

# Theoretical Problems

44th International  
Chemistry Olympiad  
July 26, 2012  
United States  
of America

# Instruções

- Escreva seu nome em cada página
- Esta prova tem 8 problemas, 1 Tabela Periódica e 49 páginas.
- Você tem 5 horas para completar a prova. **Comece** somente quando for dado o comando **START**.
- Utilize somente a caneta e calculadora fornecidas.
- Todos os resultados devem ser escritos nas caixas apropriadas. Tudo o que for escrito noutro local não será corrigido. Utilize a parte de trás das folhas se necessitar fazer rascunho.
- Escreva os cálculos nas caixas apropriadas. A pontuação completa somente será dada se os cálculos também forem incluídos nas respostas.
- Quando terminar a prova coloque-a dentro do envelope fornecido, mas, não o feche.
- Você deve **parar** de escrever quando a ordem **STOP** for dada.
- Não saia do lugar até que lhe seja dada autorização.
- A versão oficial em Inglês está disponível para esclarecimentos.

# Constantes Físicas, Fórmulas e Equações

Constante de Avogadro,  $N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Boltzmann,  $k_B = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

Constante dos Gases Ideais,  $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Velocidade da luz,  $c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Constante de Planck,  $h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Massa do elétron,  $m_e = 9,10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Pressão Padrão,  $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Pressão Atmosférica,  $P_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

Zero na escala Celsius,  $273,15 \text{ K}$

1 nanômetro ( $nm$ ) =  $10^{-9} \text{ m}$

1 picômetro ( $pm$ ) =  $10^{-12} \text{ m}$

Equação da circunferência,  $x^2 + y^2 = r^2$

Área da circunferência,  $\pi r^2$

Perímetro da circunferência,  $2\pi r$

Volume da esfera,  $4\pi r^3/3$

Área da esfera,  $4\pi r^2$

Lei da difração de Bragg:  $\text{sen } \theta = n\lambda/2d$

1	1	1.00794 H 0.28	2	2	4.00260 He 1.40	
1	3	6.941 Li	4	9.01218 Be	10	20.1797 Ne 1.50
2	11	22.9898 Na	12	24.3050 Mg	17	18.9984 F 0.64
3	19	39.0983 K	20	40.078 Ca	16	15.9994 O 0.66
4	37	85.4678 Rb	38	87.62 Sr	15	14.0067 N 0.70
5	55	132.905 Cs	56	137.327 Ba	14	12.011 C 0.77
6	87	(223.02) Fr	88	(226.03) Ra	13	10.811 B 0.89
7	89-103	Ac-Lr	89-103	Ac-Lr	12	65.39 Zn
	59	140.908 Pr	60	144.24 Nd	11	63.546 Cu
	58	140.115 Ce	59	144.91 Pm	10	58.6934 Ni
	90	232.038 Th	91	231.036 Pa	9	58.9332 Co
	89	(227.03) Ac	90	238.029 U	8	55.845 Fe
	91	231.036 Th	92	238.029 U	7	54.9381 Mn
	92	231.036 Pa	93	(237.05) Np	6	52.0076 Ti
	93	231.036 Pa	94	(237.05) Np	5	50.9415 V
	94	231.036 Pu	95	(243.06) Am	4	47.867 Ti
	95	(243.06) Am	96	(247.07) Cm	3	44.9559 Sc
	96	(247.07) Cm	97	(247.07) Bk	2	40.078 Ca
	97	(251.08) Cf	98	(251.08) Cf	1	39.0983 K
	98	(252.08) Es	99	(252.08) Es	0	38.9637 Zr
	99	2.03 Es	100	(257.10) Fm	1	37.0482 Y
	100	1.99 Es	101	(258.10) Md	2	36.9665 Rb
	101	1.72 Es	102	(259.1) No	3	35.967 Sr
	102	1.94 Es	103	(260.1) Lr	4	34.9638 K
	103	1.72 Es	104	(261.1) Rf	5	33.9549 Ca
	104	1.74 Es	105	(262.11) Db	6	32.9595 Sc
	105	1.74 Es	106	(263.12) Sg	7	31.9720 Ti
	106	1.74 Es	107	(262.12) Bh	8	30.9738 V
	107	1.74 Es	108	(265) Hs	9	29.9291 Cr
	108	1.74 Es	109	(266) Mt	10	28.9890 Mn
	109	1.74 Es	110	(271) Ds	11	27.9745 Fe
	110	1.74 Es	111	(272) Rg	12	26.9815 Co
	111	1.74 Es	112	(285) Cn	13	25.9825 Ni
	112	1.74 Es	113	(284) Uut	14	24.9631 Cu
	113	1.74 Es	114	(289) Fl	15	23.9850 Zn
	114	1.74 Es	115	(288) Uup	16	22.9897 Ga
	115	1.74 Es	116	(292) Lv	17	21.9890 Ge
	116	1.74 Es	117	(294) Uus	18	20.9864 As
	117	1.74 Es	118	(294) Uuo	19	19.9874 Se
	118	1.74 Es	119	(294) Uuo	20	18.9884 Br
	119	1.74 Es	120	(294) Uuo	21	17.9954 Kr
	120	1.74 Es	121	(294) Uuo	22	16.9994 Xe
	121	1.74 Es	122	(294) Uuo	23	15.9948 I
	122	1.74 Es	123	(294) Uuo	24	14.9904 Te
	123	1.74 Es	124	(294) Uuo	25	13.9950 Sb
	124	1.74 Es	125	(294) Uuo	26	12.9916 Po
	125	1.74 Es	126	(294) Uuo	27	11.9889 At
	126	1.74 Es	127	(294) Uuo	28	10.9889 Rn
	127	1.74 Es	128	(294) Uuo	29	9.9894 Fr
	128	1.74 Es	129	(294) Uuo	30	8.9894 Ra
	129	1.74 Es	130	(294) Uuo	31	7.9894 Ac
	130	1.74 Es	131	(294) Uuo	32	6.9894 Th
	131	1.74 Es	132	(294) Uuo	33	5.9894 Pa
	132	1.74 Es	133	(294) Uuo	34	4.9894 U
	133	1.74 Es	134	(294) Uuo	35	3.9894 Np
	134	1.74 Es	135	(294) Uuo	36	2.9894 Pu
	135	1.74 Es	136	(294) Uuo	37	1.9894 Am
	136	1.74 Es	137	(294) Uuo	38	0.9894 Cm
	137	1.74 Es	138	(294) Uuo	39	0.9894 Bk
	138	1.74 Es	139	(294) Uuo	40	0.9894 Cf
	139	1.74 Es	140	(294) Uuo	41	0.9894 Es
	140	1.74 Es	141	(294) Uuo	42	0.9894 Fm
	141	1.74 Es	142	(294) Uuo	43	0.9894 Md
	142	1.74 Es	143	(294) Uuo	44	0.9894 No
	143	1.74 Es	144	(294) Uuo	45	0.9894 Lr
	144	1.74 Es	145	(294) Uuo	46	0.9894 Lu
	145	1.74 Es	146	(294) Uuo	47	0.9894 Yb
	146	1.74 Es	147	(294) Uuo	48	0.9894 Tm
	147	1.74 Es	148	(294) Uuo	49	0.9894 Y
	148	1.74 Es	149	(294) Uuo	50	0.9894 Er
	149	1.74 Es	150	(294) Uuo	51	0.9894 Ho
	150	1.74 Es	151	(294) Uuo	52	0.9894 Dy
	151	1.74 Es	152	(294) Uuo	53	0.9894 Ho
	152	1.74 Es	153	(294) Uuo	54	0.9894 Er
	153	1.74 Es	154	(294) Uuo	55	0.9894 Tm
	154	1.74 Es	155	(294) Uuo	56	0.9894 Yb
	155	1.74 Es	156	(294) Uuo	57	0.9894 Lu
	156	1.74 Es	157	(294) Uuo	58	0.9894 Lu
	157	1.74 Es	158	(294) Uuo	59	0.9894 Lu
	158	1.74 Es	159	(294) Uuo	60	0.9894 Lu
	159	1.74 Es	160	(294) Uuo	61	0.9894 Lu
	160	1.74 Es	161	(294) Uuo	62	0.9894 Lu
	161	1.74 Es	162	(294) Uuo	63	0.9894 Lu
	162	1.74 Es	163	(294) Uuo	64	0.9894 Lu
	163	1.74 Es	164	(294) Uuo	65	0.9894 Lu
	164	1.74 Es	165	(294) Uuo	66	0.9894 Lu
	165	1.74 Es	166	(294) Uuo	67	0.9894 Lu
	166	1.74 Es	167	(294) Uuo	68	0.9894 Lu
	167	1.74 Es	168	(294) Uuo	69	0.9894 Lu
	168	1.74 Es	169	(294) Uuo	70	0.9894 Lu
	169	1.74 Es	170	(294) Uuo	71	0.9894 Lu
	170	1.74 Es	171	(294) Uuo	72	0.9894 Lu
	171	1.74 Es	172	(294) Uuo	73	0.9894 Lu
	172	1.74 Es	173	(294) Uuo	74	0.9894 Lu
	173	1.74 Es	174	(294) Uuo	75	0.9894 Lu
	174	1.74 Es	175	(294) Uuo	76	0.9894 Lu
	175	1.74 Es	176	(294) Uuo	77	0.9894 Lu
	176	1.74 Es	177	(294) Uuo	78	0.9894 Lu
	177	1.74 Es	178	(294) Uuo	79	0.9894 Lu
	178	1.74 Es	179	(294) Uuo	80	0.9894 Lu
	179	1.74 Es	180	(294) Uuo	81	0.9894 Lu
	180	1.74 Es	181	(294) Uuo	82	0.9894 Lu
	181	1.74 Es	182	(294) Uuo	83	0.9894 Lu
	182	1.74 Es	183	(294) Uuo	84	0.9894 Lu
	183	1.74 Es	184	(294) Uuo	85	0.9894 Lu
	184	1.74 Es	185	(294) Uuo	86	0.9894 Lu
	185	1.74 Es	186	(294) Uuo	87	0.9894 Lu
	186	1.74 Es	187	(294) Uuo	88	0.9894 Lu
	187	1.74 Es	188	(294) Uuo	89	0.9894 Lu
	188	1.74 Es	189	(294) Uuo	90	0.9894 Lu
	189	1.74 Es	190	(294) Uuo	91	0.9894 Lu
	190	1.74 Es	191	(294) Uuo	92	0.9894 Lu
	191	1.74 Es	192	(294) Uuo	93	0.9894 Lu
	192	1.74 Es	193	(294) Uuo	94	0.9894 Lu
	193	1.74 Es	194	(294) Uuo	95	0.9894 Lu
	194	1.74 Es	195	(294) Uuo	96	0.9894 Lu
	195	1.74 Es	196	(294) Uuo	97	0.9894 Lu
	196	1.74 Es	197	(294) Uuo	98	0.9894 Lu
	197	1.74 Es	198	(294) Uuo	99	0.9894 Lu
	198	1.74 Es	199	(294) Uuo	100	0.9894 Lu
	199	1.74 Es	200	(294) Uuo	101	0.9894 Lu
	200	1.74 Es	201	(294) Uuo	102	0.9894 Lu
	201	1.74 Es	202	(294) Uuo	103	0.9894 Lu
	202	1.74 Es	203	(294) Uuo	104	0.9894 Lu
	203	1.74 Es	204	(294) Uuo	105	0.9894 Lu
	204	1.74 Es	205	(294) Uuo	106	0.9894 Lu
	205	1.74 Es	206	(294) Uuo	107	0.9894 Lu
	206	1.74 Es	207	(294) Uuo	108	0.9894 Lu
	207	1.74 Es	208	(294) Uuo	109	0.9894 Lu
	208	1.74 Es	209	(294) Uuo	110	0.9894 Lu
	209	1.74 Es	210	(294) Uuo	111	0.9894 Lu
	210	1.74 Es	211	(294) Uuo	112	0.9894 Lu
	211	1.74 Es	212	(294) Uuo	113	0.9894 Lu
	212	1.74 Es	213	(294) Uuo	114	0.9894 Lu
	213	1.74 Es	214	(294) Uuo	115	0.9894 Lu
	214	1.74 Es	215	(294) Uuo	116	0.9894 Lu
	215	1.74 Es	216	(294) Uuo	117	0.9894 Lu
	216	1.74 Es	217	(294) Uuo	118	0.9894 Lu
	217	1.74 Es	218	(294) Uuo	119	0.9894 Lu
	218	1.74 Es	219	(294) Uuo	120	0.9894 Lu
	219	1.74 Es	220	(294) Uuo	121	0.9894 Lu
	220	1.74 Es	221	(294) Uuo	122	0.9894 Lu
	221	1.74 Es	222	(294) Uuo	123	0.9894 Lu
	222	1.74 Es	223	(294) Uuo	124	0.9894 Lu
	223	1.74 Es	224	(294) Uuo	125	0.9894 Lu
	224	1.74 Es	225	(294) Uuo	126	0.9894 Lu
	225	1.74 Es	226	(294) Uuo	127	0.9894 Lu
	226	1.74 Es	227	(294) Uuo	128	0.9894 Lu
	227	1.74 Es	228	(294) Uuo	129	0.9894 Lu
	228	1.74 Es	229	(294) Uuo	130	0.9894 Lu
	229	1.74 Es	230	(294) Uuo	131	0.9894 Lu

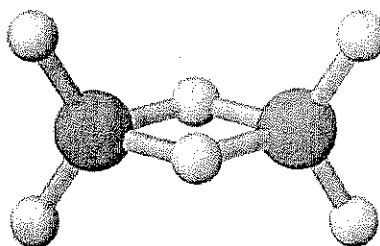
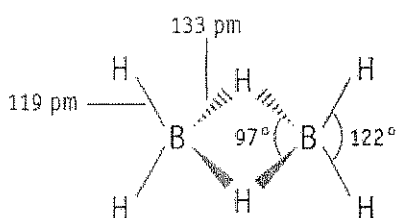
## PROBLEMA 1

7,5% do total

a-i	a-ii	a-iii	b	c	Problema 1	
4	2	2	2	10	20	7,5%

## a. Hidretos de Boro e outros compostos de Boro

A química dos hidretos de Boro foi inicialmente desenvolvida por Alfred Stock (1876-1946). Foram caracterizadas mais de 20 formas moleculares neutras de hidretos de boro, de fórmula geral  $B_xH_y$ . A mais simples de todas é a do diborano,  $B_2H_6$ .



i. Utilizando os dados fornecidos na tabela, deduza a fórmula **molecular** para dois outros membros, **A** e **B**, desta série de hidretos de boro.

