



# Theoretical Problems

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

# Instruções

- Esta prova tem 8 problemas, 1 Tabela Periódica e 49 páginas.
- Tem 5 horas para completar a prova. **Comece** só quando for dada a ordem **START**.
- Utilize somente a caneta/esferográfica e calculadora fornecidas.
- Todos os resultados devem ser escritos nas caixas apropriadas. Tudo o que for escrito noutra local não será corrigido. Utilize a parte de trás das folhas como papel de rascunho.
- Escreva os cálculos nas caixas apropriadas. A cotação completa será dada somente se os cálculos também forem incluídos.
- Quando terminar a prova coloque-a dentro do envelope fornecido sem o fechar.
- Deve **parar** de escrever quando a ordem **STOP** for dada.
- Não saia do lugar antes que lhe seja dada autorização.
- A prova oficial em Inglês está disponível para qualquer esclarecimento.

# Constantes Físicas, Fórmulas e Equações

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

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

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

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

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 Celcius,  $273,15 \text{ K}$

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

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

Equação do círculo,  $x^2 + y^2 = r^2$

Área do círculo,  $\pi r^2$

Perímetro do círculo,  $2\pi r$

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

Área da esfera,  $4\pi r^2$

Lei da difração de Bragg:  $\sin \theta = n\lambda/2d$

Nome:

Código: PRT-

1	1,00794 H 0,28	2	4	9,01218 Be	10	18	36	54	86	118	150	182	208	238	270	302	334	366	398	430	462	494	526	558	590	622	654	686	718	750	782	814	846	878	910	942	974	1006	1038	1070	1102	1134	1166	1198	1230	1262	1294	1326	1358	1390	1422	1454	1486	1518	1550	1582	1614	1646	1678	1710	1742	1774	1806	1838	1870	1902	1934	1966	1998	2030	2062	2094	2126	2158	2190	2222	2254	2286	2318	2350	2382	2414	2446	2478	2510	2542	2574	2606	2638	2670	2702	2734	2766	2798	2830	2862	2894	2926	2958	2990	3022	3054	3086	3118	3150	3182	3214	3246	3278	3310	3342	3374	3406	3438	3470	3502	3534	3566	3598	3630	3662	3694	3726	3758	3790	3822	3854	3886	3918	3950	3982	4014	4046	4078	4110	4142	4174	4206	4238	4270	4302	4334	4366	4398	4430	4462	4494	4526	4558	4590	4622	4654	4686	4718	4750	4782	4814	4846	4878	4910	4942	4974	5006	5038	5070	5102	5134	5166	5198	5230	5262	5294	5326	5358	5390	5422	5454	5486	5518	5550	5582	5614	5646	5678	5710	5742	5774	5806	5838	5870	5902	5934	5966	5998	6030	6062	6094	6126	6158	6190	6222	6254	6286	6318	6350	6382	6414	6446	6478	6510	6542	6574	6606	6638	6670	6702	6734	6766	6798	6830	6862	6894	6926	6958	6990	7022	7054	7086	7118	7150	7182	7214	7246	7278	7310	7342	7374	7406	7438	7470	7502	7534	7566	7598	7630	7662	7694	7726	7758	7790	7822	7854	7886	7918	7950	7982	8014	8046	8078	8110	8142	8174	8206	8238	8270	8302	8334	8366	8398	8430	8462	8494	8526	8558	8590	8622	8654	8686	8718	8750	8782	8814	8846	8878	8910	8942	8974	9006	9038	9070	9102	9134	9166	9198	9230	9262	9294	9326	9358	9390	9422	9454	9486	9518	9550	9582	9614	9646	9678	9710	9742	9774	9806	9838	9870	9902	9934	9966	9998	10030	10062	10094	10126	10158	10190	10222	10254	10286	10318	10350	10382	10414	10446	10478	10510	10542	10574	10606	10638	10670	10702	10734	10766	10798	10830	10862	10894	10926	10958	10990	11022	11054	11086	11118	11150	11182	11214	11246	11278	11310	11342	11374	11406	11438	11470	11502	11534	11566	11598	11630	11662	11694	11726	11758	11790	11822	11854	11886	11918	11950	11982	12014	12046	12078	12110	12142	12174	12206	12238	12270	12302	12334	12366	12398	12430	12462	12494	12526	12558	12590	12622	12654	12686	12718	12750	12782	12814	12846	12878	12910	12942	12974	13006	13038	13070	13102	13134	13166	13198	13230	13262	13294	13326	13358	13390	13422	13454	13486	13518	13550	13582	13614	13646	13678	13710	13742	13774	13806	13838	13870	13902	13934	13966	13998	14030	14062	14094	14126	14158	14190	14222	14254	14286	14318	14350	14382	14414	14446	14478	14510	14542	14574	14606	14638	14670	14702	14734	14766	14798	14830	14862	14894	14926	14958	14990	15022	15054	15086	15118	15150	15182	15214	15246	15278	15310	15342	15374	15406	15438	15470	15502	15534	15566	15598	15630	15662	15694	15726	15758	15790	15822	15854	15886	15918	15950	15982	16014	16046	16078	16110	16142	16174	16206	16238	16270	16302	16334	16366	16398	16430	16462	16494	16526	16558	16590	16622	16654	16686	16718	16750	16782	16814	16846	16878	16910	16942	16974	17006	17038	17070	17102	17134	17166	17198	17230	17262	17294	17326	17358	17390	17422	17454	17486	17518	17550	17582	17614	17646	17678	17710	17742	17774	17806	17838	17870	17902	17934	17966	17998	18030	18062	18094	18126	18158	18190	18222	18254	18286	18318	18350	18382	18414	18446	18478	18510	18542	18574	18606	18638	18670	18702	18734	18766	18798	18830	18862	18894	18926	18958	18990	19022	19054	19086	19118	19150	19182	19214	19246	19278	19310	19342	19374	19406	19438	19470	19502	19534	19566	19598	19630	19662	19694	19726	19758	19790	19822	19854	19886	19918	19950	19982	20014	20046	20078	20110	20142	20174	20206	20238	20270	20302	20334	20366	20398	20430	20462	20494	20526	20558	20590	20622	20654	20686	20718	20750	20782	20814	20846	20878	20910	20942	20974	21006	21038	21070	21102	21134	21166	21198	21230	21262	21294	21326	21358	21390	21422	21454	21486	21518	21550	21582	21614	21646	21678	21710	21742	21774	21806	21838	21870	21902	21934	21966	21998	22030	22062	22094	22126	22158	22190	22222	22254	22286	22318	22350	22382	22414	22446	22478	22510	22542	22574	22606	22638	22670	22702	22734	22766	22798	22830	22862	22894	22926	22958	22990	23022	23054	23086	23118	23150	23182	23214	23246	23278	23310	23342	23374	23406	23438	23470	23502	23534	23566	23598	23630	23662	23694	23726	23758	23790	23822	23854	23886	23918	23950	23982	24014	24046	24078	24110	24142	24174	24206	24238	24270	24302	24334	24366	24398	24430	24462	24494	24526	24558	24590	24622	24654	24686	24718	24750	24782	24814	24846	24878	24910	24942	24974	25006	25038	25070	25102	25134	25166	25198	25230	25262	25294	25326	25358	25390	25422	25454	25486	25518	25550	25582	25614	25646	25678	25710	25742	25774	25806	25838	25870	25902	25934	25966	25998	26030	26062	26094	26126	26158	26190	26222	26254	26286	26318	26350	26382	26414	26446	26478	26510	26542	26574	26606	26638	26670	26702	26734	26766	26798	26830	26862	26894	26926	26958	26990	27022	27054	27086	27118	27150	27182	27214	27246	27278	27310	27342	27374	27406	27438	27470	27502	27534	27566	27598	27630	27662	27694	27726	27758	27790	27822	27854	27886	27918	27950	27982	28014	28046	28078	28110	28142	28174	28206	28238	28270	28302	28334	28366	28398	28430	28462	28494	28526	28558	28590	28622	28654	28686	28718	28750	28782	28814	28846	28878	28910	28942	28974	29006	29038	29070	29102	29134	29166	29198	29230	29262	29294	29326	29358	29390	29422	29454	29486	29518	29550	29582	29614	29646	29678	29710	29742	29774	29806	29838	29870	29902	29934	29966	29998	30030	30062	30094	30126	30158	30190	30222	30254	30286	30318	30350	30382	30414	30446	30478	30510	30542	30574	30606	30638	30670	30702	30734	30766	30798	30830	30862	30894	30926	30958	30990	31022	31054	31086	31118	31150	31182	31214	31246	31278	31310	31342	31374	31406	31438	31470	31502	31534	31566	31598	31630	31662	31694	31726	31758	31790	31822	31854	31886	31918	31950	31982	32014	32046	32078	32110	32142	32174	32206	32238	32270	32302	32334	32366	32398	32430	32462	32494	32526	32558	32590	32622	32654	32686	32718	32750	32782	32814	32846	32878	32910	32942	32974	33006	33038	33070	33102	33134	33166	33198	33230	33262	33294	33326	33358	33390	33422	33454	33486	33518	33550	33582	33614	33646	33678	33710	33742	33774	33806	33838	33870	33902	33934	33966	33998	34030	34062	34094	34126	34158	34190	34222	34254	34286	34318	34350	34382	34414	34446	34478	34510	34542	34574	34606	34638	34670	34702	34734	34766	34798	34830	34862	34894	34926	34958	34990	35022	35054	35086	35118	35150	35182	35214	35246	35278	35310	35342	35374	35406	35438	35470	35502	35534	35566	35598	35630	35662	35694	35726	35758	35790	35822	35854	35886	35918	35950	35982	36014	36046	36078	36110	36142	36174	36206	36238	36270	36302	36334	36366	36398	36430	36462	36494	36526	36558	36590	36622	36654	36686	36718	36750	36782	36814	36846	36878	36910	36942	36974	37006	37038	37070	37102	37134	37166	37198	37230	37262	37294	37326	37358	37390	37422	37454	37486	37518	37550	37582	37614	37646	37678	37710	37742	37774	37806	37838	37870	37902	37934	37966	37998	38030	38062	38094	38126	38158	38190	38222	38254	38286	38318	38350	38382	38414	38446	38478	38510	38542	38574	38606	38638	38670	38702	38734	38766	38798	38830	38862	38894	38926	38958	38990	39022	39054	39086	39118	39150	39182	39214	39246	39278	39310	39342	39374	39406	39438	39470	39502	39534	39566	39598	39630	39662	39694	39726	39758	39790	39822	39854	39886	39918	39950	39982	40014	40046	40078	40110	40142	40174
---	----------------------	---	---	---------------	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

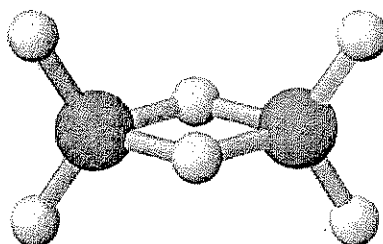
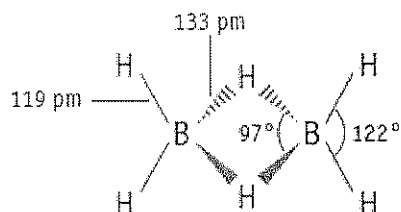
## PROBLEMA 1

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 o diborano,  $B_2H_6$ .



i. Utilizando os dados fornecidos na tabela deduza a fórmula **molecular** de A e B, mais dois exemplos desta família de hidretos de boro.

