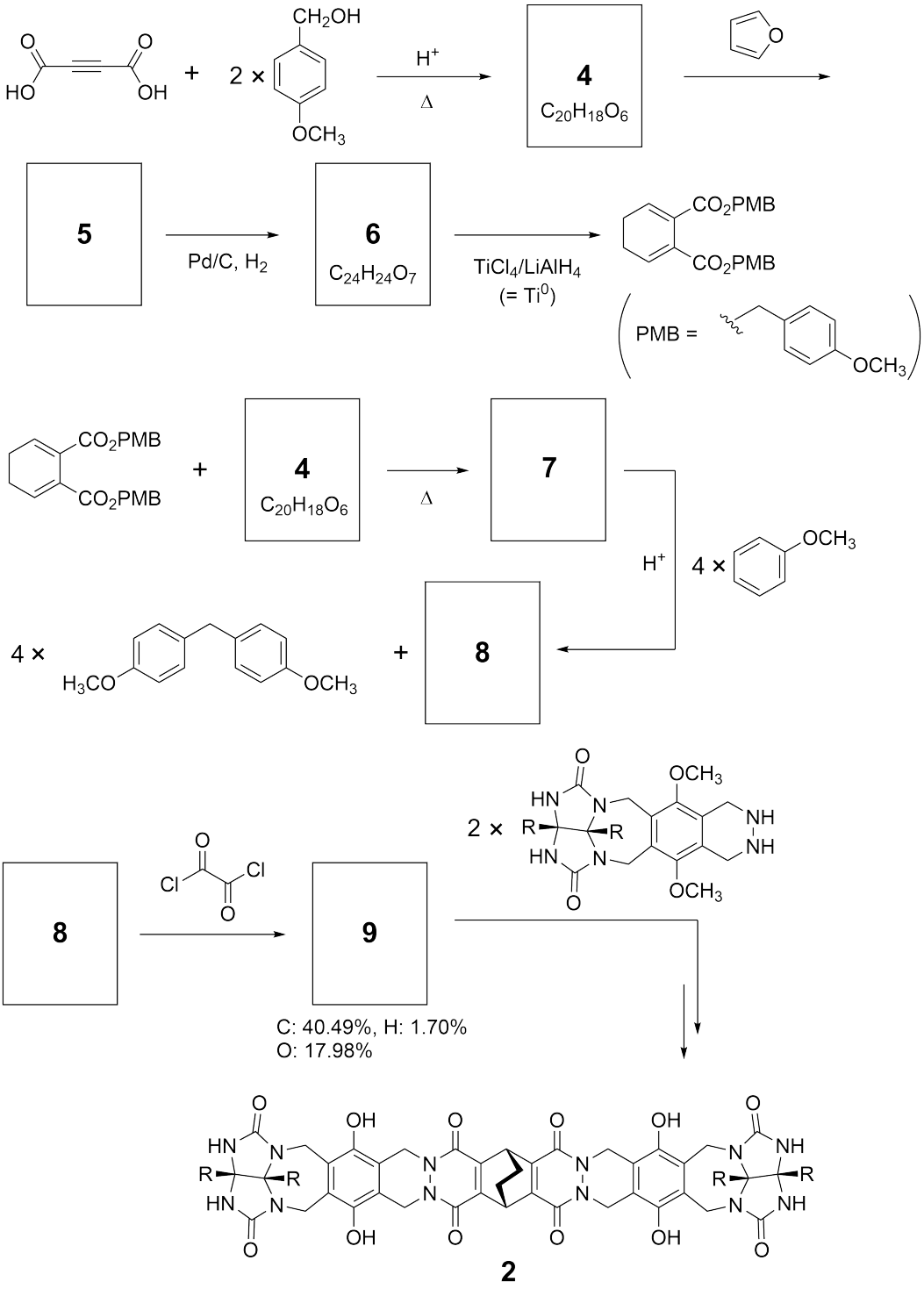


3

Q9-2

Portuguese (PRT) (Portugal)

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 ião correspondente ao seu dímero ($\mathbf{1}_2$). Contudo, não se observou o pico correspondente a $\mathbf{3}_2$ no espectro de **3**.