Substância	Estado físico (25 °C, 1 bar)	Percentagem de Boro (em massa)	Massa Molar (g/mol)
A	Líquido	83,1	65,1
B	Sólido	88,5	122,2

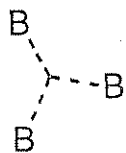
A = \_\_\_\_\_

B = \_\_\_\_\_

ii. William Lipscomb recebeu o Prêmio Nobel da Química em 1976 pelos “seus estudos sobre as estruturas de hidretos de boro e o esclarecimento de problemas relacionados com problemas relacionados com a ligação química”. Lipscomb reconheceu que *em todos os hidretos de boro, cada átomo B estabelece uma ligação simples com 2 elétrons com pelo menos um átomo de H (B-H)*. Contudo, como é possível estabelecer outros tipos de ligações adicionais, ele desenvolveu um método para descrever a estrutura de um borano fornecendo o número *styx*, onde:

s = é o número de pontes B–H–B na molécula

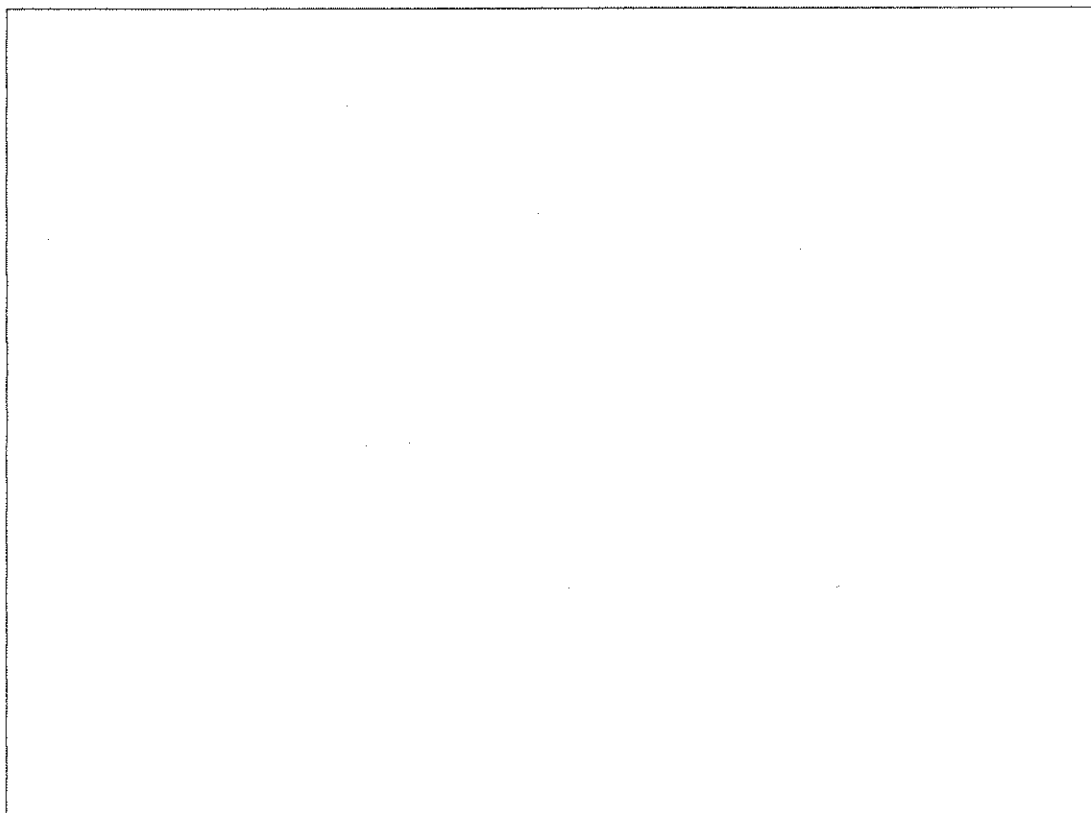
t = é o número de centros com 3-ligações BBB na molécula



y = é o número de centros com 2-ligações B–B na molécula

x = é o número de grupos BH<sub>2</sub> na molécula

O número *styx* para o B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> é 2002. Proponha a estrutura para o tetraborano, B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, sabendo que o seu número *styx* é o 4012.



**iii.** Considere um composto contendo boro, carbono, cloro e oxigênio ( $B_4CCl_6O$ ). As medidas espectroscópicas indicam que a molécula tem dois tipos de átomos de B, com geometria tetraédrica e triangular planar, na razão 1:3 respectivamente. Estes dados espectroscópicos são também consistentes com uma ligação tripla CO.

Considerando que a fórmula molecular do composto é  $B_4CCl_6O$ , sugira a estrutura desta molécula.

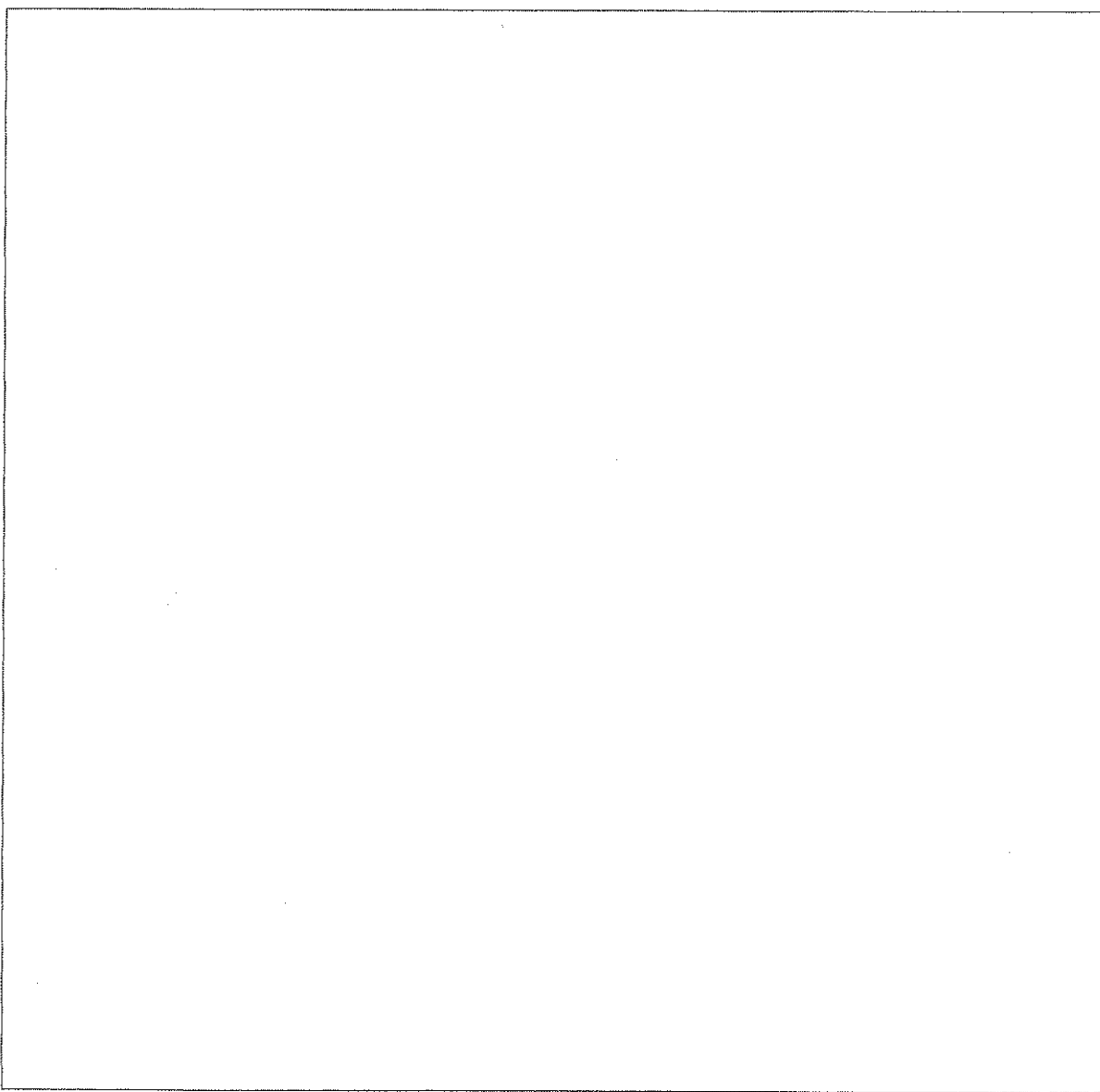
Estrutura:

**b. Termoquímica dos compostos de Boro**

Estime a entalpia de dissociação da ligação simples B-B no  $B_2Cl_4(g)$  usando as informações disponíveis:

Ligação	Entalpia de dissociação da ligação (kJ/mol)
B-Cl	443
Cl-Cl	242

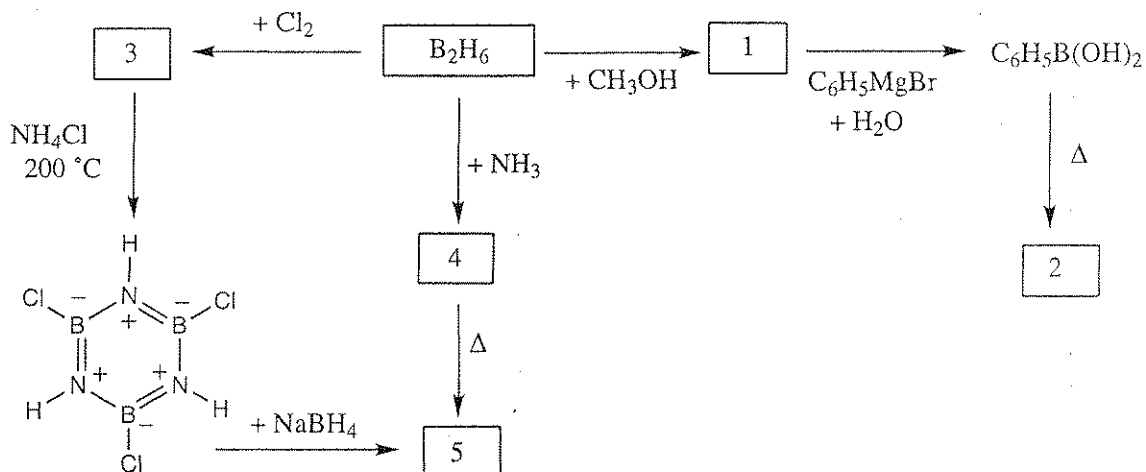
Composto	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)
$BCl_3(g)$	-403
$B_2Cl_4(g)$	-489





## c. Química dos Diboranos

Escreva a estrutura de cada um dos compostos (1-5) do esquema abaixo. Cada número corresponde a um composto contendo boro.



DADOS:

- O ponto de ebulição do composto **5** é  $55\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Em todas as reações é utilizado um excesso de reagente.
- O abaixamento do ponto de congelamento de  $0,312\text{ g}$  do composto **2** em  $25,0\text{ g}$  de benzeno é  $0,205\text{ }^\circ\text{C}$ . A constante crioscópica do benzeno é  $5,12\text{ }^\circ\text{C/molal}$ .

Número	Estrutura Molecular do Composto
1	
2	
3	
4	
5	

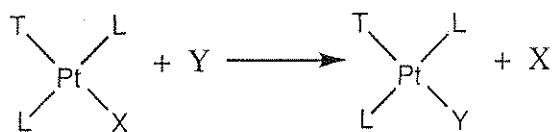
## PROBLEMA 2

7,8% do total

a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	Problema 2	7,8%
4	4	6	1	5	20	

**Compostos de Platina(II), Isômeros e efeito *Trans*.**

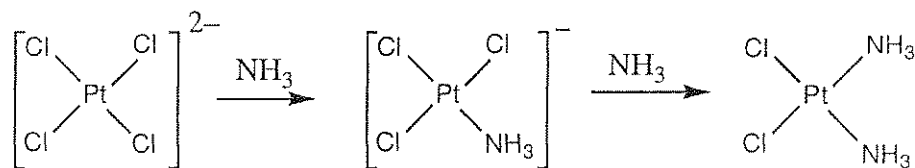
A Platina e outros metais do grupo 10 formam complexos quadrados planares e os mecanismos das suas reações foram extensivamente estudados. Por exemplo, sabe-se que as reações de substituição nestes complexos ocorrem com a retenção da estereoquímica.



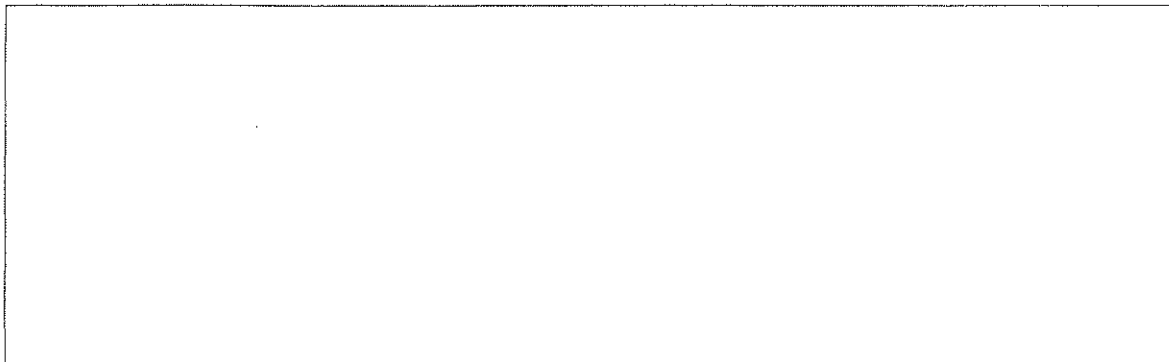
Sabe-se também que a velocidade da substituição do ligante X pelo Y depende da natureza do ligante em posição *trans* em relação ao X, ou seja o ligante T. Isto é denominado *efeito trans*. Quando T é uma das moléculas ou ions indicados na lista abaixo, a velocidade de substituição na posição *trans* diminui da esquerda para a direita.



A preparação de *cis*- e *trans*-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> depende do efeito *trans*. A preparação do isômero *cis*, um agente anticancerígeno utilizado em quimioterapia, comercialmente designado por *cisplatin*, envolve a reação de K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> com amônia.

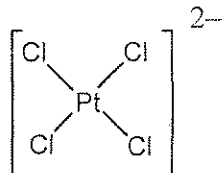


i. Represente as estruturas de todos os possíveis estereoisômeros para o composto  $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$  (onde  $\text{py}$  = piridina,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) tendo em conta que a platina(II) apresenta uma geometria quadrado planar.