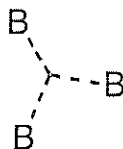
Substância	Estado físico (25 °C, 1 bar)	Percentagem Mássica de Boro	Massa Molar (g/mol)
A	Líquido	83,1	65,1
B	Sólido	88,5	122,2

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

ii. William Lipscomb recebeu o Prémio Nobel da Química em 1976 pelos “seus estudos sobre as estruturas de hidretos de boro e esclarecimento de problemas relacionados com a ligação química”. O Lipscomb reconheceu que *em todos os hidretos de boro, cada átomo B estabelece uma ligação simples com 2 electrões, com pelo menos um átomo de H (B-H)*. Contudo, como o B pode estabelecer outro tipo 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

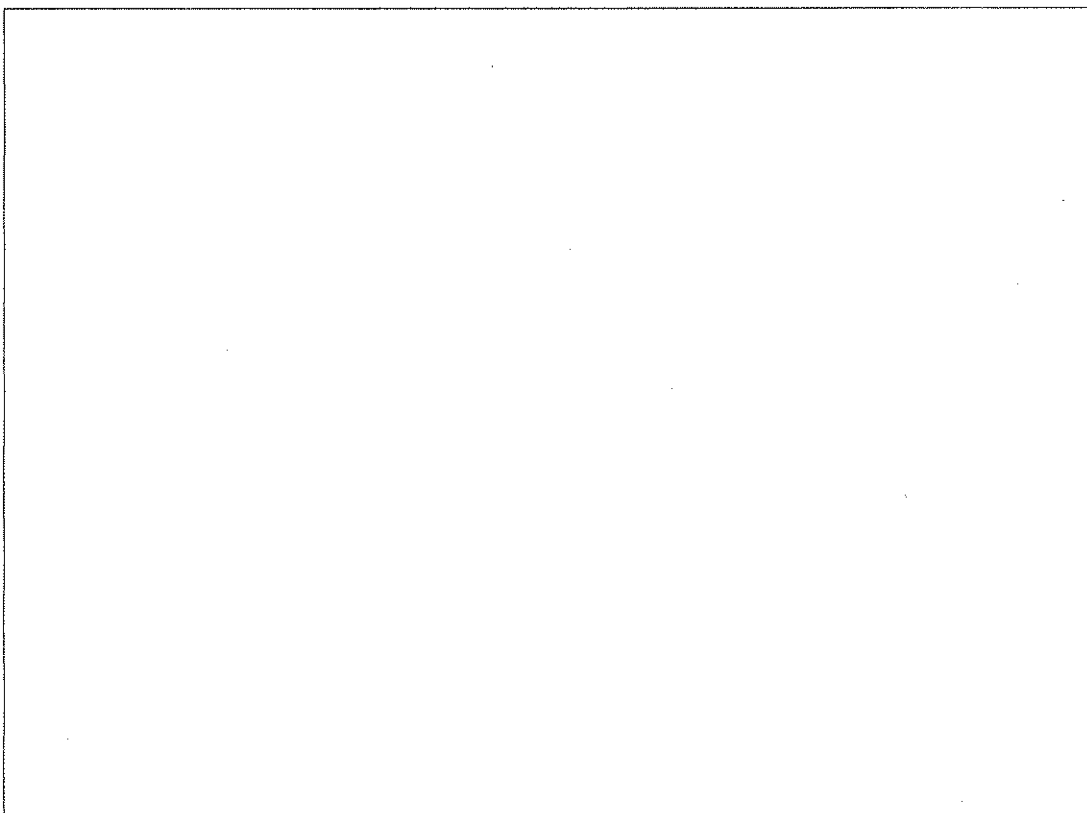
t = é o número de centros com 3-ligações BBB na molécula



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 4012.



iii. Considere um composto contendo boro, carbono, cloro e oxigénio ( $B_4CCl_6O$ ). As medidas espectroscópicas indicam que a molécula tem dois tipos de átomos de B, que têm 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 sua estrutura molecular.

Estrutura:

**b. Termoquímica dos compostos de Boro**

Calcule a entalpia de dissociação da ligação simples B-B no  $\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{g})$  usando a informação disponível:

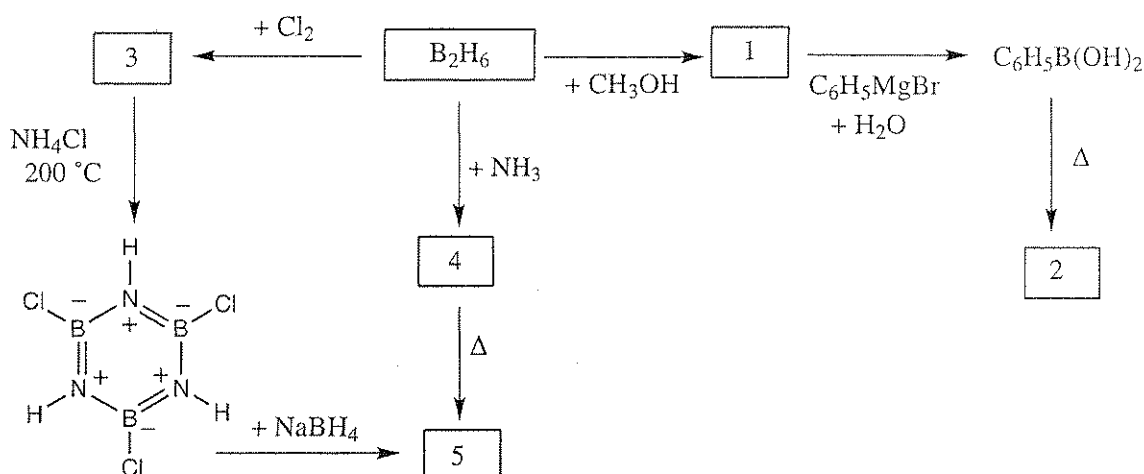
Ligação	Entalpia de dissociação da ligação (kJ/mol)
B–Cl	443
Cl–Cl	242

Composto	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)
$\text{BCl}_3(\text{g})$	–403
$\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{g})$	–489



## c. Química dos Diboranos

Escreva a estrutura de cada um dos compostos (1-5) em falta no esquema. Cada número corresponde a um composto contendo boro.



## NOTAS:

- O ponto de ebulição do composto **5** é  $55^\circ C$ .
- Em todas as reacções é utilizado um excesso de reagentes.
- A depressão crioscópica de 0,312 g do composto **2** em 25,0 g de benzeno é  $0,205^\circ C$ . A constante crioscópica do benzeno é  $5,12^\circ C/molal$

Nome:

Código: PRT-

Composto	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), Isómeros e efeito *Trans*.**

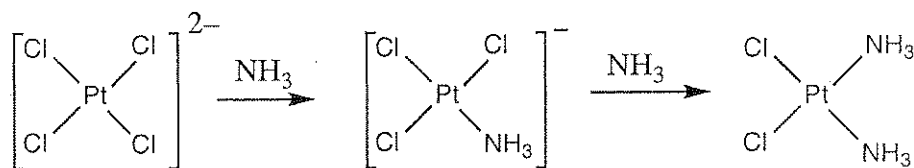
A Platina e outros metais do grupo 10 formam complexos quadrangulares planares e os mecanismos das suas reações foram extensivamente estudados. Por exemplo, sabe-se que as reações de substituição nestes complexos ocorrem com a retenção da estereoquímica.



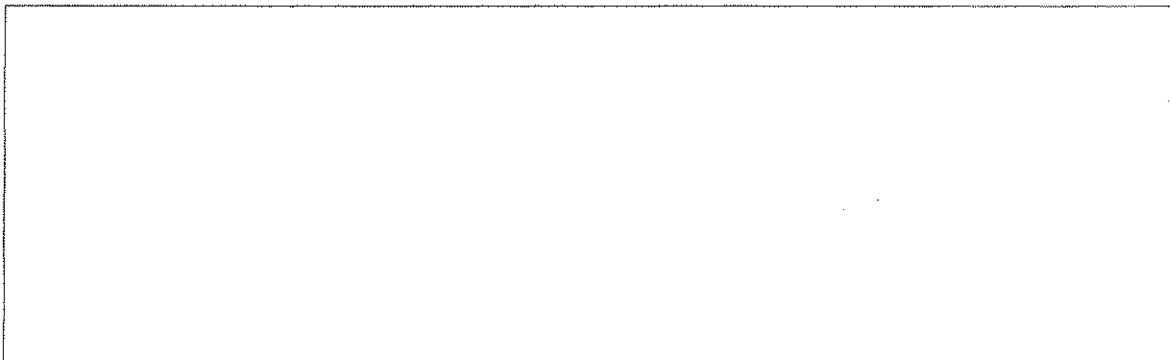
Sabe-se também que a velocidade da substituição do ligando X pelo Y depende da natureza do ligando em posição *trans* relativamente ao X, ou seja o ligando T. Isto é designado por *efeito trans*. Quando o T é uma das moléculas ou iões indicados na lista abaixo a velocidade da substituição na posição *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 isómero *cis*, um agente anticancerígeno utilizado em quimioterapia e comercialmente designado por cisplatina, envolve a reação de K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> com amoníaco.

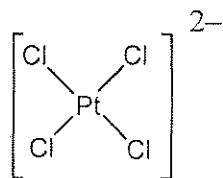


i. Represente as estruturas de todos os possíveis estereoisómeros para o composto  $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$  (onde py = piridina,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) tendo em conta que o platina(II) apresenta uma geometria quadrangular planar.

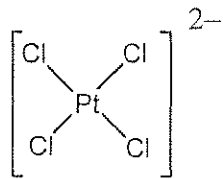


ii. Esquematize as transformações químicas, incluindo os intermediários, que representam a preparação em solução aquosa de cada um dos estereoisómeros de  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$ , usando como reagentes  $\text{PtCl}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{NO}_2^-$ . Considere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

Isómero *cis*:



Isómero *trans*:



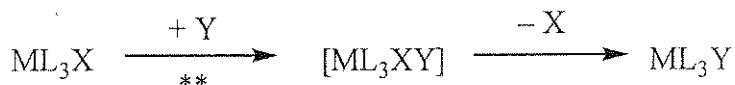
### b. Estudos Cinéticos de Reações de Substituição de Complexos Quadrangulares Planares

Substituições de ligandos X por Y em complexos quadrangulares planares



podem ocorrer por dois processos:

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



\*\* = passo limitante da reação, constante de velocidade =  $k_Y$

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



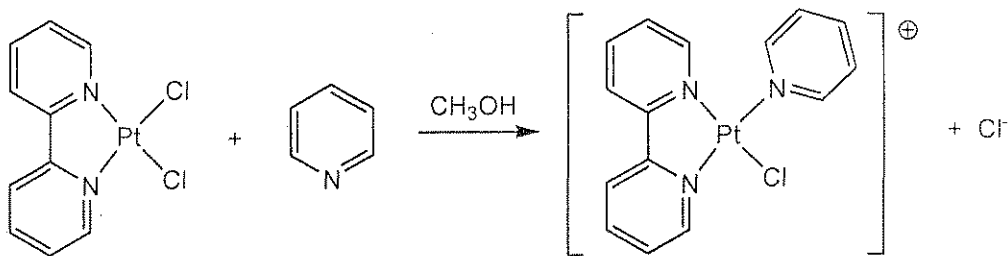
\*\* = passo limitante da reação, constante de velocidade =  $k_S$

A lei da velocidade para estas substituições é

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

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

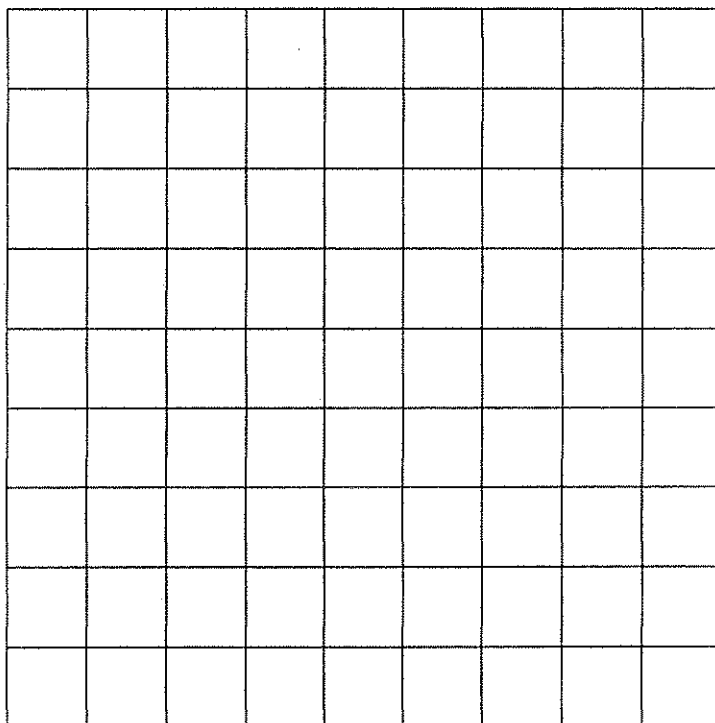
Os valores de  $k_S$  e  $k_Y$  dependem dos reagentes e do solvente envolvidos. Um exemplo é a substituição do ligando  $\text{Cl}^-$  num complexo quadrangular planar de platina(II),  $\text{ML}_2\text{X}_2$ , pela piridina ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ). (O que foi referido acima para o  $\text{ML}_3\text{X}$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



A tabela que se segue apresenta os dados da reação a 25 °C em metanol, e onde a  $[\text{piridina}] \gg$  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. O quadriculado é fornecido para o usar se achar necessário.

