

Duração: 1 hora e 30 minutos. No final das respostas a cada questão coloque um traço. Assinale claramente alterações à ordem das questões. Tente não separar alíneas de uma mesma questão. Justifique as respostas.

Questões de 1,0 valor

1. Calcule o pH de uma solução-tampão contendo 0,1 M de amoníaco e 0,2 M de cloreto de amónio. Escreva as equações químicas referentes a este sistema tampão.

$$K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \times 10^{-5}$$

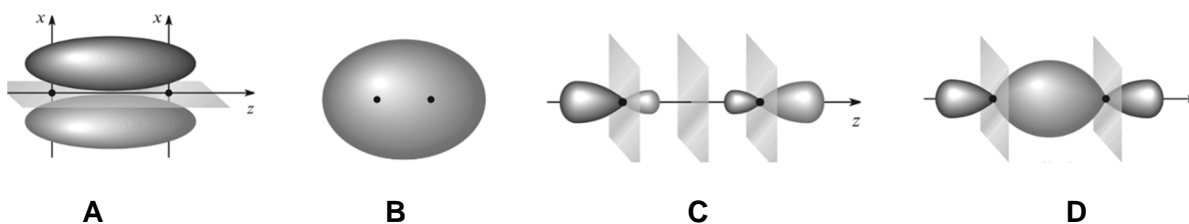
2. Qual a configuração eletrónica do estado fundamental para o átomo de nitrogénio ($Z=7$)? Apresente os valores dos quatro números quânticos para os eletrões de valência do nitrogénio.

3. Considere os átomos de enxofre, cloro, potássio e cálcio.

a) Qual terá a 1ª energia de ionização menor? E a eletroafinidade mais elevada?

b) Escreva iões para todos os elementos apresentados que sejam isoeletrónicos com o argón e coloque as espécies por ordem decrescente de raio.

4. Considere os seguintes esquemas de orbitais moleculares (OM), correspondentes a uma ligação química numa molécula diatómica homonuclear, por exemplo, de O_2 .

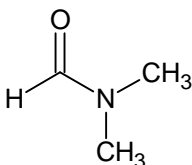


Identifique o carácter das OMs (ligante, anti-ligante, σ ou π). Ordene-as por ordem crescente de energia considerando a molécula de O_2 e indique se essas orbitais estão ou não preenchidas.

5. Usando a Teoria da Repulsão dos Pares Eletrónicos da Camada de Valência (TRPECV) indique as regiões de alta densidade eletrónica (RADE) e preveja a geometria das seguintes espécies, indicando os ângulos previstos:

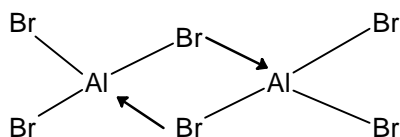


6. Considere a estrutura da *N,N*-dimetilformamida.



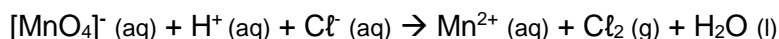
Por aplicação da TEV, identifique as hibridações dos átomos de carbono e nitrogénio, referindo-se aos ângulos de ligação. Por aplicação da TRPECV, qual a geometria expetável à volta do átomo de nitrogénio?

7. O tribrometo de alumínio (AlBr_3) é um sólido deliquescente que existe sob a forma de Al_2Br_6 . Explique o esquema de ligação do Al_2Br_6 segundo a TEV (ver esquema abaixo).



Questão de 2,0 valores

8. Considere a equação geral de oxidação do ião cloreto pelo ião permanganato, em meio ácido, representada a seguir.



Escreva as equações das semi-reações de oxidação e redução e acerte a equação global.

Questão de 3,0 valores

9. Considere a molécula CF.

- Construa um diagrama de orbitais moleculares para o CF. Qual a ordem de ligação e carácter magnético sugeridos pelo diagrama para o CF?
- Quais as espécies derivadas do CF por ganho e perda de 1 elétron? Evidencie eventuais alterações de ordem de ligação e carácter magnético.
- Coloque as três espécies por ordem decrescente de distância internuclear.

Questões de 4,0 valores

- Usando a TRPECV indique as regiões de alta densidade eletrônica (RADE) e preveja a geometria e ângulo do difluoreto de oxigênio. Prevê que o ângulo do difluoreto de enxofre seja maior, menor ou igual?
 - Calcule o momento dipolar de uma ligação F-O e o momento dipolar permanente da espécie OF_2 , sabendo que as eletronegatividades segundo Pauling do flúor e do oxigênio são 4,0 e 3,5, respectivamente, e admitindo que a distância internuclear é 1,41 Å.

$$1 D = 3,336 \times 10^{-30} \text{ Cm} \quad \text{Carga do elétron: } 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$\% \text{ carácter iónico} = 16 |\chi_A - \chi_B| + 3,5 |\chi_A - \chi_B|^2$$

11. Considere o ácido hidrazóico, de estrutura HN_3 e com a sequência de ligações H-N-N-N.

- Escreva as estruturas de Lewis que mais contribuem para o híbrido de ressonância do ácido hidrazóico.
- Para uma das estruturas de Lewis que considerou escreva a configuração do estado hibridado dos dois átomos de nitrogênio centrais.
- O ângulo H-N-N é de 114° . Explique como as TRPECV e TEV podem justificar este valor.