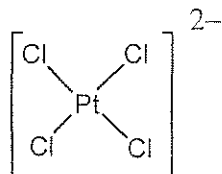


ii. Escreva os esquemas das reações químicas, incluindo os intermediários, que representam a preparação em solução aquosa de cada um dos estereoisômeros  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$  usando como reagentes  $\text{PtCl}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{NO}_2^-$ . Considere que as reações são controladas cineticamente pelo efeito *trans*.

Isômero *cis*:

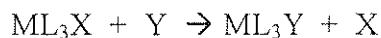


Isômero *trans*:



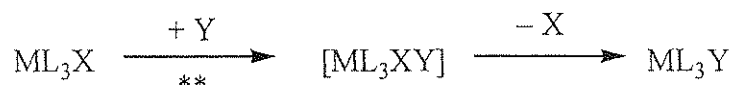
### b. Estudos Cinéticos de Reações de Substituição de Complexos Quadrados Planares

Substituições de ligantes X por Y em complexos quadrados planares



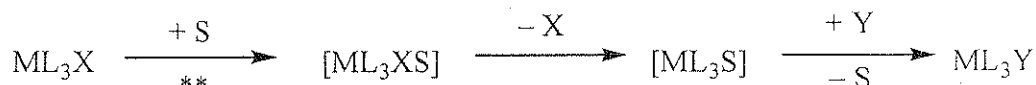
podem ocorrer por dois processos:

- *Substituição Direta*: O ligante Y que entra liga-se ao metal central, formando um complexo de número de coordenação cinco, que rapidamente elimina o ligante X para formar o produto  $\text{ML}_3\text{Y}$ .



\*\* = etapa determinante da velocidade da reação, constante de velocidade =  $k_Y$

- *Substituição assistida por solvente*: Uma molécula do solvente S liga-se ao metal central para dar  $\text{ML}_3\text{XS}$ , que elimina X para dar  $\text{ML}_3\text{S}$ . Rapidamente, Y substitui S para dar  $\text{ML}_3\text{Y}$ .



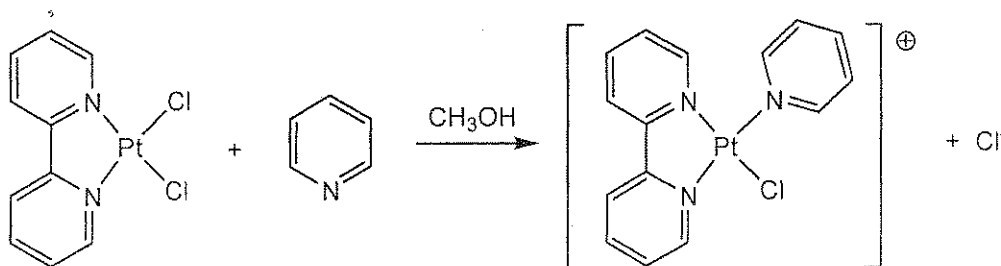
\*\* = etapa determinante da velocidade da reação, constante de velocidade =  $k_S$

A lei da velocidade total para estas substituições é

$$\text{constante de velocidade} = k_S[\text{ML}_3\text{X}] + k_Y[\text{Y}][\text{ML}_3\text{X}]$$

Quando  $[\text{Y}] \gg [\text{ML}_3\text{X}]$ , então a constante de velocidade =  $k_{\text{obs}}[\text{ML}_3\text{X}]$ .

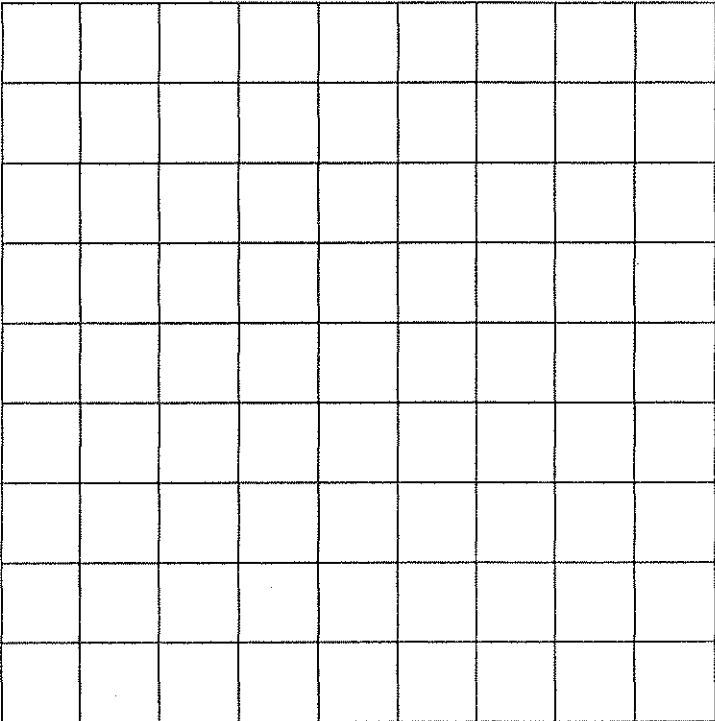
Os valores de  $k_S$  e  $k_Y$  dependem dos reagentes e do solvente envolvidos. Um exemplo é a substituição do ligante  $\text{Cl}^-$  num complexo quadrado planar de platina(II),  $\text{ML}_2\text{X}_2$ , pela piridina ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ). (O que foi citado acima para o  $\text{ML}_3\text{X}$  aplica-se ao  $\text{ML}_2\text{X}_2$ .)



A tabela que se segue apresenta os dados da reação a 25 °C em metanol, onde [piridina]  $\gg$  que a concentração do complexo de platina.

Concentração de piridina (mol/L)	$k_{\text{obs}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
0,122	$7,20 \times 10^{-4}$
0,061	$3,45 \times 10^{-4}$
0,030	$1,75 \times 10^{-4}$

- i. Calcule os valores de  $k_s$  e  $k_Y$ . Indique as unidades corretas para cada constante. Você pode utilizar o quadriculado fornecido abaixo.

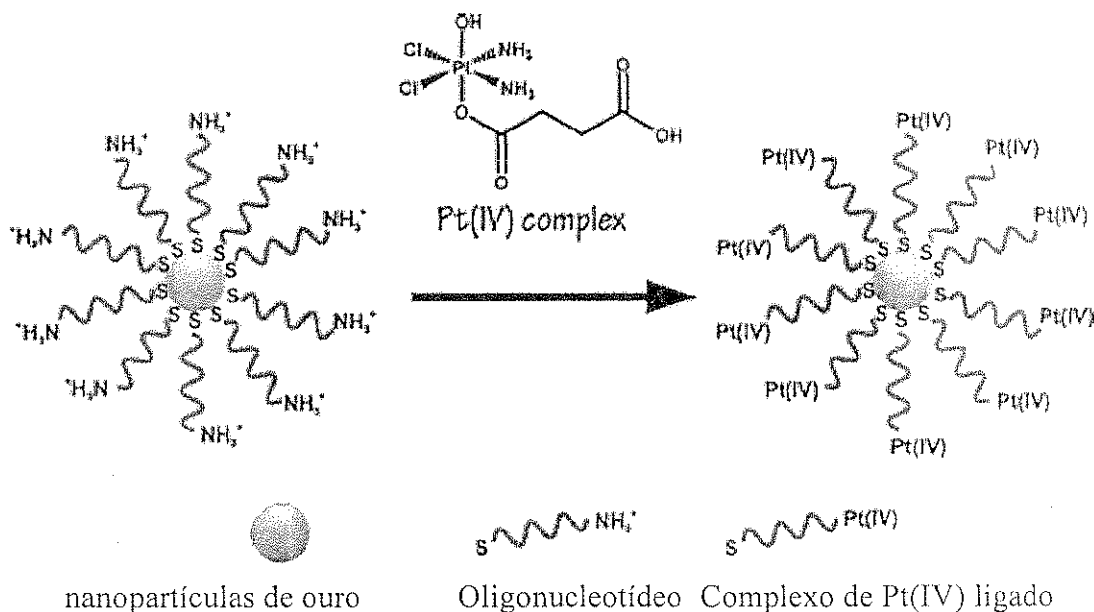


ii. Qual a frase que é verdadeira quando a  $[piridina] = 0,10 \text{ mol/L}$ ? (Assinale o quadrado correspondente à resposta que você considera verdadeira.)

<input type="checkbox"/>	A maior parte do produto contendo piridina é formado pelo processo de substituição assistido por solvente ( $k_s$ )
<input type="checkbox"/>	A maior parte do produto contendo piridina é formado pelo processo de substituição direta ( $k_Y$ )
<input type="checkbox"/>	Quantidades semelhantes de produto contendo piridina são formadas pelos dois processos
<input type="checkbox"/>	Não podem ser tiradas conclusões relativamente à quantidade de produto formado por cada processo.

### c. Agente quimioterapêutico

Num esforço para melhorar a seletividade do *cisplatin* para as células tumorais, o grupo do Professor Lippard's do MIT ligou um complexo de platina(IV) a oligonucleotídeos ligados a nanopartículas de ouro.



Os experimentos utilizam nanopartículas de ouro com diâmetro de 13 nm. Ligado a cada nanopartícula estão 90 oligonucleotídeos, sendo que 98% deles estão ligados ao complexo de Pt(IV). Suponha que o recipiente usado para tratar as células com a nanopartícula de Pt(IV) tem um volume de 1,0 mL e que a solução tem uma concentração em Pt de  $1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$ . Calcule a massa de ouro e de platina usada nesta experiência. (A densidade do ouro é  $19,3 \text{ g/cm}^3$ )

**Massa de platina**

**Massa de ouro**

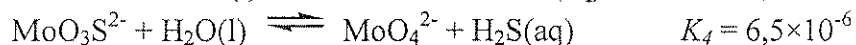
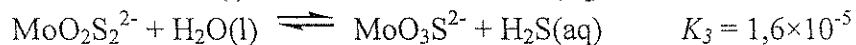
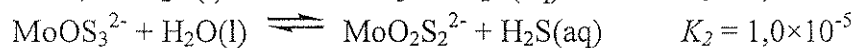
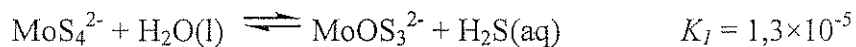


**PROBLEMA 3****7,5 % Total**

a	b	c-i	c-ii	Problema 3	
4	12	6	12	34	7,5%

Ions de tiomolibdato são obtidos a partir de ions molibdato,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , por substituição dos átomos de oxigênio por enxofre. Na natureza, os ions tiomolibdato são formados em locais como as águas profundas do mar negro, onde a redução biológica de sulfato gera  $\text{H}_2\text{S}$ . A transformação do molibdato em tiomolibdato origina a perda rápida de Mo dissolvido na água do mar que sedimenta sob a forma de tiomolibdato e, conseqüentemente, as quantidades deste elemento essencial para a vida decresce no oceano.

Os seguintes equilíbrios em solução aquosa controlam as concentrações relativas dos ions molibdato e tiomolibdato em solução.



a. Se uma solução em equilíbrio contém  $\text{MoO}_4^{2-} 1 \times 10^{-7} \text{ M}$  e  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) 1 \times 10^{-6} \text{ M}$ , qual será a concentração de  $\text{MoS}_4^{2-}$ ?

Soluções contendo  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  e  $\text{MoS}_4^{2-}$  apresentam máximos de absorvância na região do visível, na faixa de comprimento de onda de 395 e 468 nm. A absorvância dos outros ions, bem como a do  $\text{H}_2\text{S}$ , são desprezíveis na região do visível. As absorvâncias molares ( $\epsilon$ ) nestes dois comprimentos de onda são dados na tabela seguinte:

	$\epsilon$ a 468 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\epsilon$ a 395 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$\text{MoS}_4^{2-}$	11870	120
$\text{MoOS}_3^{2-}$	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

b. Uma solução, que não está em equilíbrio, contém a mistura de  $\text{MoS}_4^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  e  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  e não contém nenhuma outra espécie de Mo. A concentração total de todas as espécies de Mo é  $6,0 \times 10^{-6} \text{ M}$ . Em uma cela de 10,0 cm, a absorvância de uma solução em 468 nm é 0,365 e em 395 nm é 0,213,. Calcule as concentrações das 3 espécies de Mo existentes na mistura.

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ : _____	$\text{MoOS}_3^{2-}$ : _____	$\text{MoS}_4^{2-}$ : _____
---------------------------------------	------------------------------	-----------------------------

c. A solução inicial contendo  $\text{MoS}_4^{2-}$   $2,0 \times 10^{-7}$  M é hidrolisada num sistema fechado. O  $\text{H}_2\text{S}$  produzido acumula até o equilíbrio ser atingido. Calcule as concentrações finais, no equilíbrio, de  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  e dos 5 ânions contendo Mo (isto é,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ ,  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  e  $\text{MoS}_4^{2-}$ ). Ignore a possibilidade do  $\text{H}_2\text{S}$  se ionizar em  $\text{HS}^-$  em determinadas condições de pH. *(um terço da pontuação será dada pela escrita das seis equações matemáticas importantes para o sistema e 2/3 da pontuação serão dados para o cálculo correto das concentrações).*

i. Escreva as seis equações matemáticas importantes para o sistema.

ii. Calcule as seis concentrações, efetuando aproximações razoáveis (válidas) e apresente a sua resposta com dois algarismos significativos.