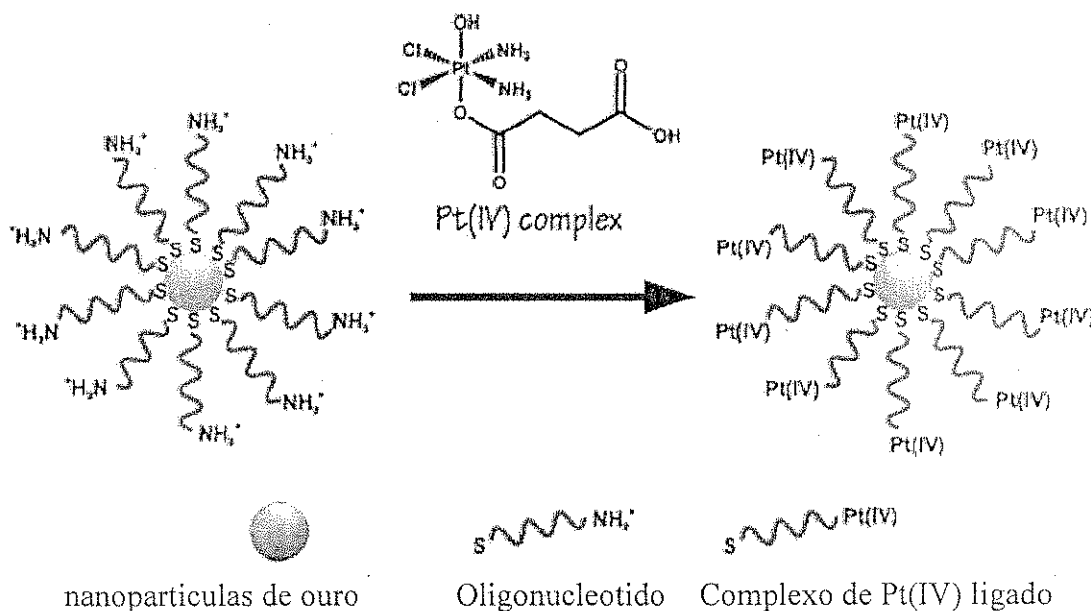


ii. Indique qual das frases é verdadeira quando a [piridina] = 0,10 mol/L. (Assinale o quadrado junto da resposta que considera verdadeira.)

<input type="checkbox"/>	A maioria do produto contendo piridina é formado pelo processo de substituição assistido por solvente ( $k_s$ )
<input type="checkbox"/>	A maioria 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 de aumentar a selectividade do cisplatina para as células tumorais, o grupo do Professor Lippard's do MIT ligou um complexo de platina(IV) a oligonucleotidos ligados a nanopartículas de ouro.



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

Nome:

Código: PRT-

**Massa de platina**

**Massa de ouro**



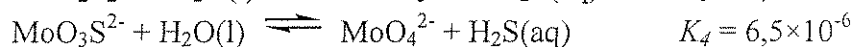
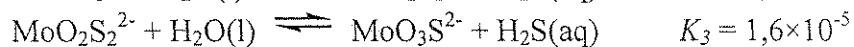
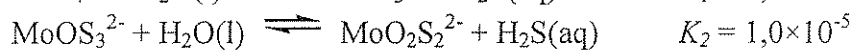
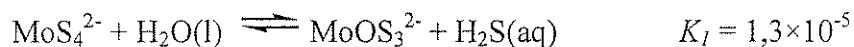
## PROBLEMA 3

7,5 % Total

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

Iões de tiomolibdato são obtidos a partir de iões molibdato,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , por substituição dos átomos de oxigénio por enxofre. Na natureza os iões 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 consequentemente as quantidades deste elemento essencial para a vida decresce no oceano.

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



a. Se uma solução em equilíbrio contém  $1 \times 10^{-7} \text{ M MoO}_4^{2-}$  e  $1 \times 10^{-6} \text{ M H}_2\text{S(aq)}$ , 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 absorvência na região do visível aos comprimentos de onda 395 e 468 nm. A absorvência dos outros iões tal como a do  $\text{H}_2\text{S}$ , são desprezáveis na região do visível. As absorvências molares ( $\epsilon$ ) a estes dois comprimentos de onda são dadas 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, não 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  $6.0 \times 10^{-6}$  M. A absorvência da mistura a 468 nm é 0,365 e a 395 nm é 0,213, em ambos os casos medida numa célula de 10,0 cm. Calcule a concentração 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  $2,0 \times 10^{-7}$  M  $\text{MoS}_4^{2-}$  é hidrolisada num sistema fechado. O  $\text{H}_2\text{S}$  produzido acumula-se até ser atingido o equilíbrio. Calcule as concentrações finais no equilíbrio de  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ , e dos 5 aniões 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 calculo 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.

$\text{H}_2\text{S}$  \_\_\_\_\_

$\text{MoO}_4^{2-}$  \_\_\_\_\_

$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$  \_\_\_\_\_

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  \_\_\_\_\_

$\text{MoOS}_3^{2-}$  \_\_\_\_\_

$\text{MoS}_4^{2-}$  \_\_\_\_\_

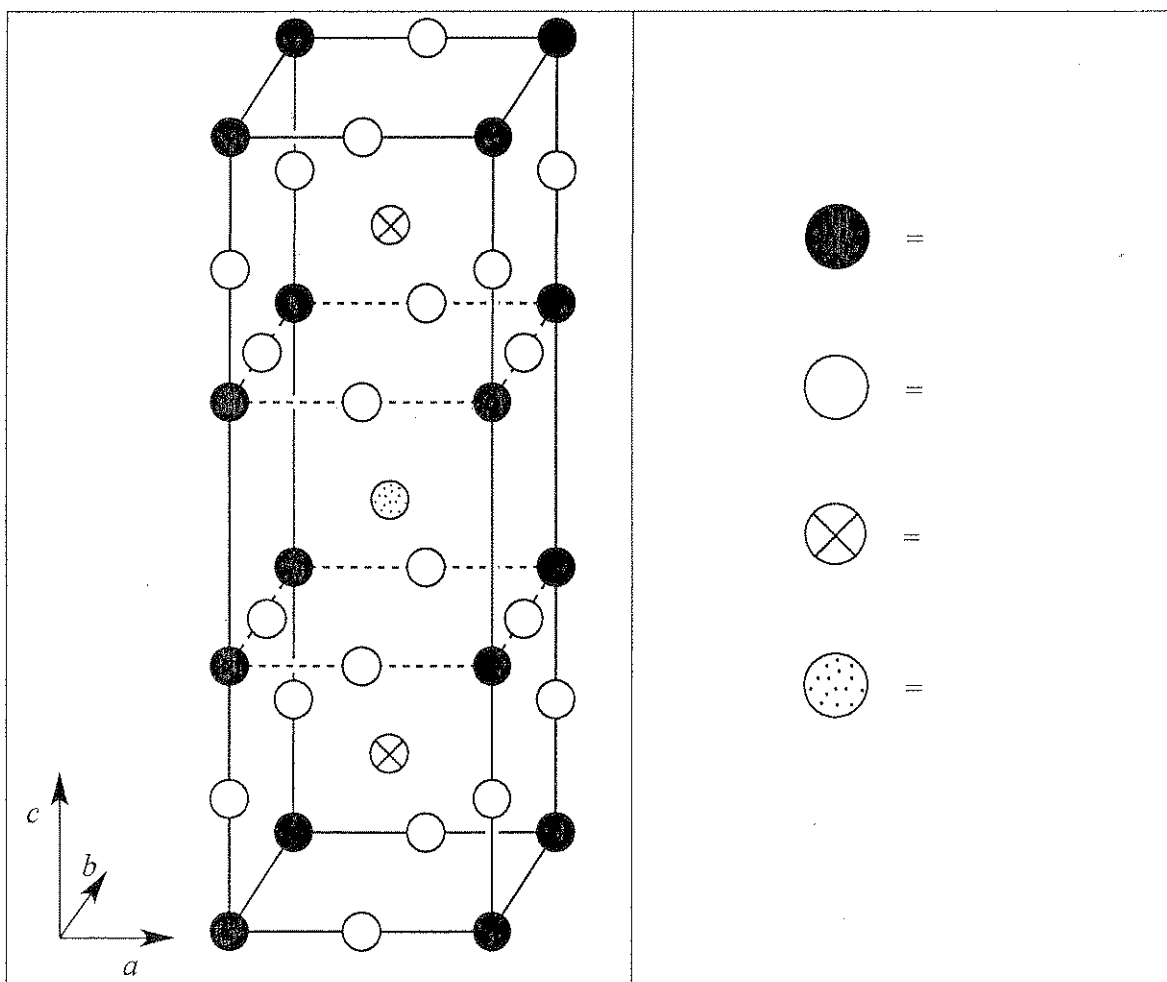
## PROBLEMA 4

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”. Tem uma composição molecular  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , mas a sua composição real varia de acordo com a fórmula  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 < \delta < 0,5$ ).

a. Uma célula unitária de um cristal ideal “YBCO” é apresentada em baixo. Identifique a correspondência entre os círculos e os elementos existentes na estrutura.



Nome:

Código: PRT-

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

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

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

$c =$  \_\_\_\_\_

c. Calcule a densidade desta amostra de “YBCO” (com  $\delta = 0,25$ ) em g cm $^{-3}$ . Se não tiver obtido valores para  $a$  e  $c$  na alínea (b), utilize  $a = 500$  pm,  $c = 1500$  pm.

Densidade = \_\_\_\_\_

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 o gás dissolvido, adiciona-se um excesso de solução de KI que torna a solução anterior amarela-acastanhada. Esta solução pode ser titulada com uma solução de tiosulfato e 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 e sob atmosfera de Ar (árgon), a solução fica amarela-acastanhada mas não se observa libertação de gás.

- i. Escreva a equação iónica devidamente acertada que traduz a reação que ocorre quando o sólido  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  é dissolvido na solução aquosa de HCl e se liberta  $O_2$ .

- ii. Escreva a equação iónica devidamente acertada que traduz a reação quando a solução obtida em (i) reage com excesso de KI em condições ácidas e depois do oxigénio dissolvido ter sido eliminado.

Nome:

Código: PRT.

iii. Escreva a equação iónica devidamente acertada que traduz a reação quando a solução obtida em (ii) é titulada com tiosulfato ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ).

iv. Escreva a equação iónica devidamente acertada que traduz a reação que ocorre quando o sólido  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  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 libertou  $O_2$ . Após o aquecimento à ebulição para libertar o gás dissolvido, arrefecimento e adição sob atmosfera de Ar de 10 mL de uma solução aquosa de KI 0,7 M, foi titulada com tiossulfato, utilizando amido como indicador. Até atingir o ponto final foram gastos  $1,542 \times 10^{-4}$  mol de tiossulfato. A segunda amostra de “YBCO” foi adicionada diretamente a 7 mL de uma solução contendo KI 1,0 M e HCl 0,7 M sob atmosfera de Ar. Na sua titulação foram gastas  $1,696 \times 10^{-4}$  mol de tiossulfato até ser atingido o ponto final.

i. Calcule o número de moles de Cu nas amostras de “YBCO”.

