



**Duração: 3 horas. 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.**

Questão 1 – 1,5 valores

O permanganato de potássio é muito utilizado em titulações que têm por base processos de oxidação-redução (permanganimetria), por exemplo, com ácido fórmico.

a) Acerte a seguinte equação iónica em meio ácido, escrevendo as semi-reações e indicando os números de oxidação das espécies oxidada e reduzida.



b) Calcule o volume de solução 0,25 mol L⁻¹ de permanganato de potássio necessário para titular 0,50 g de ácido fórmico em solução aquosa.

Questão 2 – 1,5 valores

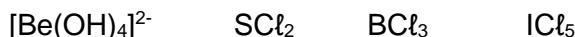
a) Explique e relacione entre si os valores da 1ª energia de ionização (kJ mol⁻¹) dos seguintes elementos:

Si (Z=14): 787 P (Z=15): 1012 S (Z=16): 1000

b) Qual dos elementos prevê que tenha a 2ª energia de ionização mais elevada?

Questão 3 – 2,5 valores

a) 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:



b) Calcule o momento dipolar de uma ligação B-Cl sabendo que as eletronegatividades segundo Pauling do boro e do cloro são 2,04 e 3,16, respetivamente, e admitindo que a distância internuclear é de 1,74 Å. A espécie BCl₃ será polar ou apolar?

$$1 \text{ D} = 3,336 \times 10^{-30} \text{ C m}$$

$$\text{Carga do eletrão: } 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

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

Questão 4 – 2 valores

Considere o ião peróxido [O₂]²⁻.

a) Construa um diagrama de orbitais moleculares para o ião peróxido. Qual a ordem de ligação e carácter magnético sugeridos pelo diagrama para o [O₂]²⁻? Relativamente à molécula de dioxigénio, a distância internuclear no ião peróxido será maior ou menor?

b) Que espécie molecular neutra é isoeletrónica com o ião peróxido?

Questão 5 – 2 valores

Considere a molécula de ácido ciânico, com a sequência de ligações H-O-C-N.

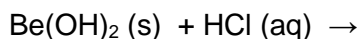
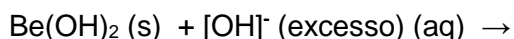
a) Represente a melhor estrutura de Lewis para o ácido ciânico.

b) Por aplicação da Teoria do Enlace de Valência (TEV) escreva a configuração do estado hibridado dos átomos de oxigénio, carbono e nitrogénio. Identifique os pares de eletrões não partilhados existentes na estrutura do ácido ciânico e refira-se aos tipos de ligação.

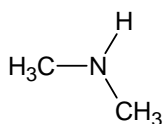
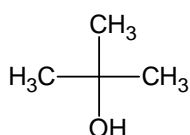
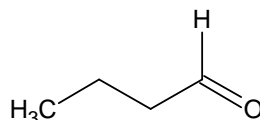
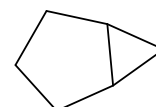
c) Qual a dimensão do ângulo que pode prever, segundo a TEV, para a ligação H-O-C?

Questão 6 – 0,5 valores

Preveja os produtos das reações seguintes e acerte as respectivas equações. Como classifica o hidróxido de berílio?

**Questão 7 – 2 valores**

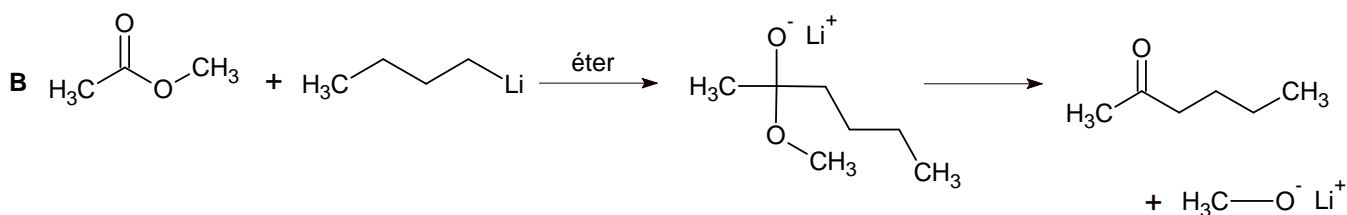
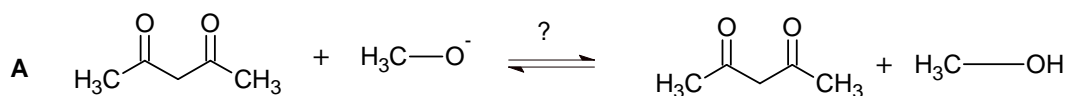
Considere os compostos representados abaixo.