$\text{H}_2\text{S}$ _____	$\text{MoO}_4^{2-}$ _____	$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ _____
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ _____	$\text{MoOS}_3^{2-}$ _____	$\text{MoS}_4^{2-}$ _____

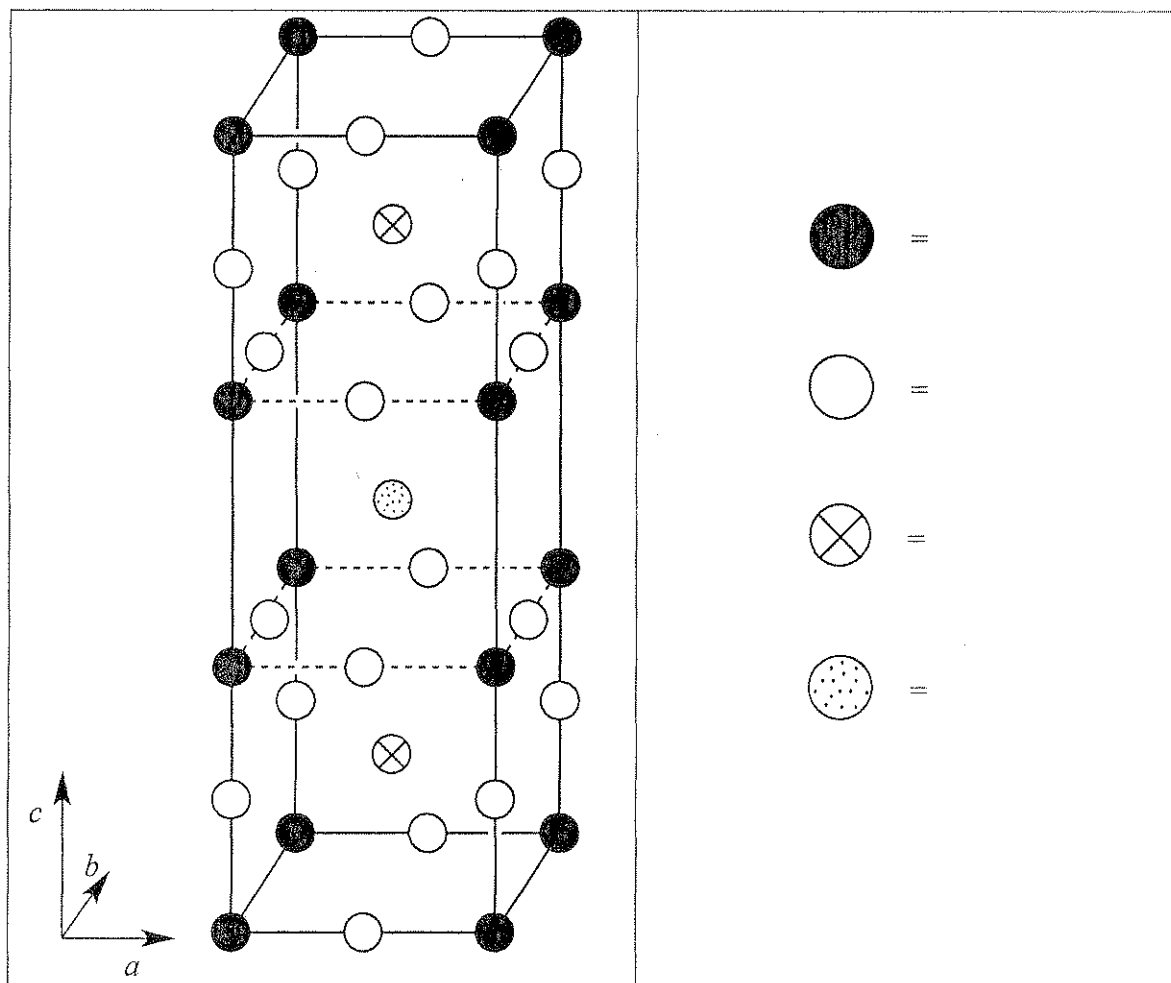
**PROBLEMA 4**

7,8% do Total

a	b	c	d-i	d-ii	d-iii	d-iv	e-i	e-ii	Problema 4	
12	14	10	4	2	2	4	4	8	60	7,8%

Nos anos 1980 foi descoberta uma classe de materiais cerâmicos que exibe supercondutividade pouco habitual a temperaturas de 90 K. Um desses materiais contém ítrio, bário, cobre e oxigênio e é designado por “YBCO”. Ele tem uma composição molecular  $YBa_2Cu_3O_7$ , mas a sua composição real varia de acordo com a fórmula  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $0 < \delta < 0,5$ ).

a. Uma célula unitária de um cristal ideal YBCO é apresentada abaixo. Faça a correspondência entre cada círculo e o respectivo elemento existente na estrutura.



A estrutura verdadeira é na realidade uma estrutura ortorrômbica ( $a \neq b \neq c$ ), mas é aproximadamente tetragonal, com  $a \approx b \approx (c/3)$ .

b. Uma amostra de YBCO com  $\delta = 0,25$  foi submetida a difração de Raios-X, usando radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 154,2 \text{ pm}$ ). O menor ângulo do pico de difração foi observado a  $2\theta = 7,450^\circ$ . Assumindo que  $a = b = (c/3)$ , calcule os valores de  $a$  e  $c$ .

$$a = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$c = \underline{\hspace{2cm}}$$

c. Calcule a densidade desta amostra de YBCO (com  $\delta = 0,25$ ) em  $\text{g cm}^{-3}$ . Se não tiver obtido valores para  $a$  e  $c$  no item (b), então utilize  $a = 500 \text{ pm}$ ,  $c = 1500 \text{ pm}$ .

$$\text{Densidade} = \underline{\hspace{2cm}}$$

d. Quando o YBCO é dissolvido numa solução aquosa de HCl 1,0 M libertam-se bolhas de um gás (identificado por cromatografia gasosa como sendo  $O_2$ ). Após o aquecimento à ebulição, durante 10 min, para remover os gases dissolvidos, adiciona-se um excesso de solução de KI que torna a solução anterior amarelo-acastanhada. Esta solução pode ser titulada com uma solução de tiosulfato, usando amido para determinar o ponto final. Se o YBCO for adicionado diretamente a uma solução contendo KI e HCl, ambos na concentração de 1,0 M, numa atmosfera de Ar (argônio), a solução fica amarelo-acastanhada, mas não se observa liberação de gás.

- i. Escreva a equação iônica, devidamente balanceada, correspondente à reação que ocorre quando o sólido  $YBa_2Cu_3O_{7.8}$  é dissolvido na solução aquosa de HCl e ocorre desprendimento de  $O_2$ .

- ii. Escreva a equação iônica, devidamente balanceada, correspondente à reação que ocorre quando a solução obtida em (i) reage com excesso de KI, em condições ácidas e depois do oxigênio dissolvido ter sido eliminado.

iii. Escreva a equação iônica, devidamente balanceada, correspondente à reação que ocorre quando a solução obtida em (ii) é titulada com tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ ).

iv. Escreva a equação iônica, devidamente balanceada, correspondente à reação que ocorre quando o sólido  $YBa_2Cu_3O_{7-8}$  é dissolvido numa solução aquosa de HCl contendo excesso de KI e sob atmosfera de Ar.



e. Foram preparadas duas amostras idênticas de YBCO com valores de  $\delta$  desconhecidos. A primeira amostra foi dissolvida em 5 mL de uma solução aquosa de HCl 1,0 M e liberou  $O_2$ . Após o aquecimento à ebulição para libertar os gases dissolvidos, resfriamento e adição, sob atmosfera de Ar, de 10 mL de uma solução aquosa de KI a 0,7 M, foi titulada com tiosulfato, utilizando amido como indicador. Até atingir o ponto final, foram gastos  $1,542 \times 10^{-4}$  mols de tiosulfato. A segunda amostra de YBCO foi adicionada diretamente a 7 mL de uma solução contendo KI a 1,0 M e HCl a 0,7 M sob atmosfera de Ar. Na sua titulação foram gastas  $1,696 \times 10^{-4}$  mols de tiosulfato até ser atingido o ponto final.

i. Calcule o número de mols de Cu em cada uma das amostras de YBCO.

ii. Calcule o valor de  $\delta$  para estas amostras de YBCO.

$\delta =$

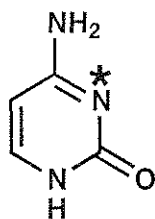
**PROBLEMA 5****7.0 % do Total**

a-i	a-ii	b	c	d	e	f	Problema 5	
2	4	4	2	12	6	4	34	7.0%

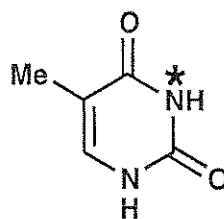
O ácido desoxirribonucleico (DNA) é uma das moléculas fundamentais para a vida. Esta questão irá examinar formas pelas quais a estrutura molecular do DNA pode ser modificada, naturalmente ou por caminhos elaborados pela humanidade.

a. Considere as bases pirimidínicas, citosina (C) e timina (T). O átomo de N-3 (indicado por \*) de uma destas bases é um sítio nucleofílico comum para a alquilação do DNA, enquanto que o da outra base não o é.

i. **Selecione** (circule) qual base, C ou T, tem o átomo N-3 mais nucleofílico



C



T

(i)

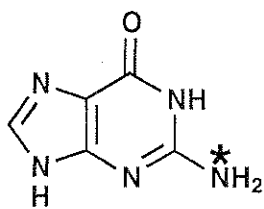
C

T

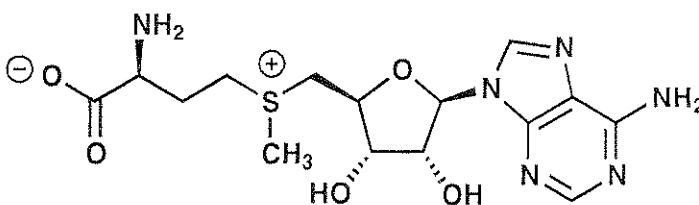
ii. **Desenhe** duas estruturas de ressonância complementares da molécula que você selecionou, para justificar sua resposta. Indique todas as cargas formais, diferentes de zero, sobre os átomos das estruturas de ressonância que você desenhou

(ii)

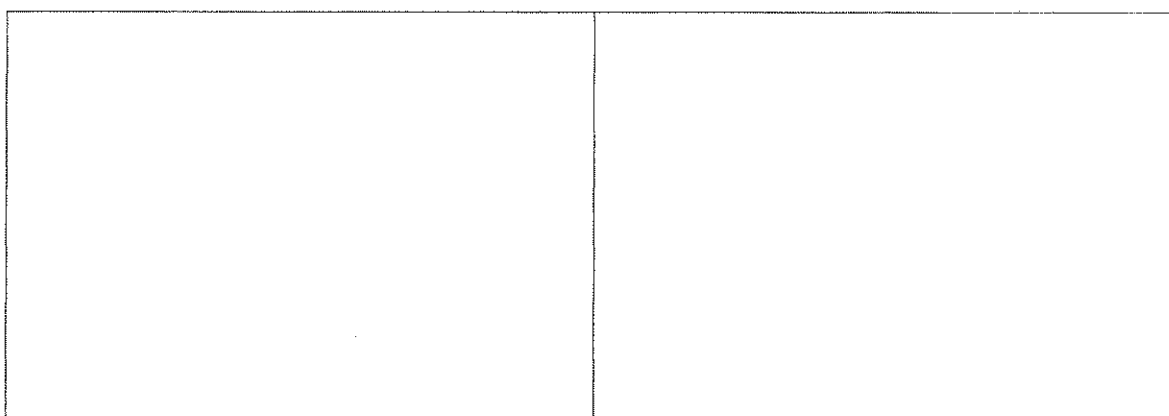
b. Uma modificação comum do DNA na natureza é a metilação na posição marcada (\*) na estrutura da guanina (G) pela S-adenosil-metionina (SAM). **Desenhe** as estruturas de ambos os produtos da reação entre guanina e SAM.



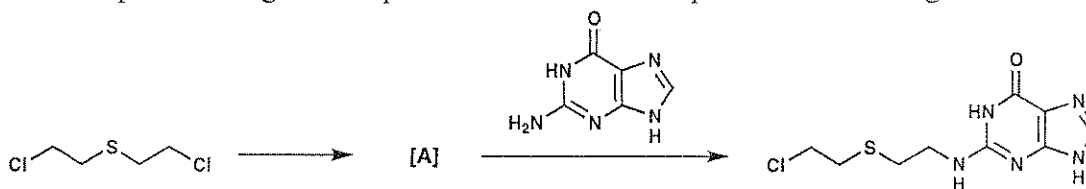
G



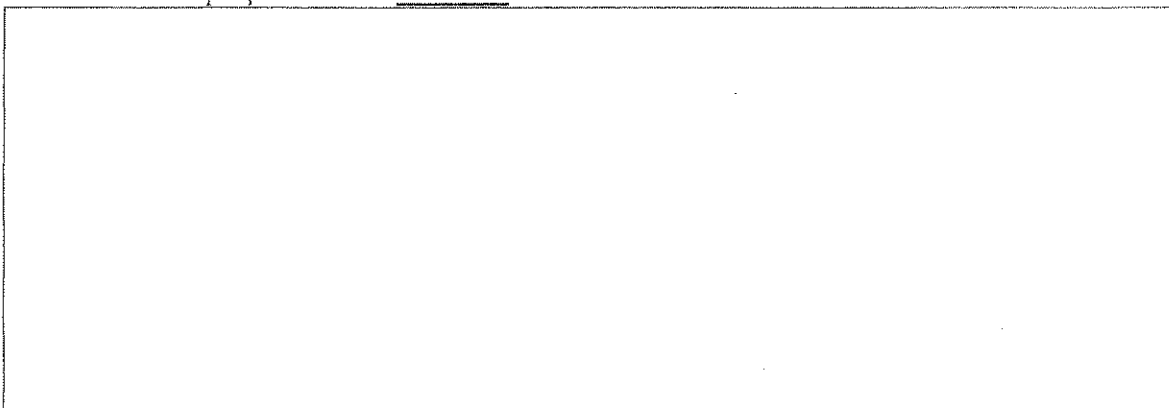
SAM



c. Um dos primeiros agentes alquilantes do DNA feitos pelo homem foi o gás mostarda.

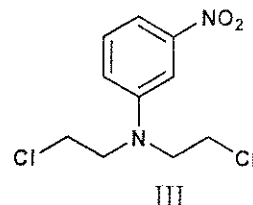
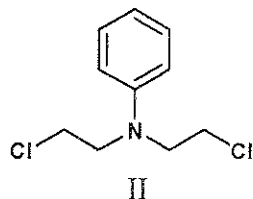
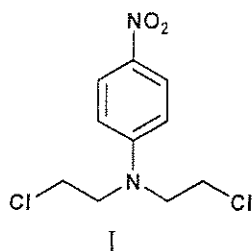


Através de uma reação intramolecular, o gás mostarda forma primeiramente o intermediário A, o qual, alquila diretamente o DNA, produzindo o ácido nucleico mostrado na equação acima. **Desenhe** a estrutura do intermediário A.



d. A mostarda de nitrogênio reage via um caminho análogo ao da mostarda de enxofre, do item parte c. A reatividade do composto pode ser modificada, dependendo do terceiro substituinte no átomo de nitrogênio. A reatividade da mostarda de nitrogênio aumenta com o aumento da nucleofilicidade do átomo de nitrogênio central. **Selecione** o reagente mais reativo e menos reativo dos seguintes grupos de mostardas de nitrogênio.

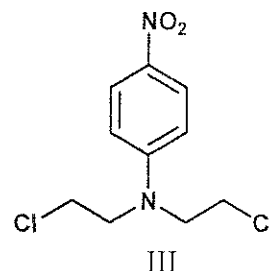
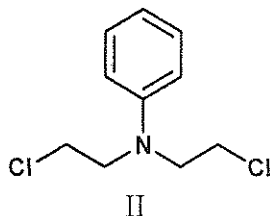
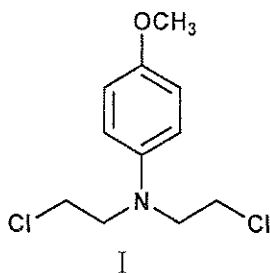
i.