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

$\delta =$

## PROBLEMA 5

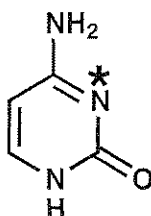
7,0 % do Total

a-i	a-ii	b	c	d	e	f	Problema 5	
2	4	4	2	12	6	4	34	7,0%

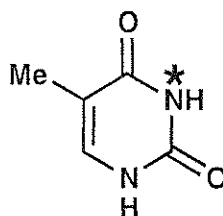
Ácido desoxirribonucleico (DNA) é uma das moléculas fundamentais da vida. Nesta questão serão considerados alguns processos que levam à modificação da estrutura molecular do DNA quer natural quer induzidos pelo Homem.

a. Considere as bases pirimidínicas, citosina (C) e timina (T). Um dos átomos de N\* de uma destas bases é nucleofílico na alquilação da cadeia de DNA, enquanto que o da outra base não é.

i. **Selecione** (circule) qual das bases, C ou T, tem o átomo N\* mais nucleofílico.



C



T

(i)

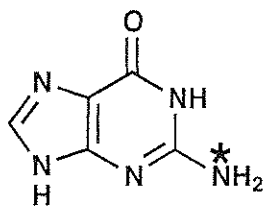
C

T

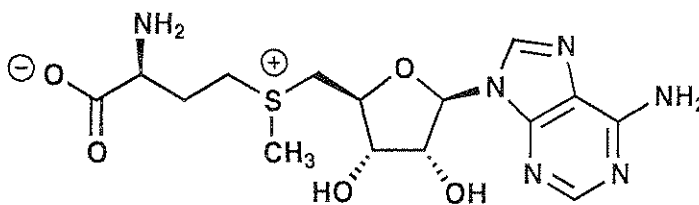
ii. **Represente** mais duas estruturas de ressonância da molécula que selecionou e que justifica a sua resposta. Indique todas as cargas formais, diferentes de zero, sobre os átomos das estruturas de ressonância que desenhou.

(ii)

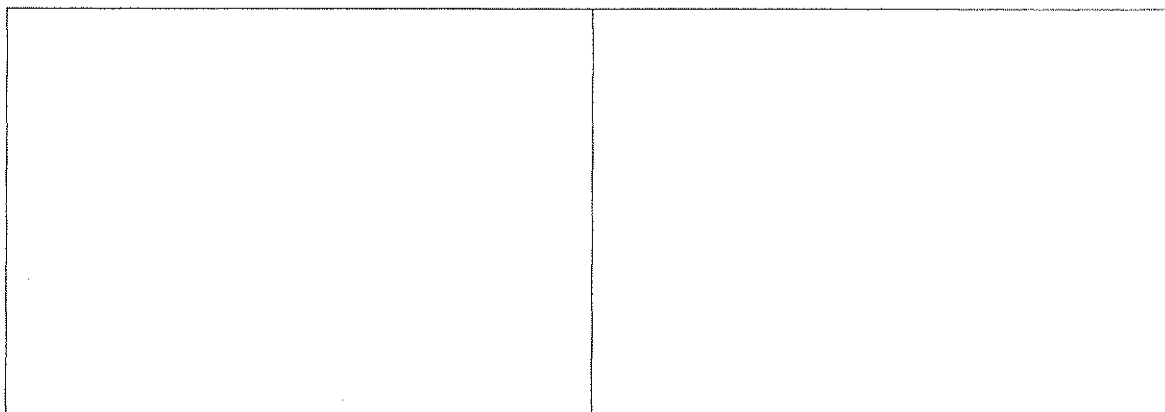
b. Na natureza, uma modificação usual no DNA é a metilação da estrutura da guanina (G) na posição marcada (\*) pela S-adenosil-metionina (SAM). Represente as estruturas de ambos os produtos que se formam da reação entre guanina e SAM.



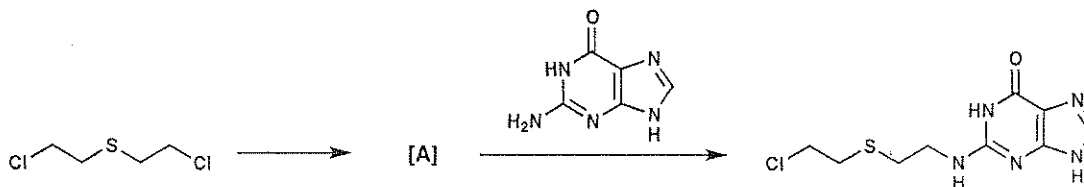
G



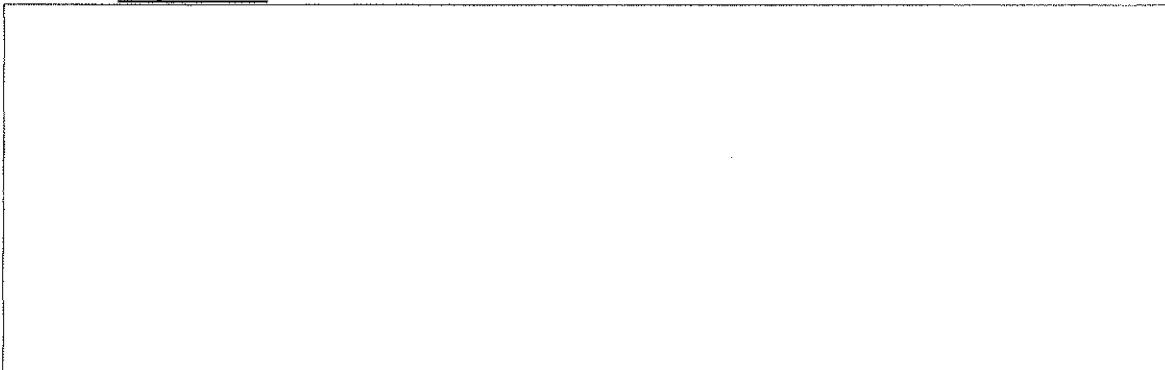
SAM



c. Um dos primeiros agentes alquilantes do DNA utilizados pelo Homem foi o gás mostarda.



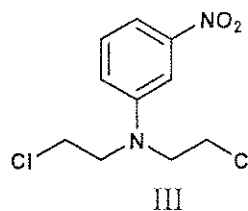
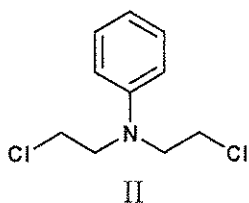
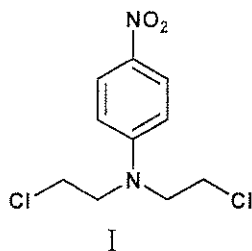
Através de uma reação intramolecular, o gás mostarda forma o intermediário A, o qual, alquila diretamente o DNA, originando o ácido nucleico do tipo do mostrado na equação acima. **Represente** a estrutura do intermediário A.



d. O gás mostarda de nitrogénio reage por processos análogos ao gás mostarda de enxofre apresentado na parte c.

A reatividade do gás mostarda de nitrogénio pode ser modificada em função do terceiro substituinte do átomo de nitrogénio. A reatividade do gás mostarda de nitrogénio aumenta com o aumento nucleofilicidade do átomo de nitrogénio central. Selecione os reagentes mais e menos reativos dos seguintes grupos de gases mostarda de nitrogénio.

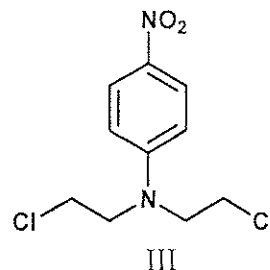
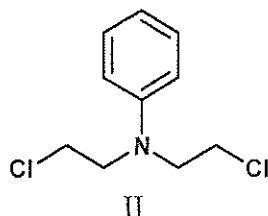
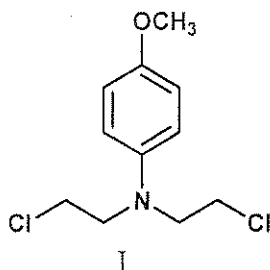
i.



MAIS REATIVO: \_\_\_\_\_

MENOS REATIVO: \_\_\_\_\_

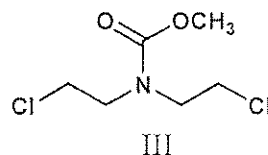
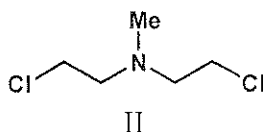
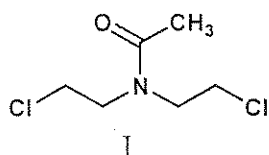
ii.