**A****B****C****D**

- Nomeie os compostos e classifique-os como primários, secundários ou terciários onde se aplique.
- Represente a estrutura de um isômero constitucional de **B** que pertença a outra família.
- Coloque os compostos por ordem crescente de acidez.
- Entre **B** e **C**, qual prevê que tenha maior ponto de ebulição?

Questão 8 – 2 valores

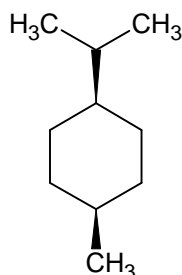
Considere os esquemas reacionais representados a seguir.



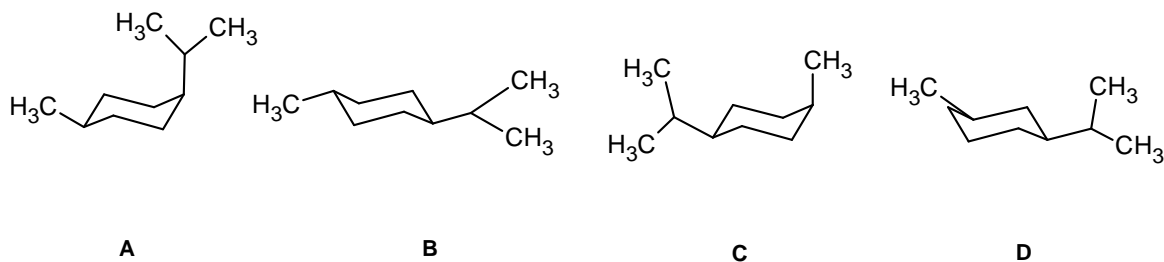
- Para a reação ácido-base do esquema **A**, indique em que sentido está deslocado o equilíbrio (valores de pK_a da pentan-2,4-diona e do metanol: 9,0 e 15,5, respectivamente). Poderá existir água no ambiente reacional? (pK_a da água: 15,7)
- Identifique as reações orgânicas que ocorrem no esquema **B**. Coloque as correspondentes setas curvas que ilustram os mecanismos envolvidos.
- Escreva uma estrutura de ressonância para a base conjugada da pentan-2,4-diona (esquema **A**). No esquema **B** qual o eletrófilo, o etanoato de metilo ou o butil-lítio?

Questão 9 – 2 valores

Considere o composto representado a seguir.



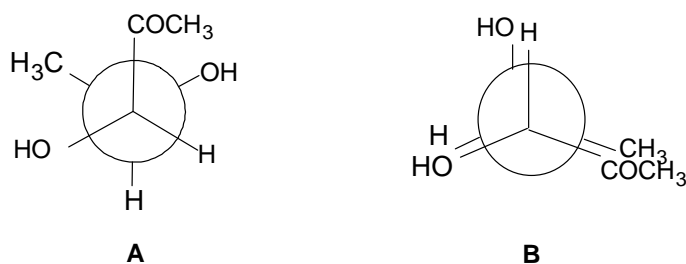
a) Qual das conformações de **A** a **D** corresponde à mais estável para o composto?



b) Será o composto quiral? Represente um seu diastereómero.

Questão 10 – 2 valores

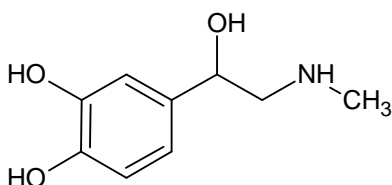
a) Qual a relação entre os dois estereoisômeros da 3,4-di-hidroxi-pentan-2-ona representados a seguir?



b) Quantos estereoisômeros existem para a 3,4-di-hidroxi-pentan-2-ona? Escreva uma projeção de Fischer para o estereoisômero **B** e nomeie-o.

Questão 11 – 2 valores

A estrutura geral da adrenalina, uma hormona neurotransmissora, pode ser representada como se mostra a seguir.



a) Escreva a respetiva fórmula molecular.

b) Explicando sucintamente o raciocínio, represente o enantiómero (*R*) do composto a três dimensões, e o enantiómero (*S*) através de uma projeção de Fischer.

c) A (*R*)-adrenalina tem uma rotação específica nas condições padrão de $53,3^\circ$. Suponha que mediu a rotação específica de uma amostra de (*S*) e (*R*)-adrenalina e que determinou o valor de $+10,7$. Qual o excesso enantiomérico, e qual a proporção relativa de cada enantiómero na mistura?