MAIS REATIVO:

MENOS REATIVO:

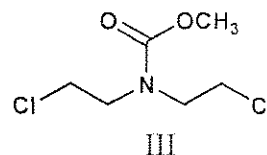
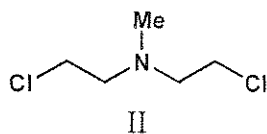
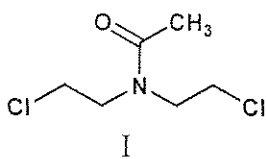
ii.



MAIS REATIVO:

MENOS REATIVO:

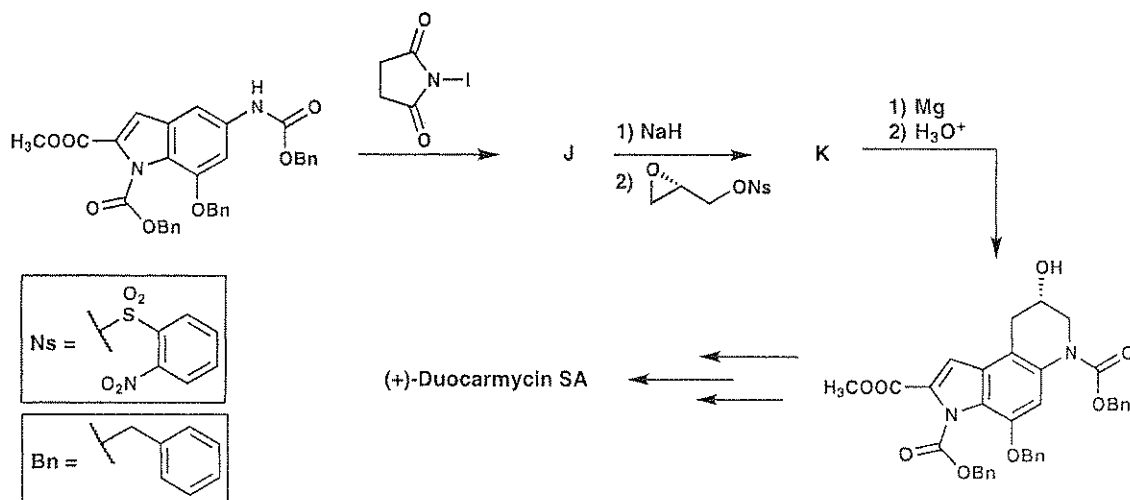
iii.



**MAIS REATIVO:**

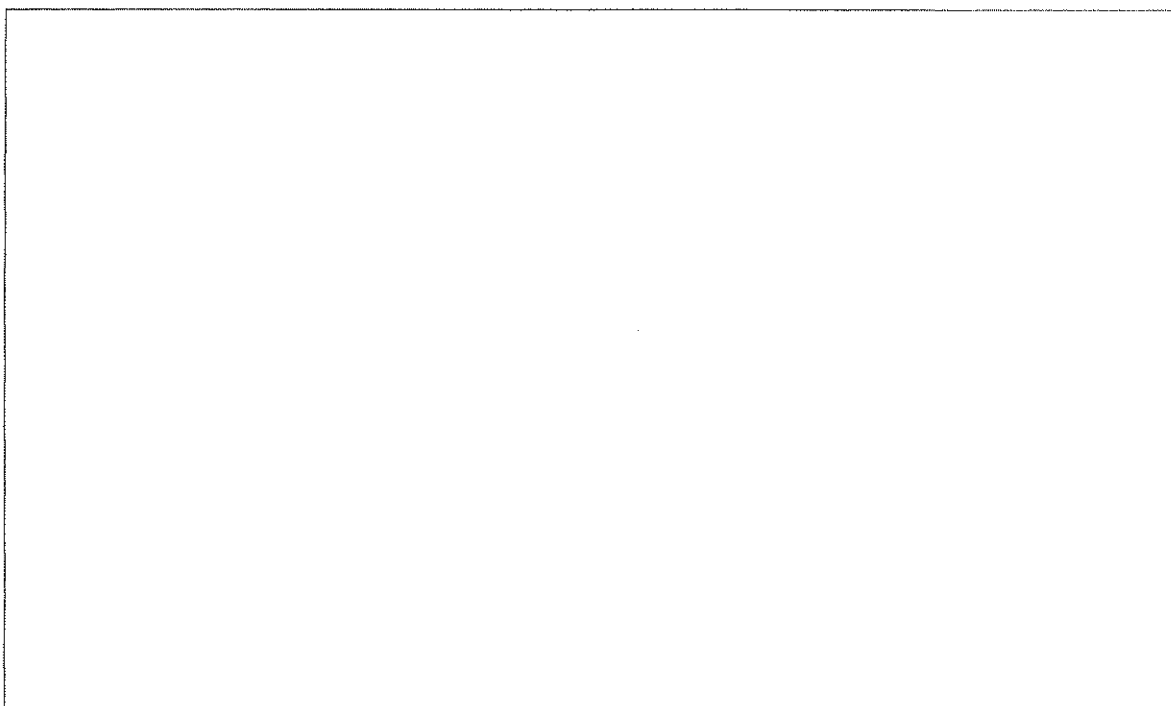
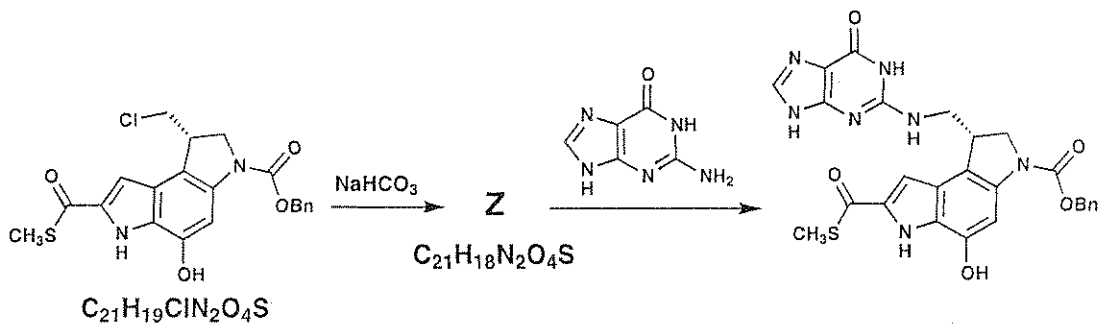
**MENOS REATIVO:**

e. Algumas classes de produtos naturais atuam como alquilantes do DNA e, desta forma, têm potencial para servir como terapias para o câncer, devido à sua atividade antitumoral. As duocarmicinas constituem uma dessas classes. Abaixo são mostradas as etapas de uma síntese assimétrica total desse produto natural. **Desenhe** as estruturas de compostos isoláveis **J** e **K**.



<b>J</b>	<b>K</b>
----------	----------

f. Pequenas moléculas relacionadas foram sintetizadas para estudar a maneira como as duocarmicinas atuam. Um exemplo é o tioéster mostrado abaixo. **Desenhe** a estrutura do intermediário **Z**.

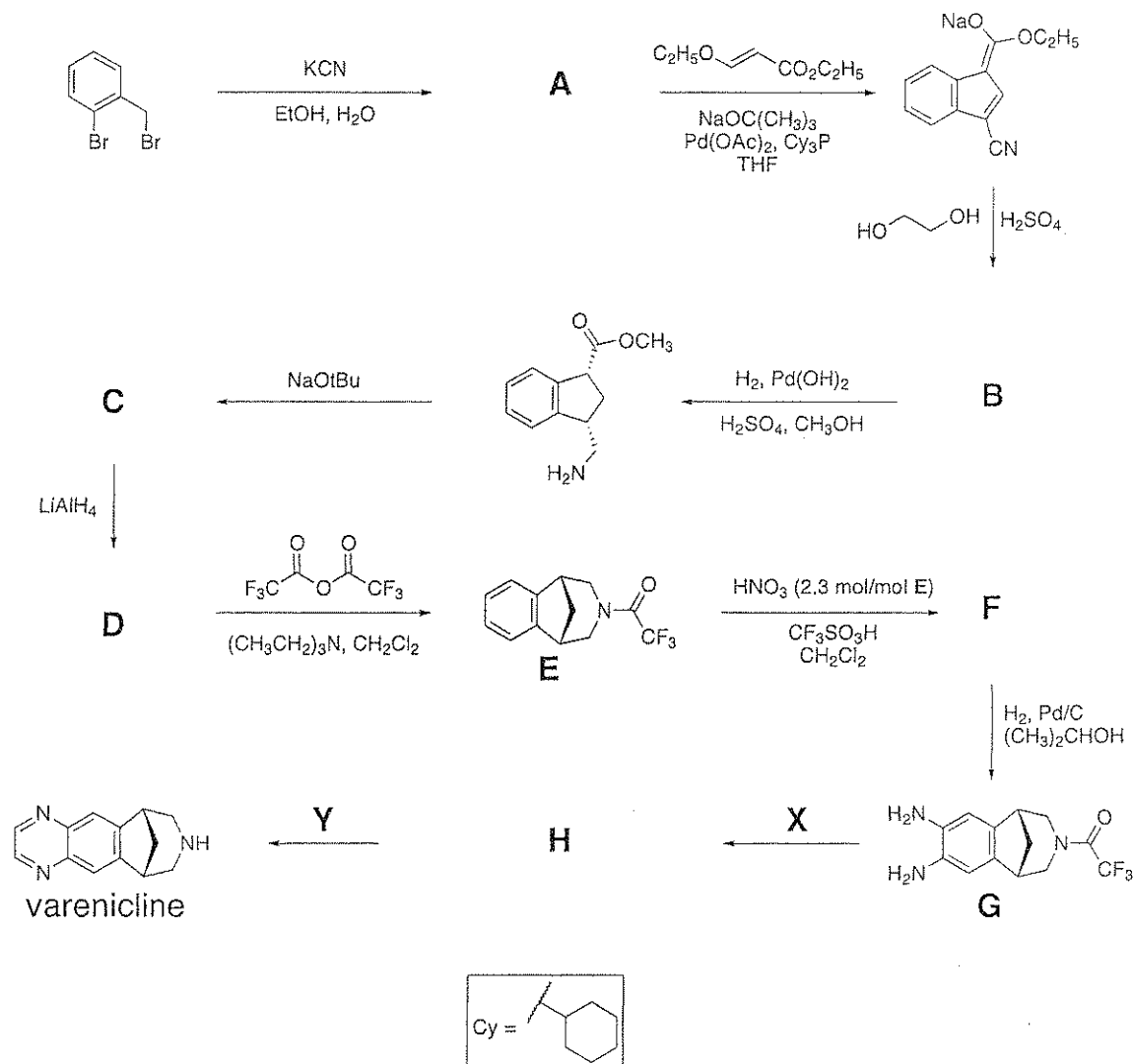


## PROBLEMA 6

6.6 % do Total

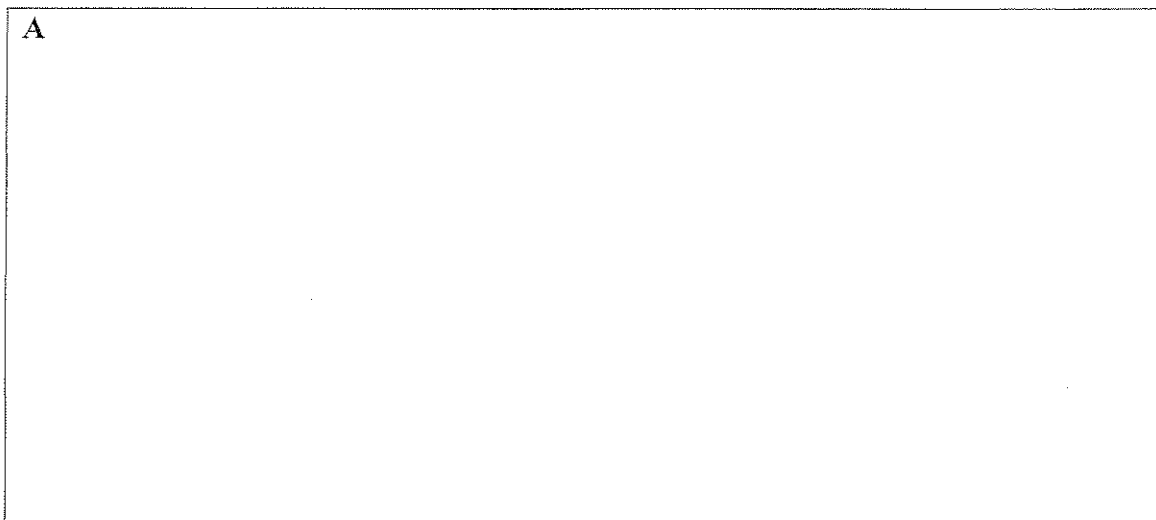
a	b	c	d	Problema 6	
2	4	6	8	20	6.6%

Vareniclina foi desenvolvida para o tratamento oral contra o vício de fumar e pode ser sintetizada pela via mostrada abaixo. Todos os compostos indicados por uma letra (A - H) são espécies isoláveis, sem cargas.



a. Sugira uma estrutura para o composto **A**.