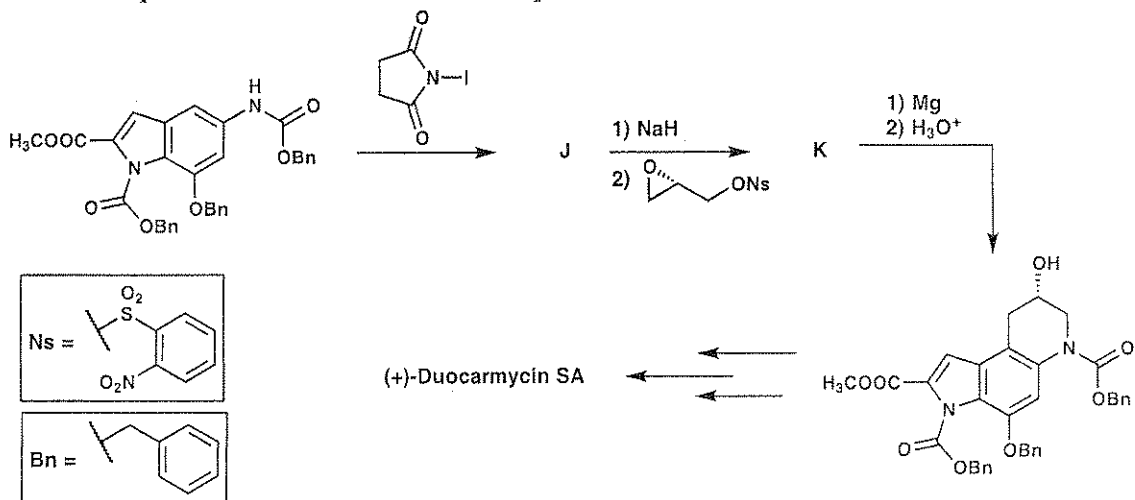
MAIS REATIVO: \_\_\_\_\_

MENOS REATIVO: \_\_\_\_\_

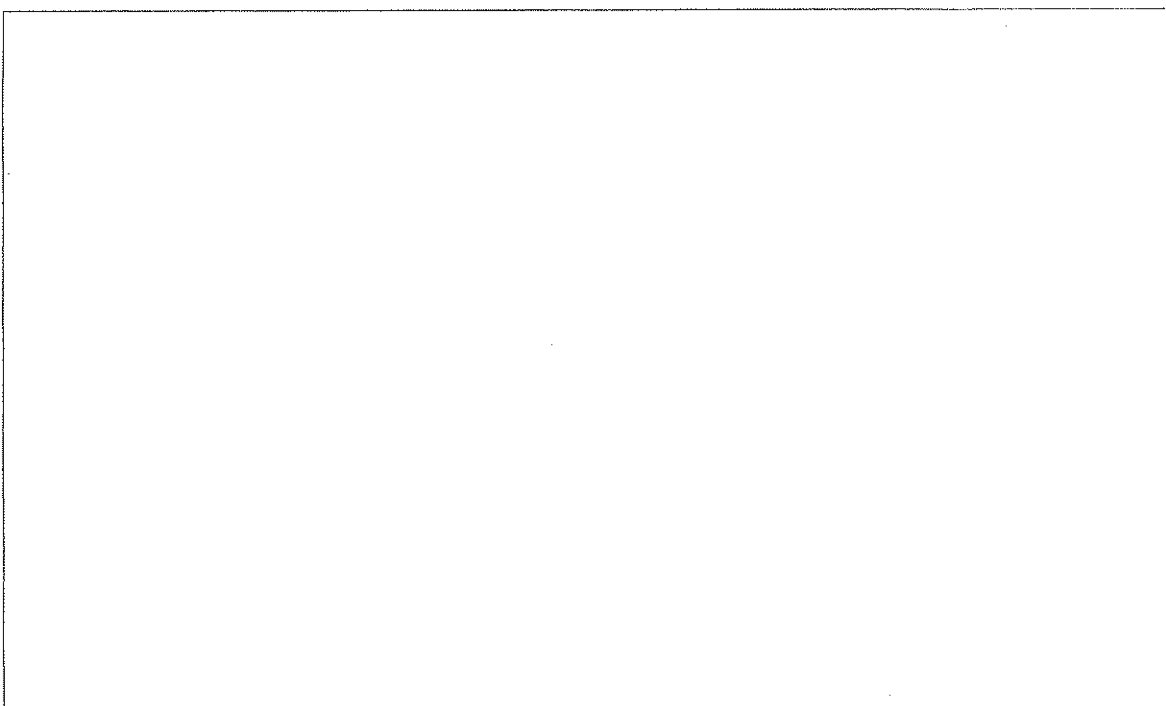
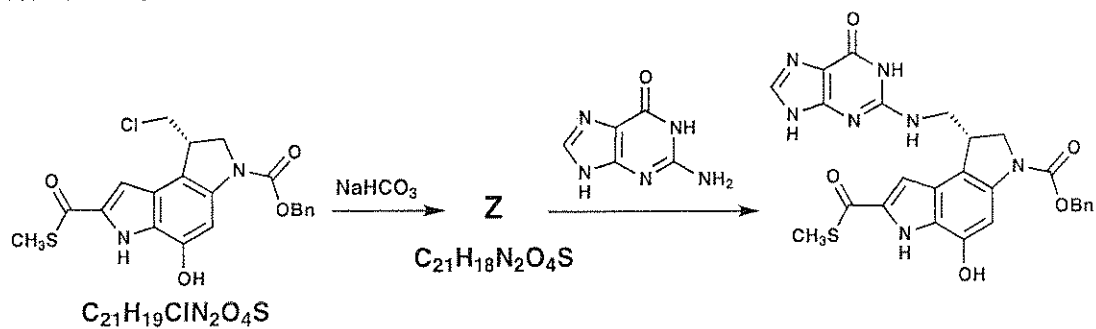
iii.

**MAIS REATIVO:****MENOS REATIVO:**

Algumas classes de produtos naturais atuam como agentes alquilantes do DNA e, desta forma, têm potencial para serem utilizados em terapias oncológicas, devido à sua atividade antitumoral. As “duocarmycins” constituem uma dessas classes. Em baixo encontra-se apresentada as várias etapas da síntese total assimétrica desse produto natural. **Represente** as estruturas dos compostos isoláveis **J** e **K**.

**J****K**

f. Pequenas moléculas análogas foram sintetizadas para estudar o processo como as “duocarmycins” atuam. Um exemplo é o tioéster que se mostra abaixo. Represente a estrutura do intermediário **Z**.

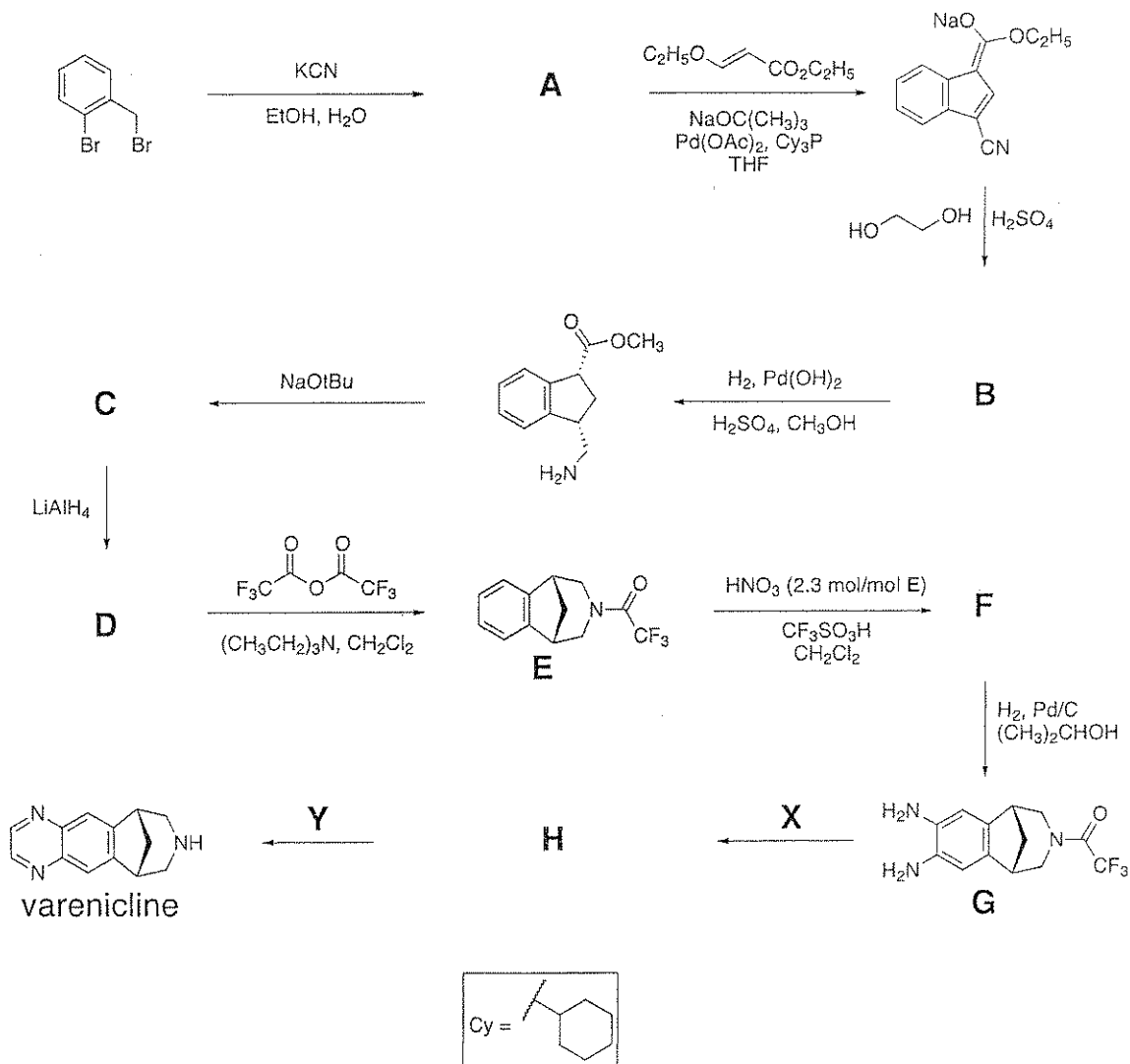


## PROBLEMA 6

6,6 % do Total

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

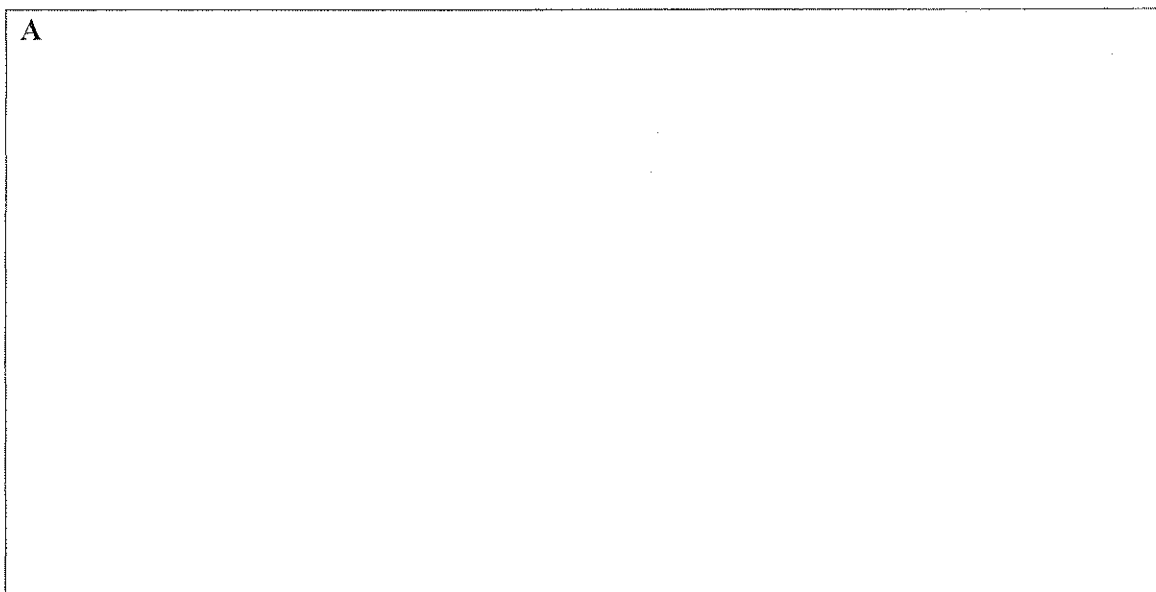
A vareniclina foi desenvolvida para o tratamento oral de indivíduos fumadores e pode ser sintetizado seguindo a via sintética descrita abaixo. Todos os compostos indicados pelas letras (**A** – **H**) são espécies isoláveis e não carregadas.



Nome:

Código: PRT-

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

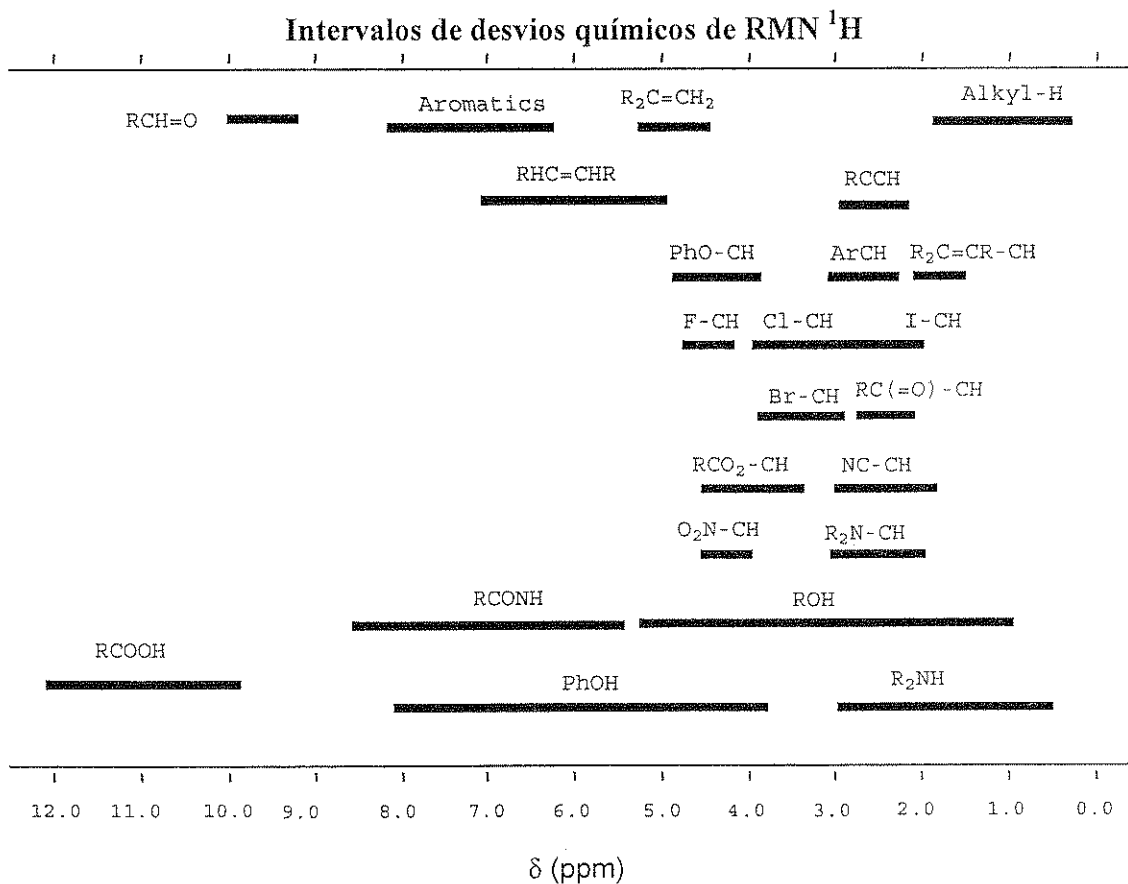




b. Sugira uma estrutura para o composto **B** consistente com os seguintes dados de RMN de  $^1\text{H}$ :

$\delta$  7,75 (singuleto, 1H), 7,74 (duplete, 1H,  $J = 7,9$  Hz), 7,50 (duplete, 1H,  $J = 7,1$  Hz), 7,22 (multiplete, 2H não equivalentes), 4,97 (triplete, 2H,  $J = 7,8$  Hz), 4,85 (triplete, 2H,  $J = 7,8$  Hz)

**B**



Nome:

Código: PRT-

c. Sugira uma estrutura para os compostos **C**, **D** e **F**.