Todos os protões NH provenientes de **1** foram observados como magneticamente equivalentes no espectro de RMN de protão de uma solução de $\mathbf{1}_2$. 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 dimérica ($\mathbf{1}_2$).	2pt

A cápsula dimérica ($\mathbf{1}_2$) 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:

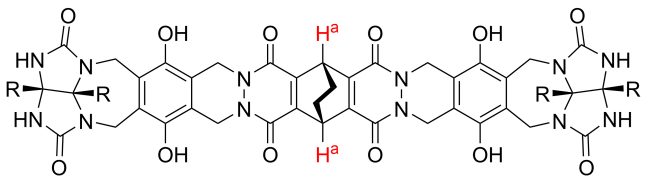
$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z}@\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

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

$$K_\mathrm{a} = \frac{[\mathrm{Z}@\mathbf{1}_2]}{[\mathrm{Z}][\mathbf{1}_2]} \tag{2}$$

A encapsulação de uma molécula pode ser monitorizada por espectroscopia de RMN. O espectro de RMN de protão de $\mathbf{1}_2$ 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 ($\mathbf{2}_2$), maior e mais rígida. Adquiriu-se o espectro de RMN de protão de $\mathbf{2}_2$ 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.



2

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

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

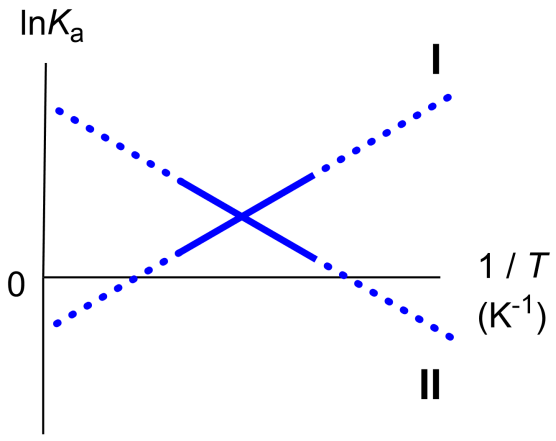
Q9-5

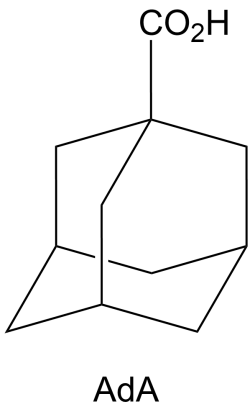
Portuguese (PRT) (Portugal)

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 Ka 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) para o parágrafo anterior. 3pt

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

Os Altos e Baixos de uma Cápsula

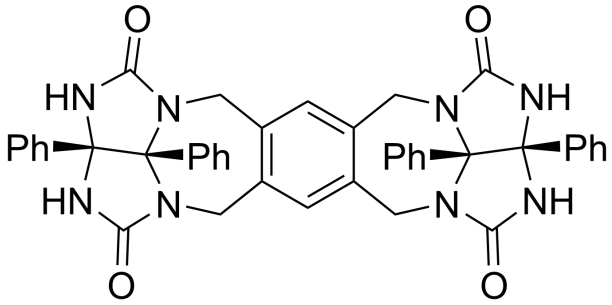
A.1 (13 pt)

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

A9-2

Portuguese (PRT) (Portugal)

A.2 (2 pt)



A.3 (2 pt)

A.4 (3 pt)

δ (ppm) de H^a	número de moléculas de C_6D_6	número de moléculas de C_6D_5F
4.60 ppm		
4.71 ppm		
4.82 ppm		

A.5 (3 pt)

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

(4) : (5) :