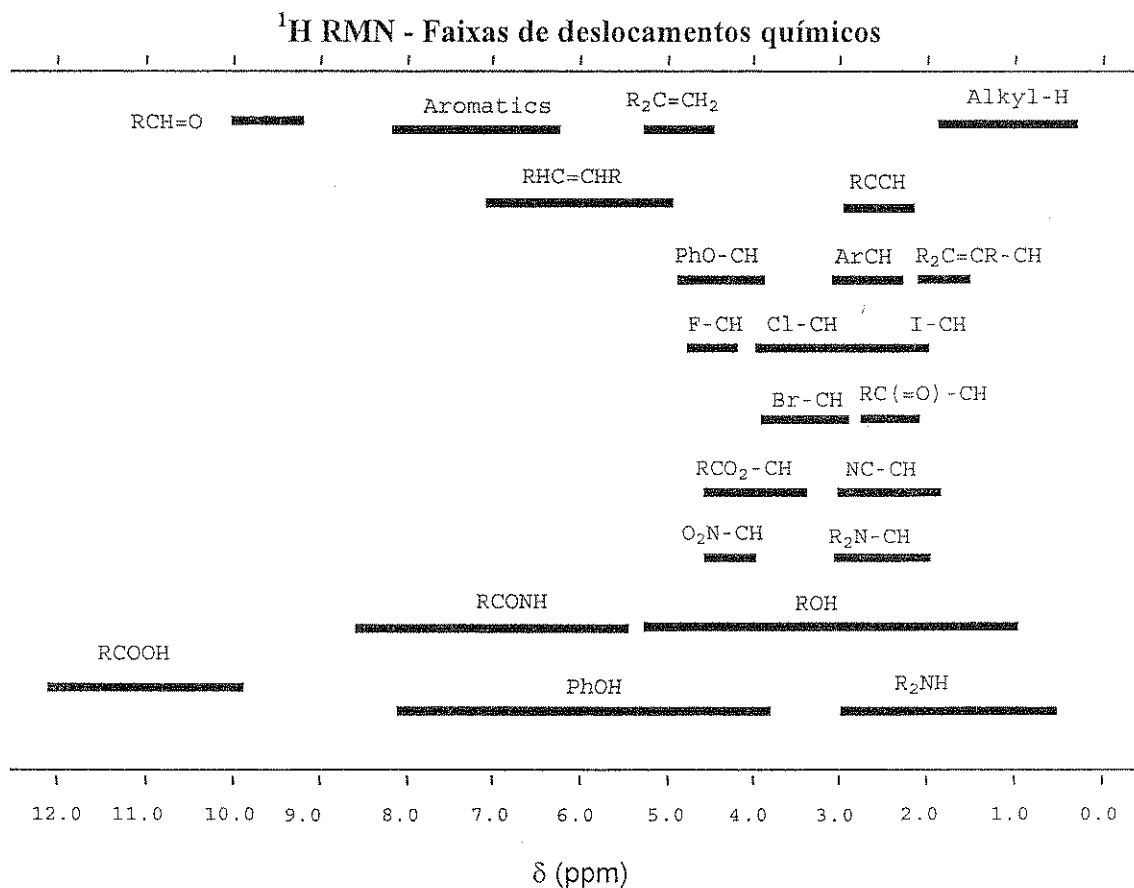
**A**





b. Sugira uma estrutura para o composto **B** consistente com os seguintes dados de  $^1\text{H}$ -RMN data:

$\delta$  7.75 (singlete, 1H), 7.74 (duplete, 1H,  $J = 7.9$  Hz), 7.50 (duplete, 1H,  $J = 7.1$  Hz), 7.22 (multiplete, 2 H não equivalentes), 4.97 (triplete, 2H,  $J = 7.8$  Hz), 4.85 (triplete, 2H,  $J = 7.8$  Hz)



Nome: \_\_\_\_\_

Código: BRA

c. Sugira uma estrutura para cada composto, **C**, **D**, e **F**.

<b>C</b>	<b>D</b>
<b>F</b>	

d. Sugira os reagentes **X** e **Y** indicados para converter o composto **G** em *vareniclina*, e forneça o intermediário isolável **H**.

<b>X</b>	<b>Y</b>
<b>H</b>	

## PROBLEMA 7

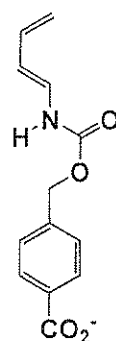
7.5 % do Total

a	b	c	d	e	f	Problema 7	
9	15	8	6	8	6	52	7.5%

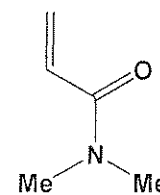
Uma enzima artificial foi concebida para se ligar às duas moléculas de substrato mostradas abaixo (diene e dienófilo) e catalisar uma reação de Diels-Alder entre elas.

a. Há oito produtos que potencialmente se formam a partir de uma reação de Diels-Alder envolvendo estas duas moléculas na reação sem qualquer enzima.

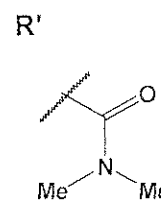
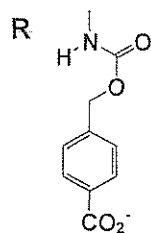
i. Desenhe as estruturas de **quaisquer** dois dos potenciais produtos que são **regioisômeros** um do outro, nas caixas que são dadas abaixo. Use cunhas ( — ) e traços ( ..... ) para mostrar a estereoquímica de cada produto em seus desenhos. Use **R** e **R'** mostrados abaixo, para representar os substituintes nas moléculas que não estão diretamente envolvidas na reação.



diene



dienophile



--	--

ii. Nos espaços reservados abaixo, desenhe as estruturas de **quaisquer** dois dos potenciais produtos que são **enantiômeros** um do outro. Use cunhas ( **—** ) e traços ( **.....** ) para mostrar a estereoquímica de cada produto em seus desenhos. Use **R** e **R'** como no item (i).

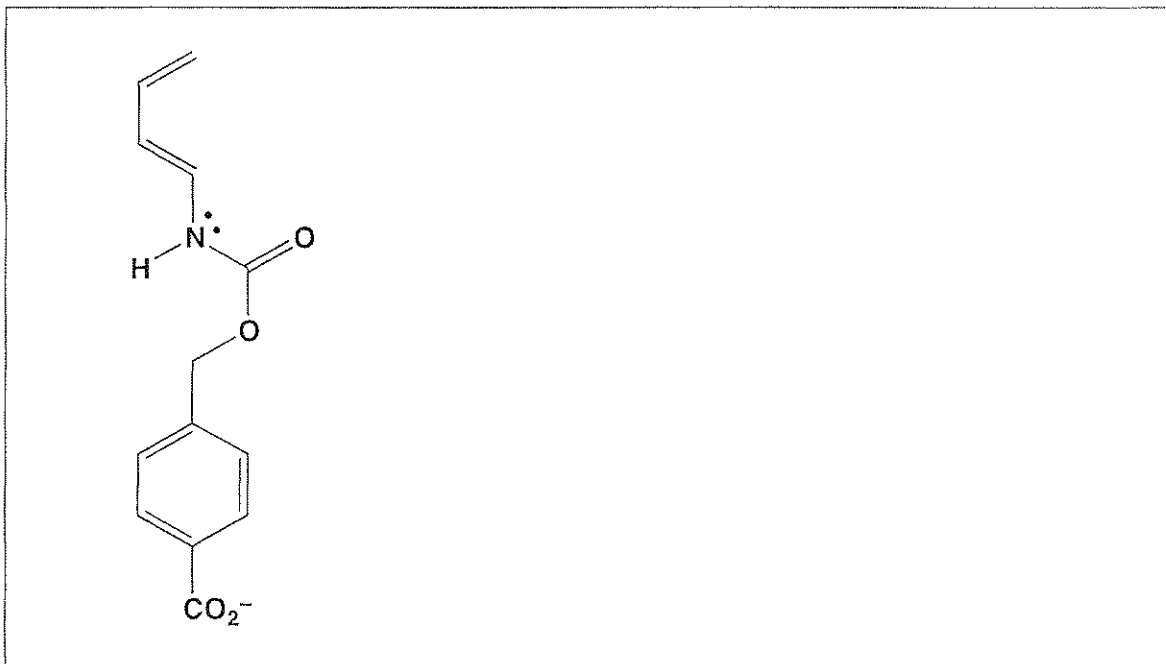
--	--

iii. Desenhe as estruturas de **quaisquer** dois dos potenciais produtos que são **diastereômeros** um do outro. Use cunhas ( **—** ) e traços ( **.....** ) para mostrar a estereoquímica de cada produto em seus desenhos. Use **R** e **R'** como no item (i).

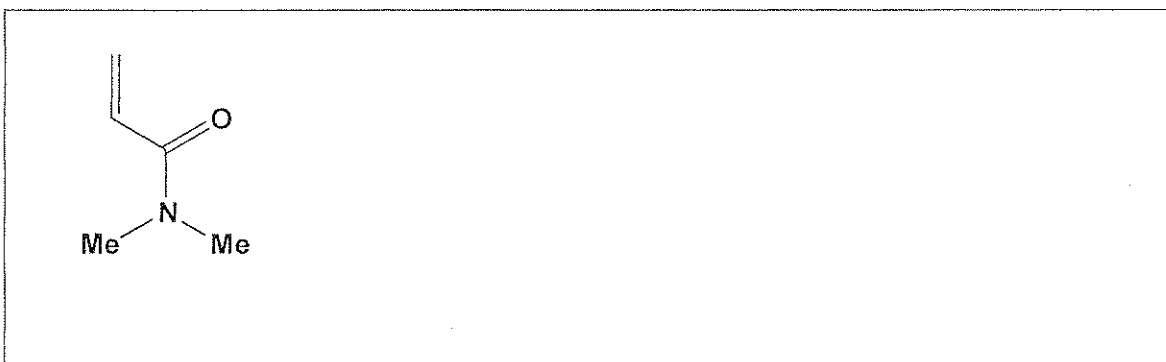
--	--

b. A velocidade e a regioselectividade de uma reação de Diels-Alder dependem do grau de complementaridade eletrônica entre os dois reagentes. As estruturas do dieno e do dienófilo da parte a são dadas abaixo.

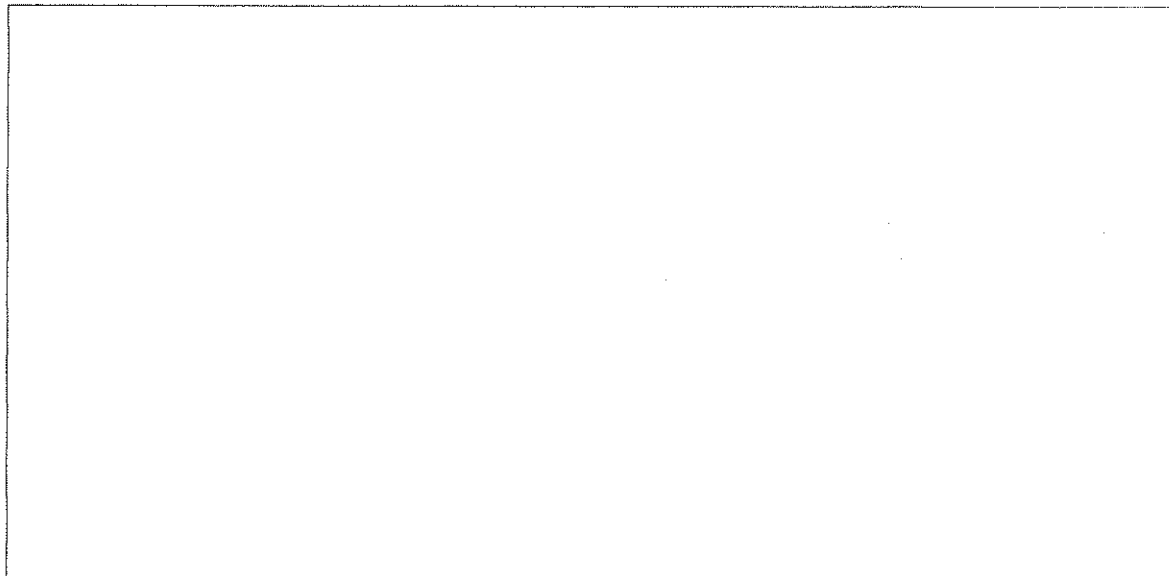
i. Circule o átomo de carbono no dieno que tem a densidade de elétrons aumentada e, portanto, pode atuar como um doador de elétrons durante a reação. Desenhe, no espaço abaixo, uma estrutura de ressonância do dieno que justifica sua resposta. Indique todas as cargas as cargas formais diferentes de zero sobre os átomos na estrutura de ressonância que você desenhou.



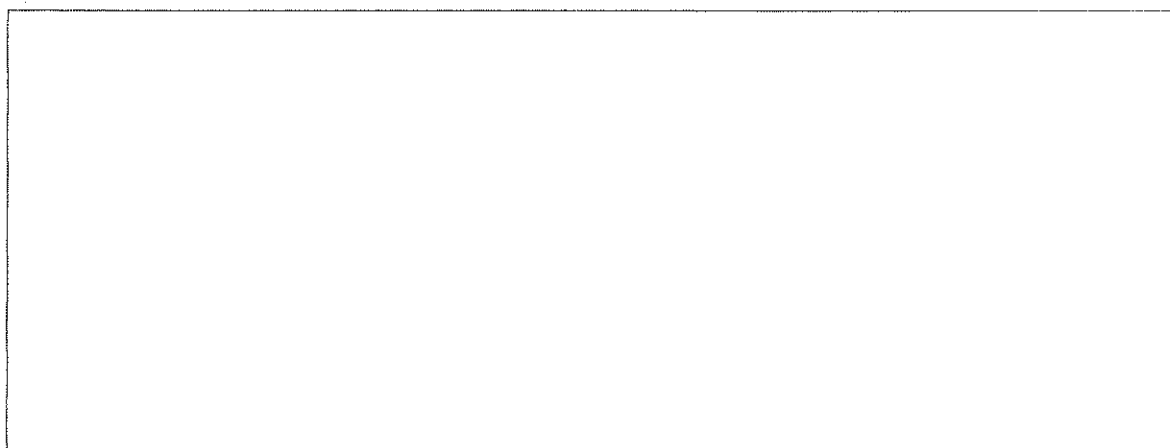
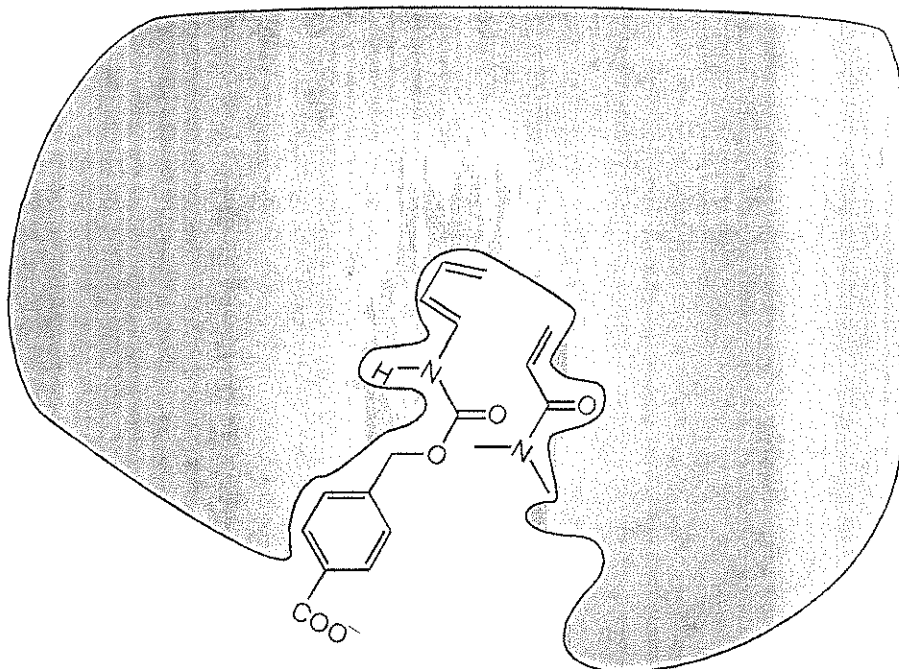
ii. Circule o átomo de carbono no dienófilo que tem a densidade de elétrons diminuída e, portanto, pode atuar como um receptor de elétrons durante a reação. Desenhe no espaço abaixo uma estrutura de ressonância do dienófilo que justifique sua resposta. Indique todas as cargas as cargas formais diferentes de zero sobre os átomos na estrutura de ressonância que você desenhou.



iii. Com base nas suas atribuições feitas nos itens (i) e (ii), prediga a regioquímica da reação não catalisada de Diels-Alder do dieno e dienófilo, desenhando o produto principal. Você não precisa mostrar a estereoquímica do produto em seu desenho.



c. A figura abaixo mostra os reagentes de Diels-Alder como eles estão ligados, antes de entrar no estado de transição para a formação de um produto no sítio ativo da enzima artificial. A área cinzenta representa um corte transversal através da enzima. O dienófilo está **abaixo** do plano da seção transversal, ao passo que o dieno está **acima** do plano de seção transversal, quando as duas moléculas são ligadas no sítio ativo que está mostrado. Desenhar a estrutura do produto da reação catalisada por enzima na caixa abaixo. Mostre em seu desenho a estereoquímica do produto e use **R** e **R'** conforme você fez para uma parte **a**.