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

d. Sugira os reagentes **X** e **Y** necessários para converter o composto **G** em *varenicline*, e forneça a estrutura do intermediário isolável **H**.

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

## PROBLEMA 7

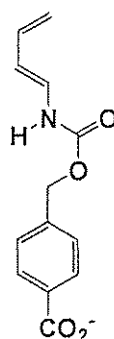
7,5 % do Total

a	b	c	d	e	f	Problema 7	7,5%
9	15	8	6	8	6	52	

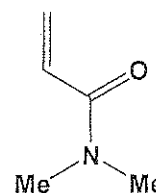
Uma enzima artificial foi concebida para se ligar às duas moléculas de substrato apresentadas em baixo (dieno e dienófilo) e catalisar a reação de Diels-Alder entre elas.

a. Existe a possibilidade de se formarem oito produtos a partir destas duas moléculas numa reação de Diels-Alder sem qualquer enzima.

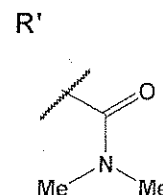
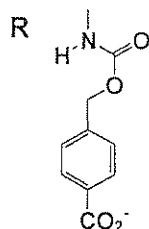
i. Represente, nas caixas respectivas, as estruturas de **quaisquer** dois possíveis produtos que sejam **regioisómeros** um do outro. Use cunhas (—) e traços (.....) para mostrar a estereoquímica de cada produto. Utilize **R** e **R'**, para representar os substituintes nas moléculas que não estão diretamente envolvidas na reação.



diene



dienophile



--	--

ii. Represente, nas caixas respectivas, as estruturas de **qualquer** dois possíveis produtos que sejam **enantiómeros** um do outro. Use cunhas ( **—** ) e traços ( **.....** ) para mostrar a estereoquímica de cada produto. Utilize **R** e **R'** como na parte (i).

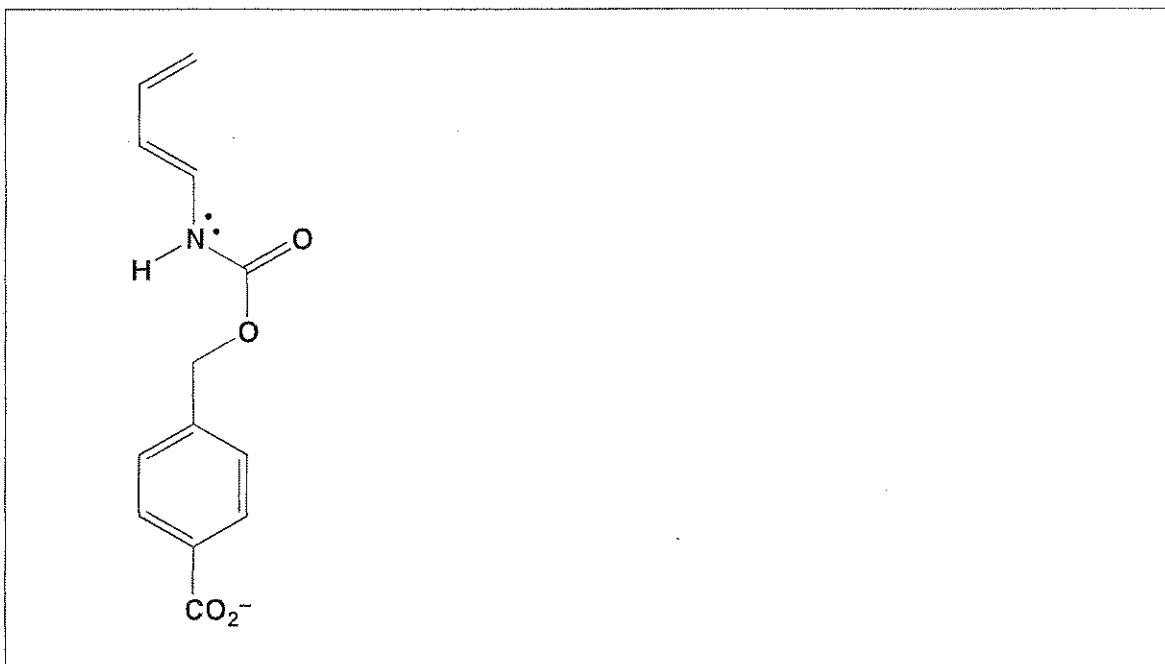
--	--

iii. Represente, nas caixas respectivas, as estruturas de **qualquer** dois possíveis produtos que sejam **diastereómeros** um do outro. Use cunhas ( **—** ) e traços ( **.....** ) para mostrar a estereoquímica de cada produto. Utilize **R** e **R'** como na parte (i).

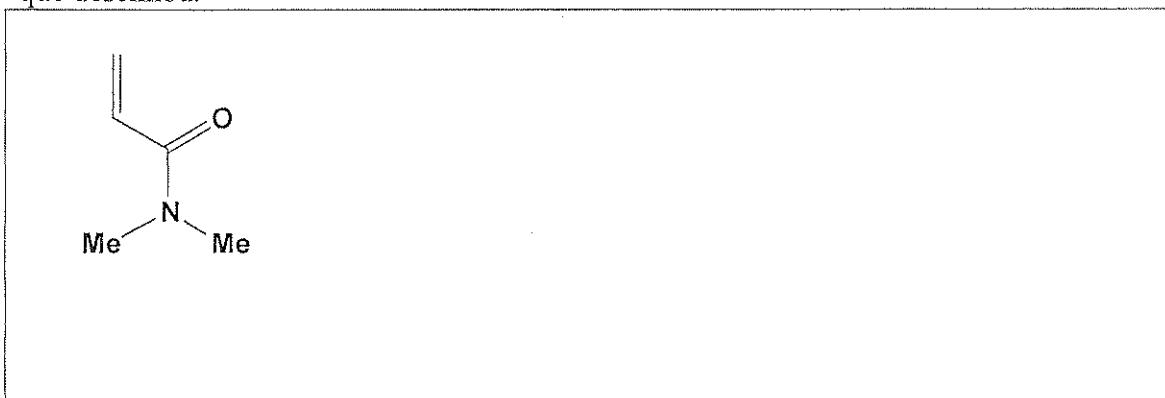
--	--

b. A velocidade e a regiosseletividade de uma reação de Diels-Alder dependem do grau de complementaridade electrónica entre os dois reagentes. As estruturas do dieno e do dienófilo da parte **a** estão representadas em baixo.

i. Assinale com um círculo o átomo de carbono do dieno que tem maior densidade electrónica e, consequentemente, pode atuar como um doador de electrões durante a reação. Represente uma estrutura de ressonância do dieno que justifica sua escolha. Indique todas as cargas formais diferentes de zero nos átomos na estrutura de ressonância que desenhou.



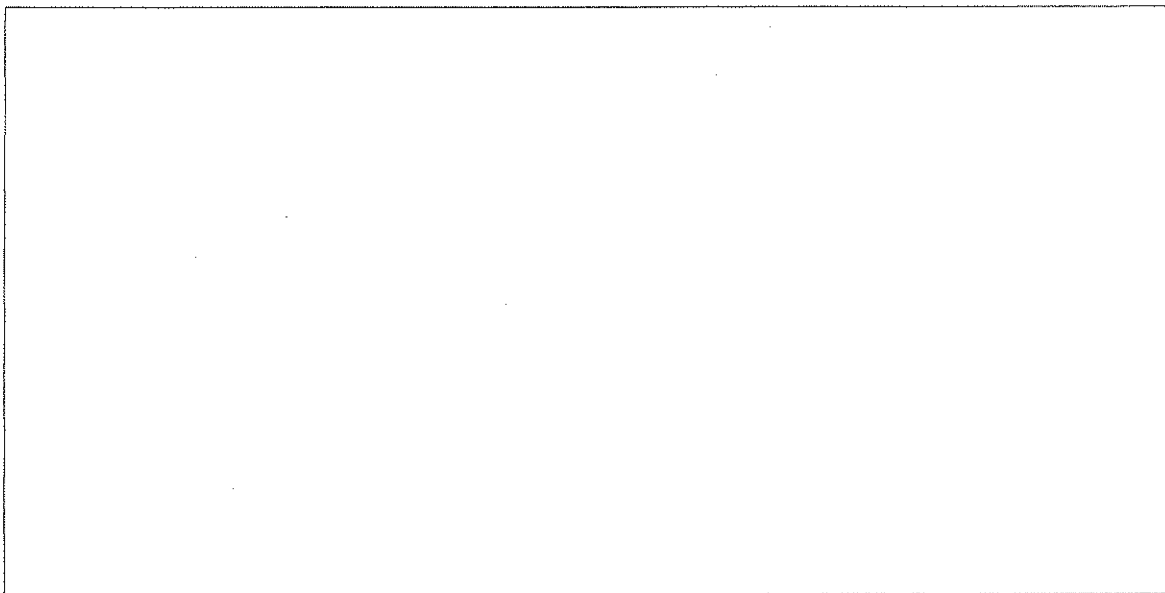
ii. Assinale com um círculo o átomo de carbono do dienófilo que tem menor densidade electrónica e, consequentemente, pode atuar como um receptor de electrões durante a reação. Represente uma estrutura de ressonância do dienófilo que justifica sua escolha. Indique todas as cargas formais diferentes de zero nos átomos na estrutura de ressonância que desenhou.



Nome:

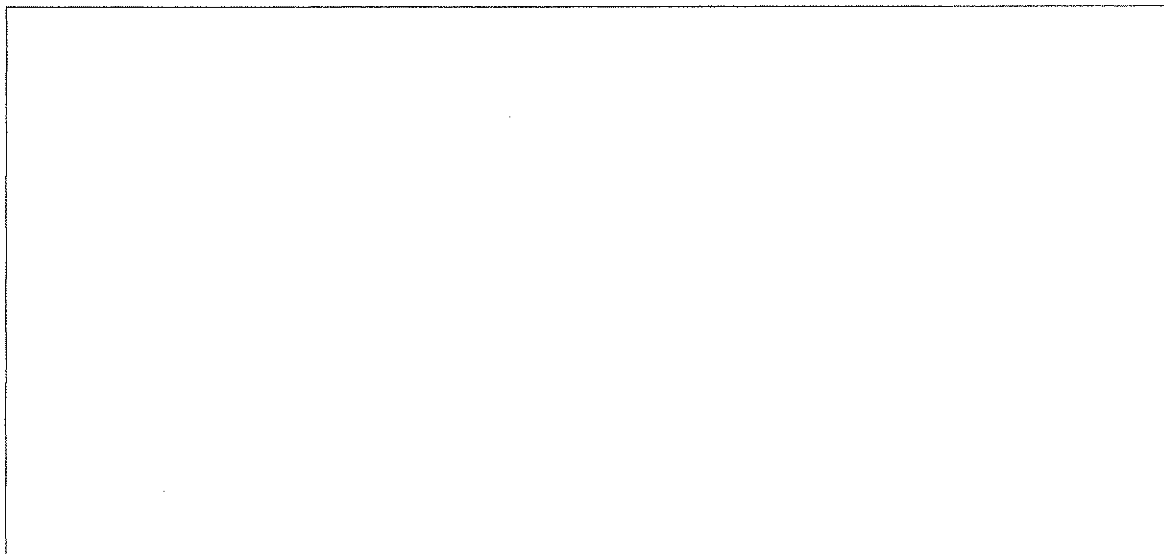
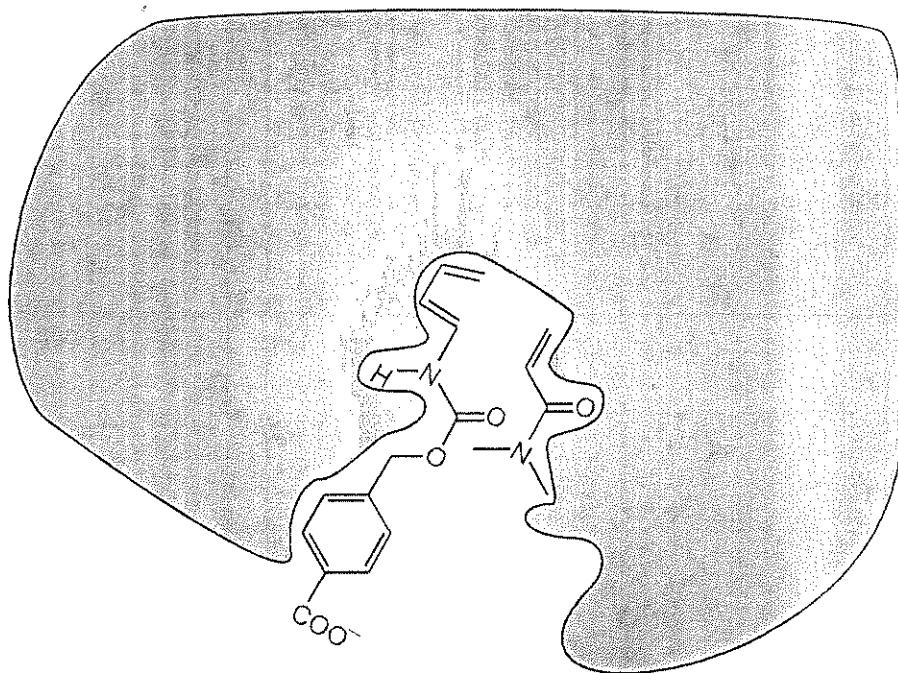
Código: PRT-

**iii.** Com base nas atribuições feitas nas partes (i) e (ii), preveja a regioquímica da reação de Diels-Alder não catalizada entre o dieno e o dienófilo, representando o produto maioritário. Não precisa representar a estereoquímica do produto que desenhou.



c. A figura em baixo representa a forma como os reagentes de Diels-Alder estão ligados ao centro ativo da enzima antes do estado de transição. A área cinzenta representa um corte transversal da enzima. O dienófilo está **abaixo** do plano desse corte transversal ao passo que o dieno está **acima** do plano dessa corte transversal, quando as duas moléculas estão ligados ao centro ativo.

Represente a estrutura do produto obtido por catálise enzimática. Mostre inequivocamente a estereoquímica do produto obtido e utilize **R** e **R'** conforme fez na alínea a.



**d.** Considere as seguintes afirmações à cerca de enzimas (sintéticas ou naturais). Para cada afirmação, indique se é Verdadeira ou Falsa (desenhe um círculo em torno de "Verdadeiro" ou "Falso").

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

**Verdadeiro**

**Falso**

**ii.** As enzimas alteram a constante de equilíbrio da reação para favorecer o produto.

**Verdadeiro**

**Falso**

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

**Verdadeiro**

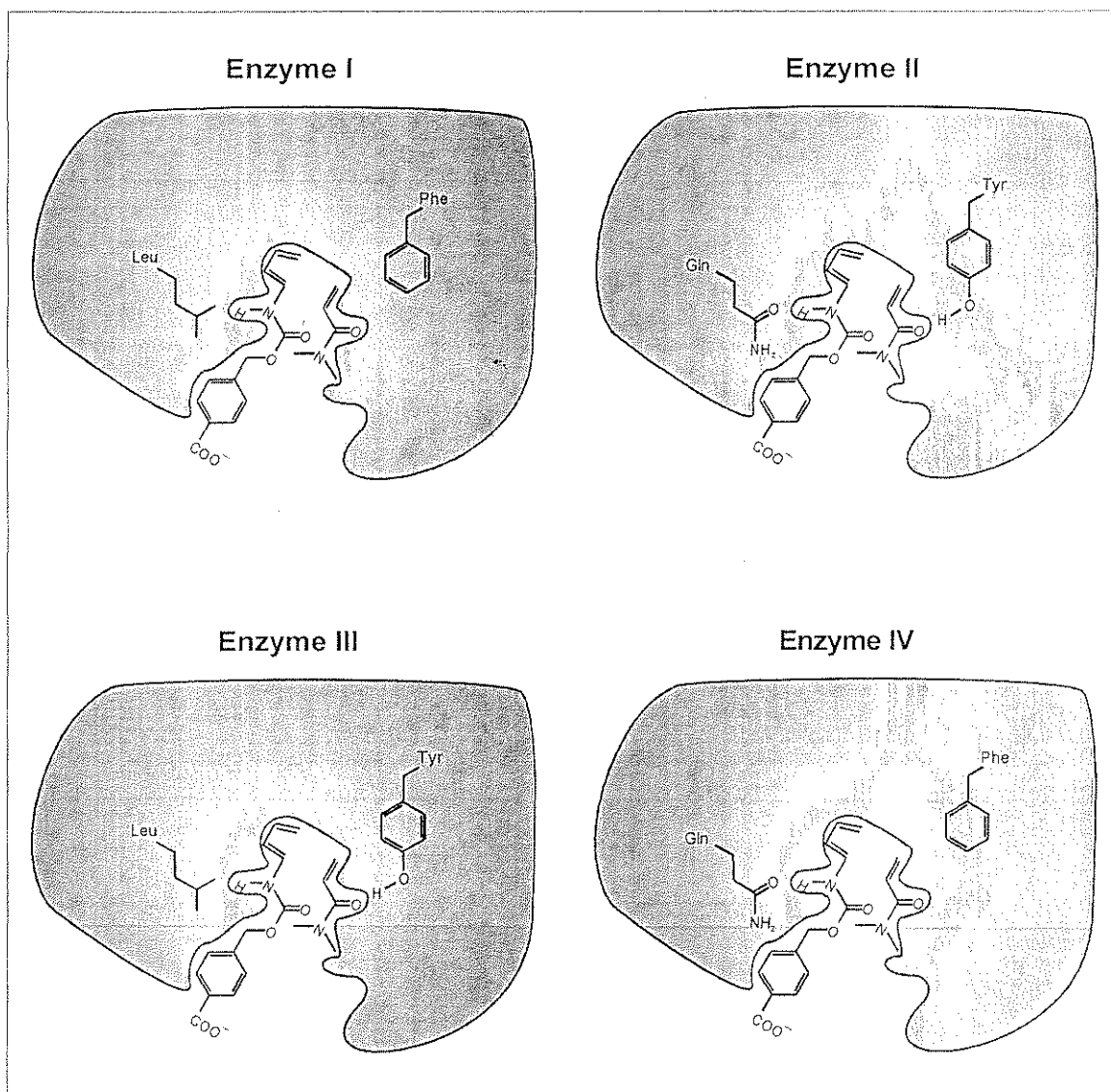
**Falso**



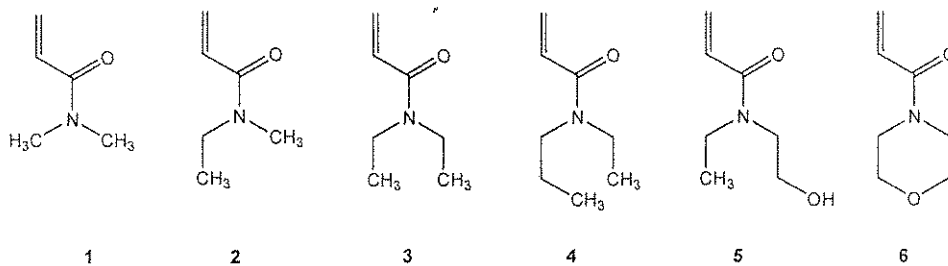
e. Foram preparadas diferentes versões modificadas de enzimas sintéticas com diferentes atividades catalíticas (enzimas I, II, III e IV, mostradas na figura em baixo). Os dois resíduos de aminoácido que são diferentes em cada uma das enzimas são os que se encontram representados. Considere que os grupos funcionais destas enzimas estão localizados próximo dos reagentes quando eles formam o estado de transição no centro ativo enzima.

Das quatro enzimas, qual acha que poderia aumentar a velocidade da reação de Diels-Alder em comparação com a mesma reação não catalisada?

Enzima # \_\_\_\_\_



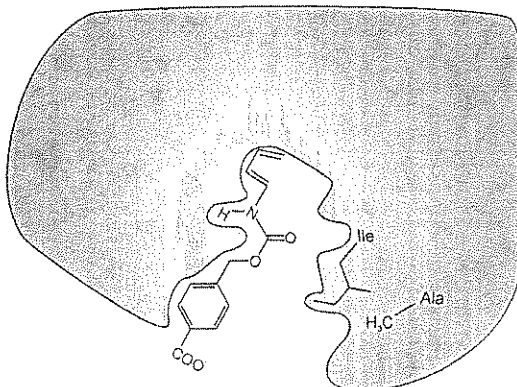
f. A especificidade do substrato das enzimas sintéticas **V** e **VI** (ver abaixo) foi testada usando os dienófilos **1 - 6**.



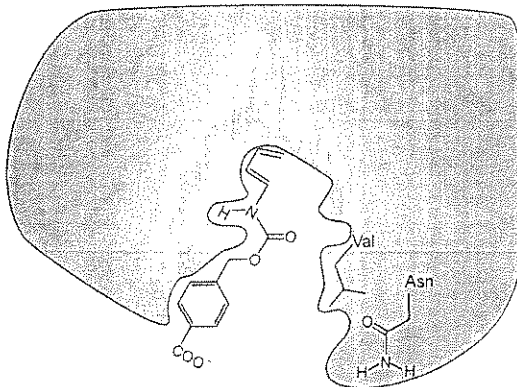
O dienófilo # 1 reage rapidamente na reação catalisada pela **enzima sintética V** (ver abaixo). No entanto, a **enzima sintética VI** catalisa mais rapidamente a reação com outro dienófilo. Dos seis dienófilos mostrados acima, qual deles poderia reagir mais rapidamente na reação de Diels-Alder catalisada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

Dienófilo # \_\_\_\_\_

Enzyme V



Enzyme VI

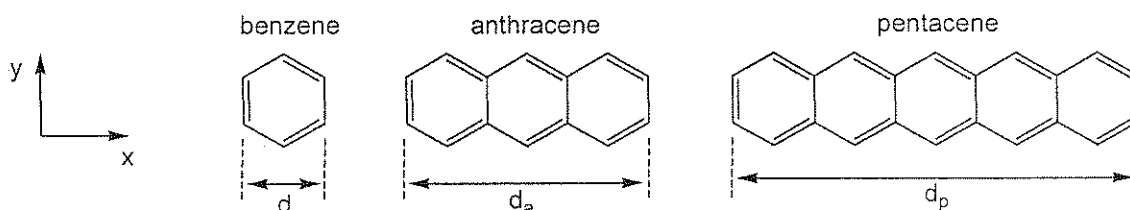


## PROBLEMA 8

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%

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), poluentes atmosféricos, são também 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 na largura. Exemplos específicos são: benzeno, antraceno e pentaceno, cujas estruturas se encontram representadas. As suas propriedades físicas e químicas dependem da extensão com que a nuvem de electrões  $\pi$  está deslocalizada ao longo da molécula.