**d.** Considere as seguintes afirmações sobre enzimas (artificial ou natural). Para cada situação, indique se essa afirmação é Verdadeira ou Falsa (desenhe um círculo em torno de "Verdadeiro" ou "Falso").

**i.** Enzimas ligam-se mais fortemente ao estado de transição do que aos reagentes ou produtos da reação.

**Verdadeiro**

**Falso**

**ii.** Enzimas alteraram a constante de equilíbrio da reação para favorecer o produto.

**Verdadeiro**

**Falso**

**iii.** Catálise enzimática sempre aumenta a entropia de ativação da reação em comparação com a reação não catalisada.

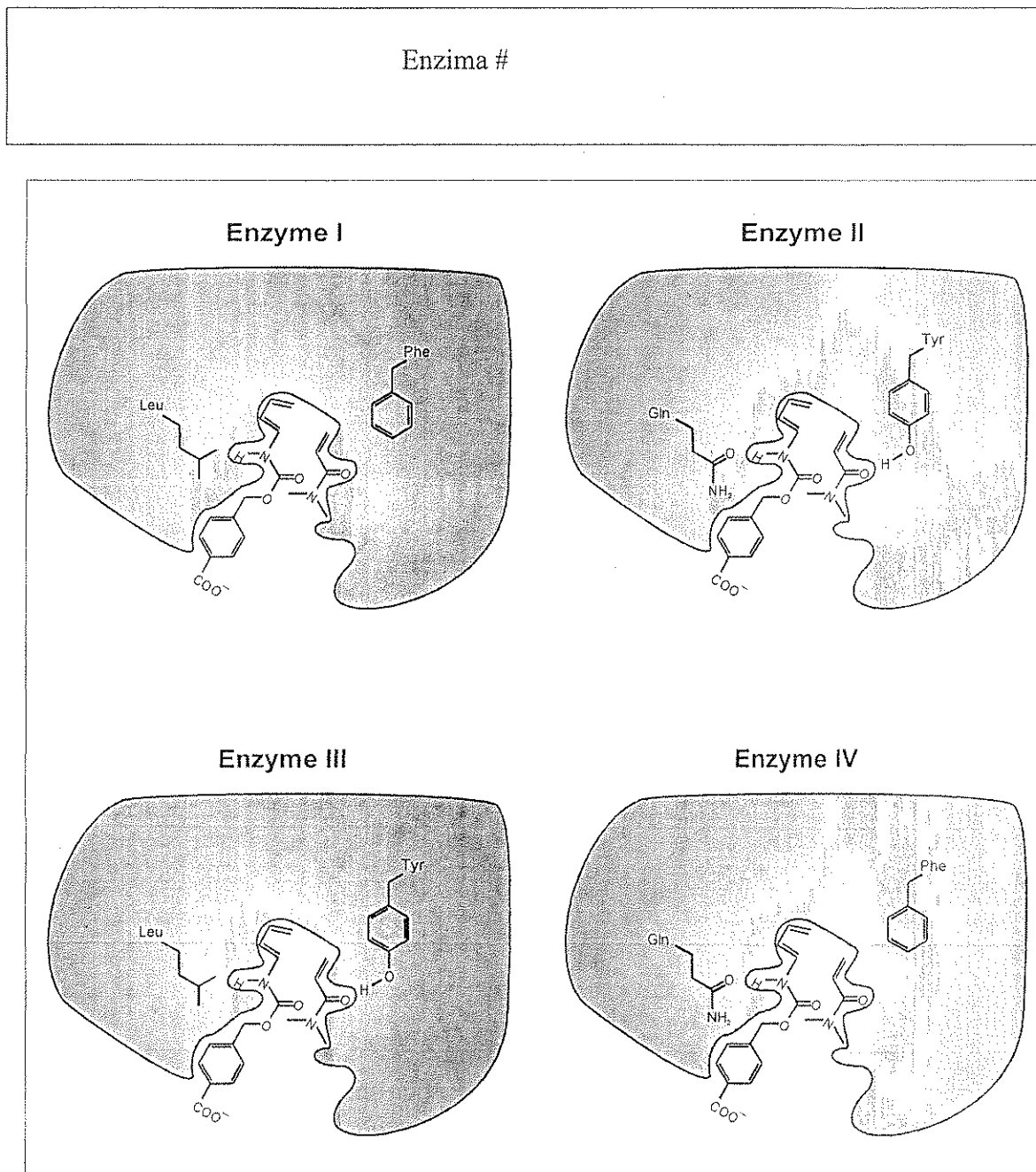
**Verdadeiro**

**Falso**

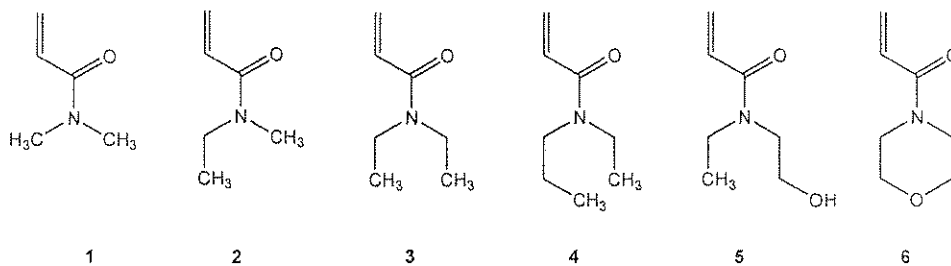


e. Versões modificadas das enzimas artificiais com diferentes atividades catalíticas foram preparadas (enzimas I, II, III e IV, mostradas na figura abaixo). Dois resíduos de aminoácidos diferentes são mostrados nas diferentes enzimas abaixo. Assuma que os grupos funcionais das enzimas mostradas estão localizados em estreita proximidade com os fragmentos correspondentes dos reagentes quando se forma o estado de transição no sítio de enzima ativa.

Destas quatro enzimas, qual delas poderia causar maior aumento na velocidade da reação de Diels-Alder em comparação com a reação não catalisada?



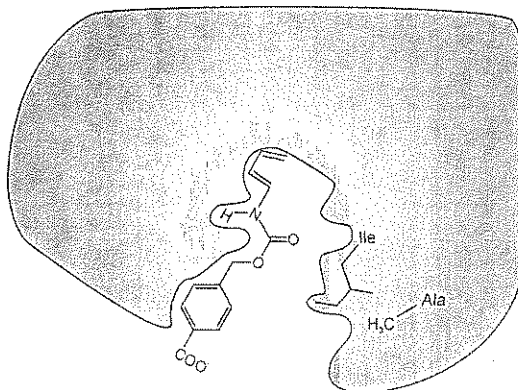
f. A especificidade do substrato das enzimas artificiais V e VI (ver abaixo) foi testada usando os reagentes dienófilos 1 - 6, mostrados abaixo.



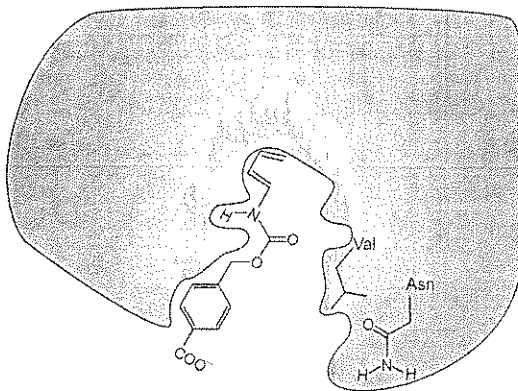
O dienófilo # 1 reagiu mais rapidamente na reação catalisada pela **enzima artificial V** (ver abaixo). No entanto, a **enzima artificial VI** catalisou a reação mais rapidamente com outro dienófilo. Dos seis dienófilos mostrados acima, qual deles poderia reagir mais rapidamente na reação de Diels-Alder catalisada pela **enzima VI**?

Dienófilo #

Enzyme V



Enzyme VI

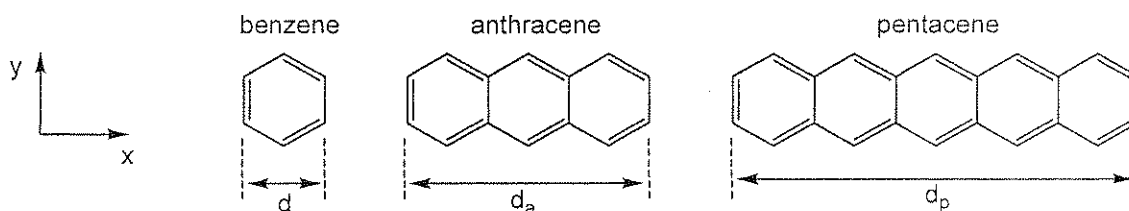


## PROBLEMA 8

8.3% do Total

a	b-i	b-ii	b-iii	b-iv	b-v	c-i	c-ii	c-iii	Problema 8	
2	3	4	6	4	2	5	8	2	36	8.3%

Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) são poluentes atmosféricos, componentes de díodos orgânicos emissores de luz e componentes do meio interestelar. Este problema trata dos chamados PAHs lineares, ou seja, aqueles que têm apenas um anel benzênico de altura, variando no comprimento. Exemplos específicos são: benzeno, antraceno e pentaceno, cujas estruturas são mostradas abaixo. Suas propriedades físicas e químicas dependem da extensão com que a nuvem de elétrons  $\pi$  está deslocalizada ao longo da molécula



- a. A largura do anel benzênico é  $d = 240$  pm. Use esta informação para estimar o comprimento ao longo de eixo horizontal ( $x$ ) do antraceno e do pentaceno,  $d_a$  e  $d_p$ , respectivamente.

Para antraceno,  $d_a =$

Para pentaceno,  $d_p =$

- b. Para simplificar, suponha, que os elétrons  $\pi$  do benzeno podem ser modelados como se estivessem confinados em um quadrado. Neste modelo, os elétrons  $\pi$  conjugados dos PAHs podem ser considerados como partículas livres em uma caixa bidimensional, retangular, no plano  $x$ - $y$ .

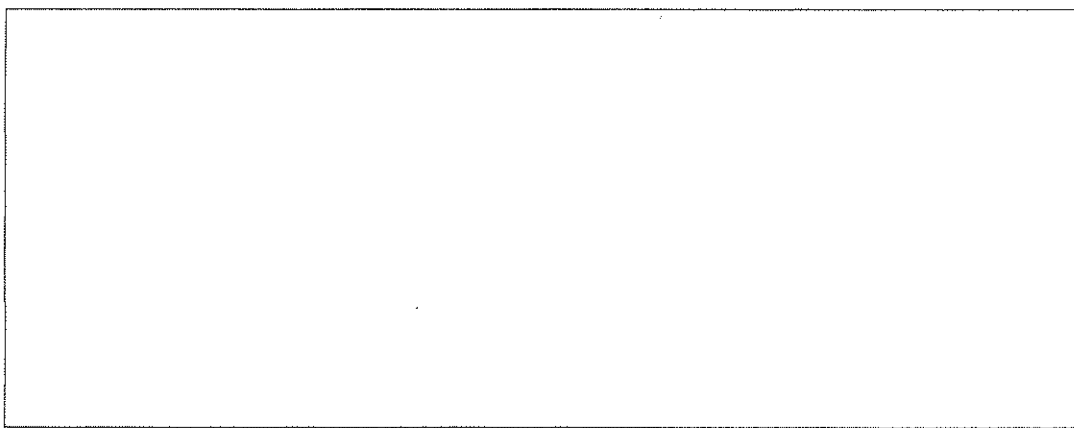
Para elétrons em uma caixa bidimensional ao longo dos eixos  $x$  e  $y$ , os estados de energia quantizados desses elétrons são dados por:

$$E = \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

Nesta equação,  $n_x$  e  $n_y$  são os números quânticos para o estado de energia e são números inteiros entre 1 e  $\infty$ ,  $h$  é a constante de Planck,  $m_e$  é a massa do elétron e  $L_x$  e  $L_y$  são as dimensões da caixa.

Para este problema, trate os elétrons  $\pi$  dos PAHs como partículas em uma caixa bidimensional. Neste caso, os números quânticos  $n_x$  e  $n_y$  são **independentes**.

- i. Para este problema, suponha que a unidade de benzeno tem dimensões  $x$  e  $y$ , ambas de comprimento  $d$ . Derive uma fórmula geral para as energias quantizadas dos PAHs lineares como uma função dos números quânticos  $n_x$  e  $n_y$ , comprimento  $d$ , número de anéis fundidos  $w$ , e as constantes fundamentais  $h$  e  $m_e$ .



- ii. O diagrama de nível de energia abaixo para o pentaceno mostra qualitativamente as energias e os números quânticos  $n_x, n_y$ , para todos os níveis ocupados por elétrons  $\pi$  e para o nível de energia mais baixo desocupado, com os elétrons de spins opostos representados como setas apontando para cima ou para baixo. Os níveis estão identificados com os números quânticos  $(n_x; n_y)$ .

Pentaceno:

— (3; 2)  
 $\uparrow\downarrow$  (9; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (2; 2)  
 $\uparrow\downarrow$  (1; 2)  
 $\uparrow\downarrow$  (8; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (7; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (6; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (5; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (4; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (3; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (2; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (1; 1)

O diagrama de nível de energia para antraceno é mostrado abaixo. Note que alguns níveis podem ter a mesma energia. Preencha o diagrama de nível de energia com o número correto de setas para cima e para baixo, para representar os elétrons no antraceno. Além disso, os espaços em branco entre parênteses dentro deste diagrama são os números quânticos  $n_x, n_y$ , que você precisa determinar. Preencha estes espaços em branco com os valores pertinentes de  $n_x, n_y$  para cada nível de energia ocupado e para o mais baixo desocupado.