- a. A largura do anel benzénico é  $d = 240$  pm. Use esta informação para calcular a largura 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. Considere para simplificar que os electrões  $\pi$  do benzeno podem ser vistos como estando num quadrado. Com este modelo, os electrões  $\pi$  conjugados dos PAHs podem ser considerados como partículas livres numa caixa retangular bidimensional no plano  $x$ - $y$ .

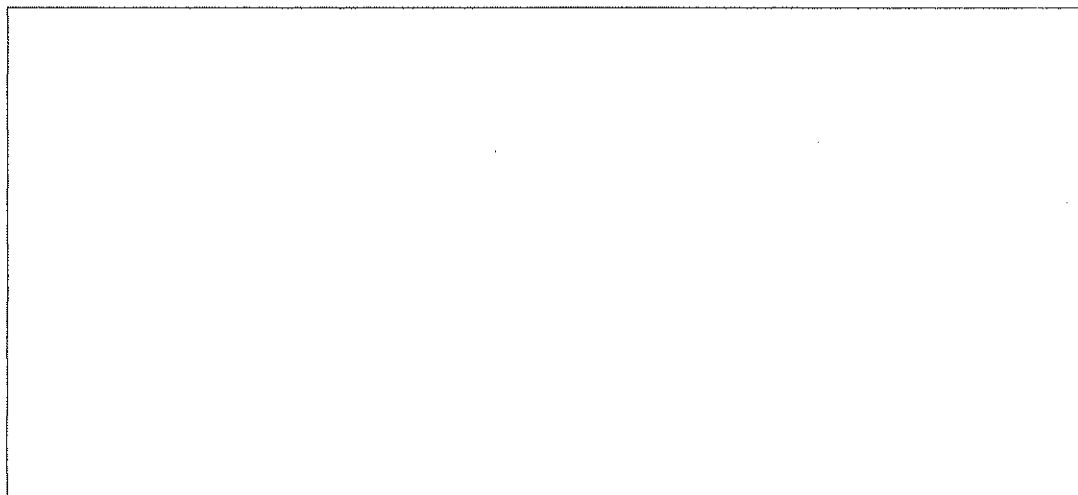
Para electrões numa caixa bidimensional ao longo dos eixos  $x$  e  $y$ , os estados de energia quantificados dos electrões são dados por

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

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

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

- i. Neste problema, suponha que a unidade de benzeno tem dimensões  $x$  e  $y$ , ambas de largura  $d$ . Deduza a fórmula geral para as energias quantificadas dos PAHs lineares em função dos números quânticos  $n_x$  e  $n_y$ , da largura  $d$ , do número de anéis fundidos  $w$ , e das constantes fundamentais  $h$  e  $m_e$ .



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

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)

Nome:

Código: PRT-

$\uparrow\downarrow(1; 1)$

O diagrama dos níveis de energia para antraceno está representado em abaixo. Note que alguns dos níveis podem ter a mesma energia. Preencha o diagrama dos níveis de energia com o número correto de electrões  $\pi$  do antraceno indicando o spins com as setas, e dentro dos parênteses indique os números quânticos  $n_x, n_y$ , que necessitou de determinar. Indique (nos espaços em branco) todos os valores pertinentes de  $n_x, n_y$  para cada nível de energia ocupado inclusive os correspondentes ao nível desocupado de energia mais baixa.

Antraceno:

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )    \_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

iii. Utilize este modelo para criar um diagrama de níveis de energia para o benzeno e preencha com os electrões  $\pi$ . Inclua os níveis de energia até ao nível desocupado de energia mas baixo. Identifique cada nível de energia do seu diagrama com os correspondentes  $n_x, n_y$ . Não considere que neste caso o modelo de partículas-caixa quadrada usado aqui dá os mesmos níveis de energia que os outros modelos.

iv. Muitas vezes, a reatividade de PAHs correlaciona inversamente com a diferença de energia  $\Delta E$  entre o nível ocupado por  $\pi$ -electrões de mais alta de energia 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. Utilize os resultados obtidos nas partes ii) e iii) para o antraceno ou benzeno, respectivamente, ou utilize (2, 2) para o nível de energia ocupado mais elevado e (3, 2) para o nível de energia desocupado mais baixo por estas duas moléculas (estes valores podem não ser os verdadeiros valores).

$\Delta E$  para benzeno:

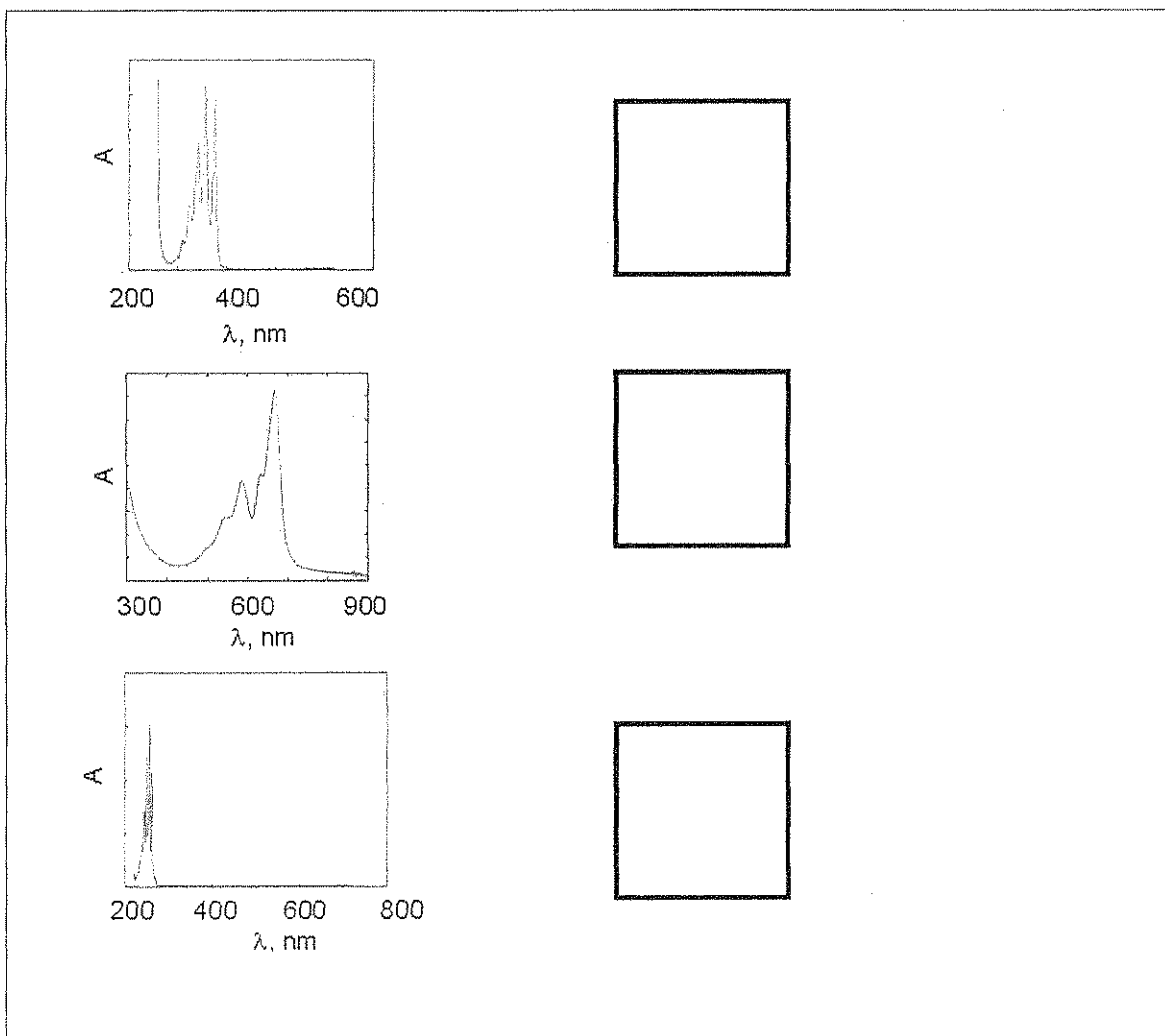
$\Delta E$  para antraceno:

$\Delta E$  para pentaceno:

Ordene o benzeno (**B**), antraceno (**A**) e pentaceno (**P**), pela ordem crescente de reatividade, escrevendo as letras correspondentes da esquerda para a direita na caixa abaixo.

Menos reativo -----> Mais reativo

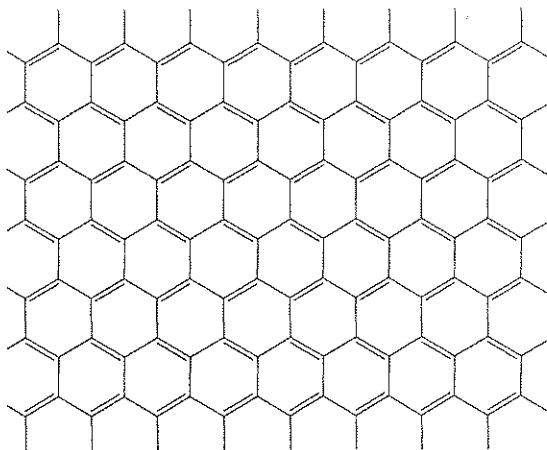
v. Os espectros de absorção electrónica (absortividade molar vs comprimento de onda) para o benzeno (**B**), antraceno (**A**) e pentaceno (**P**) estão representados em baixo. Tendo em conta o entendimento qualitativo do modelo da partícula numa caixa, faça corresponder a cada espectro a letra da molécula que lhe correspondente..



c. O grafeno é uma folha de átomos de carbono dispostos num padrão bidimensional tal como a estrutura do favo de mel. O grafeno pode ser considerado como um caso extremo de um hidrocarboneto poliaromático com largura e altura infinitas. O Prémio Nobel da Física foi concedido em 2010 a Andrei Geim e Konstantin Novoselov por seus trabalhos inovadores com o grafeno.



Considere uma folha de grafeno com dimensões planas de  $L_x = 25 \text{ nm}$  por  $L_y = 25 \text{ nm}$ . Uma secção desta folha é mostrada em baixo.



i. A área de uma unidade hexagonal com 6 carbonos é  $\sim 52400 \text{ pm}^2$ . Calcule o número de electrões  $\pi$  numa folha de grafeno ( $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ ). Nesta questão pode ignorar os electrões que estão fora (ou seja, aqueles que estão fora dos hexágonos completos no desenho).

ii. Podemos imaginar que os electrões  $\pi$  no grafeno podem são electrões livres numa caixa bidimensional.

Em sistemas contendo um grande número de electrões, não existe só um nível de alta energia ocupado. Em vez disso, existem muitos estados com energias muito próximas acima dos quais os restantes níveis estão vazios. Estes estados de 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. Pode no entanto, ser desprezado e considerado como tendo energia zero. Para resolver este problema pode ser útil representar os números quânticos ( $n_x$ ,  $n_y$ ) como pontos num gráfico de 2-D (conforme mostrado abaixo) e considerar a ocupação dos níveis de energia com os pares de electrões. Para o número de electrões utilizar o resultado da parte (i) ou utilizar um valor de 1000 (isto pode não ser o valor verdadeiro).