Antraceno:

\_\_\_\_ ( ; )

\_\_\_\_ ( ; )    \_\_\_\_ ( ; )

\_\_\_\_ ( ; )

\_\_\_\_ ( ; )

\_\_\_\_ ( ; )

\_\_\_\_ ( ; )

\_\_\_\_ ( ; )

\_\_\_\_ ( ; )

iii. Utilize este modelo para criar um diagrama de nível de energia para o benzeno e preencha com elétrons, os níveis de energia pertinentes. Inclua todos os níveis de energia até chegar ao nível de energia mais baixo desocupado. Identifique cada nível de energia no seu diagrama com os correspondentes  $n_x, n_y$ . Não suponha que o modelo de partículas-na-caixa-quadrada usado aqui dá os mesmos níveis de energia que os outros modelos.

\_\_\_\_\_

Nome:

Código: BRA :

iv. Muitas vezes, a reatividade de PAHs correlaciona inversamente com a diferença de energia  $\Delta E$  entre o nível mais alto de energia ocupado por  $\pi$ -elétrons e o menor nível de energia desocupado. Calcule a diferença de energia  $\Delta E$  (em Joules) entre os níveis ocupados mais altos e os níveis desocupados de mais baixa energia para o benzeno, antraceno e pentaceno. Use os seus resultados obtidos nos itens ii) e iii) para antraceno ou benzeno, respectivamente, ou use (2, 2) para o mais elevado nível de energia ocupado e (3, 2) para o mais baixo nível de energia desocupado para estas duas moléculas (estes podem não ser os verdadeiros valores).

$\Delta E$  para benzeno:

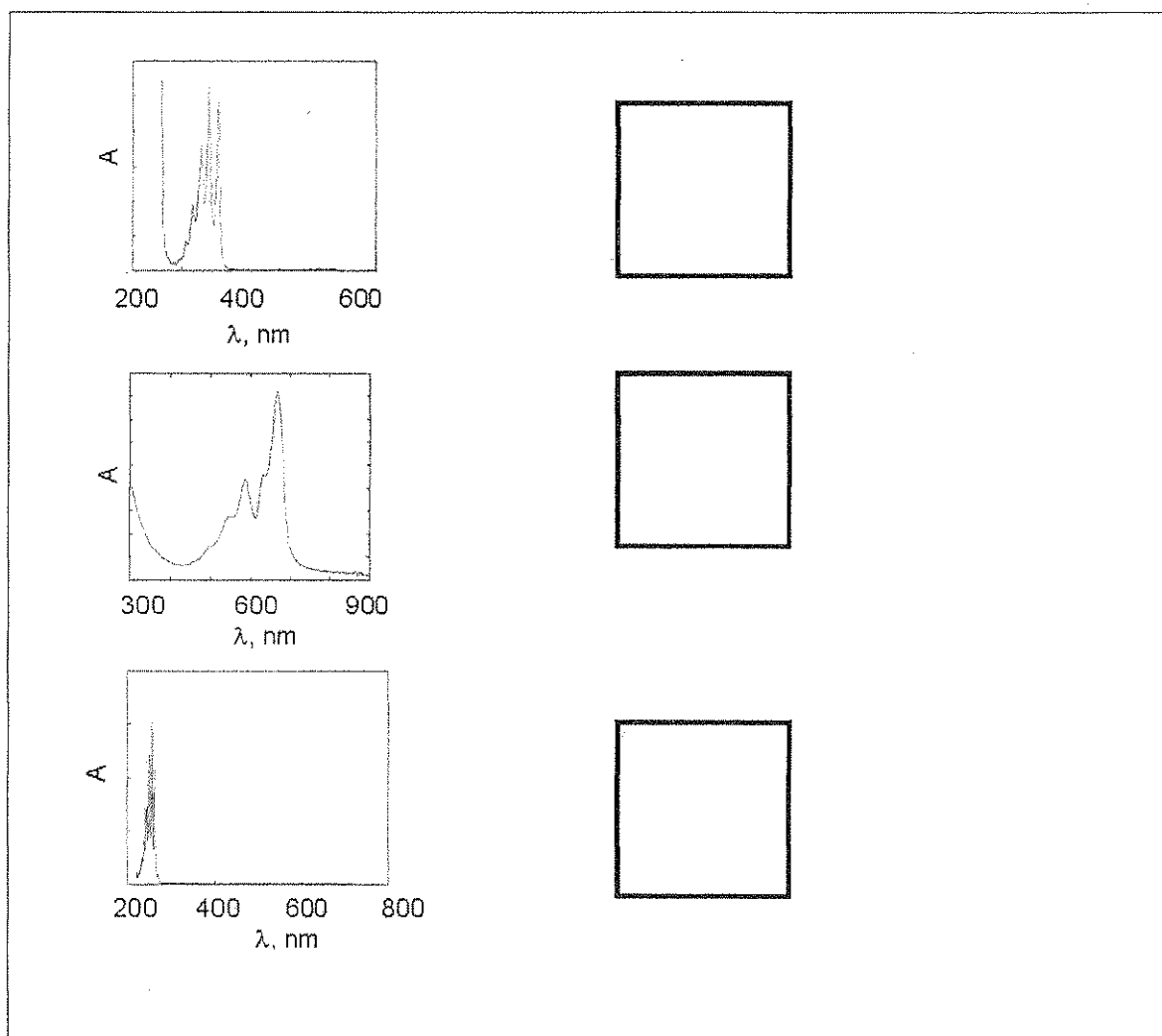
$\Delta E$  para antraceno:

$\Delta E$  para pentaceno:

Classifique benzeno (**B**), antraceno (**A**) e pentaceno (**P**), em ordem de aumento de reatividade, colocando as letras correspondentes da esquerda para a direita na caixa abaixo.

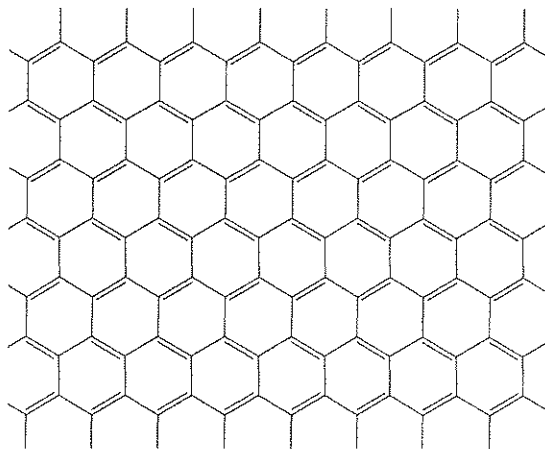
Menos reativo -----> Mais reativo

v. Os espectros de absorção eletrônica (absortividade molar x comprimento de onda) para o benzeno (**B**), antraceno (**A**) e pentaceno (**P**) são mostrados abaixo. Baseado em um entendimento qualitativo do modelo da partícula de caixa, indique que molécula corresponde a cada espectro, escrevendo a letra apropriada no quadrado à direita do respectivo espectro.



c. Grafeno é uma folha de átomos de carbono dispostos num padrão bidimensional tal como a estrutura do favo de mel. Ele pode ser considerado como um caso extremo de um hidrocarboneto poliaromático com comprimento essencialmente infinito nas duas dimensões. O Prêmio Nobel de Física foi concedido em 2010 para Andrei Geim e Konstantin Novoselov por seus experimentos inovadores com o grafeno.

Considere uma folha de grafeno com dimensões planas de  $L_x = 25$  nm por  $L_y = 25$  nm. Uma seção desta folha é mostrada abaixo.

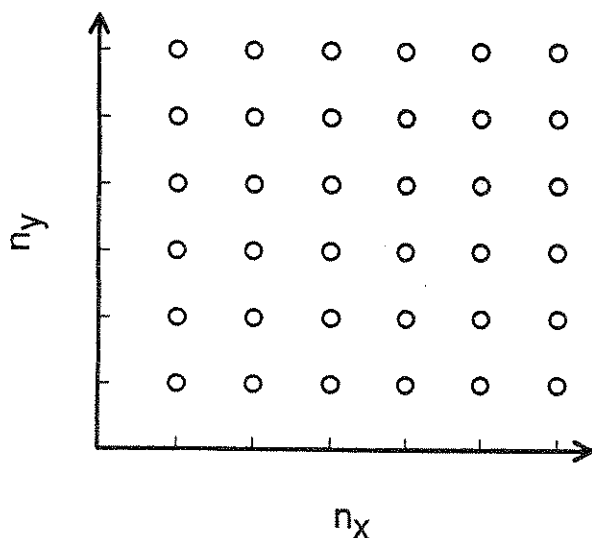


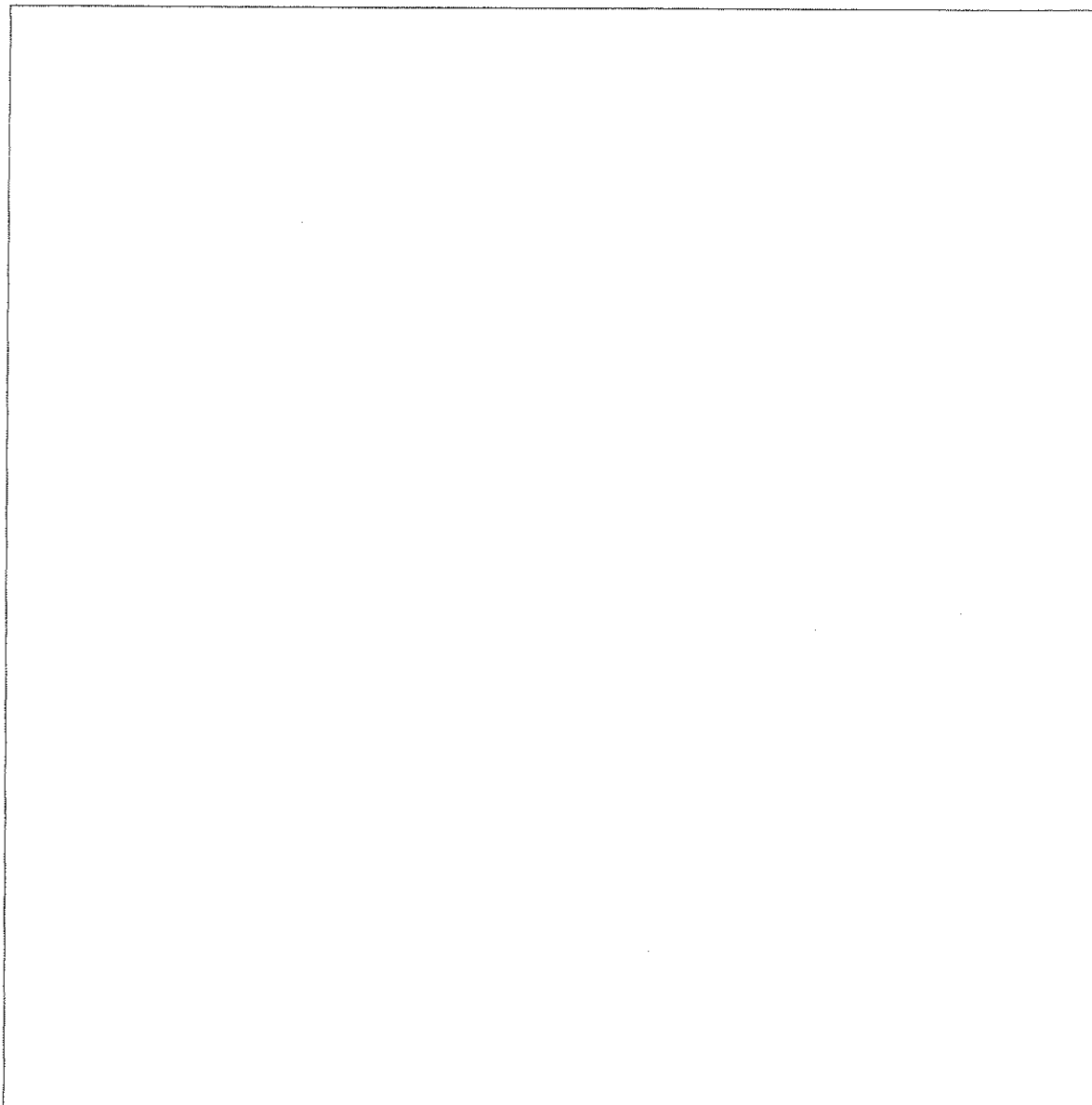
i. A área de uma unidade hexagonal com 6 carbonos é  $\sim 52.400$  pm<sup>2</sup>. Calcule o número de elétrons  $\pi$  em uma folha (25 nm x 25 nm) de grafeno. Para este problema, você pode ignorar os elétrons que estão fora (ou seja, aqueles que estão fora dos hexágonos completos no desenho).



ii. Podemos imaginar que os elétrons  $\pi$  no grafeno são os elétrons livres, em uma caixa bi-dimensional.

Em sistemas que contêm um grande número de elétrons, não existe um só nível de mais alta energia simplesmente ocupado. Em vez disso, existem muitos estados de energias bem próximas, acima dos quais, os demais níveis estão vazios. Estes estados de mais alta energia ocupados determinam o chamado nível de Fermi. O nível de Fermi no grafeno consiste em múltiplas combinações de números quânticos  $n_x$  e  $n_y$ . Determine a energia do nível de Fermi para um quadrado de grafeno de  $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ , relativo ao nível ocupado, de mais baixa energia. Este nível ocupado de mais baixa energia não tem energia zero, no entanto, ela é insignificante, e pode ser assumida como sendo zero. Para resolver este problema pode ser útil representar os estados quânticos ( $n_x$ ,  $n_y$ ) como pontos em uma gráfico de 2-D (conforme mostrado abaixo) e considerar a ocupação dos níveis de energia com os pares de elétrons. Para o número de elétrons utilize o resultado do item (i) ou um valor de 1000 (este pode não ser o verdadeiro valor).





iii. A condutividade de material tipo grafeno se correlaciona inversamente com a diferença de energia entre os mais baixos níveis desocupados e mais altos níveis de energia ocupados. Use sua análise e compreensão de elétrons  $\pi$  em PHAs e grafeno para prever se a condutividade de um quadrado de grafeno  $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ , a uma dada temperatura, é menor, igual ou maior do que a condutividade de um quadrado de grafeno de  $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$  (que é o maior obtido até esta data). Circule a resposta correta:

menor	igual	maior
-------	-------	-------