



**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

- a) Calcule os valores de eletronegatividade de Mulliken para o flúor, sabendo que a 1ª energia de ionização e eletroafinidade para o elemento têm os valores de 1681 e 328, respetivamente (em kJ mol⁻¹).
- b) Faça uma estimativa de um valor para a eletronegatividade de Pauling para o flúor e compare-o com o apresentado na tabela periódica. Comente eventuais diferenças.

$$1 \text{ eV} = 96,485 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Questão 2 – 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 Xe-F sabendo que as eletronegatividades segundo Pauling do xénon e do flúor são 2,60 e 3,98, respetivamente, e admitindo que a distância internuclear é de 2,00 Å. A espécie XeF₂ será polar ou apolar?

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

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

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

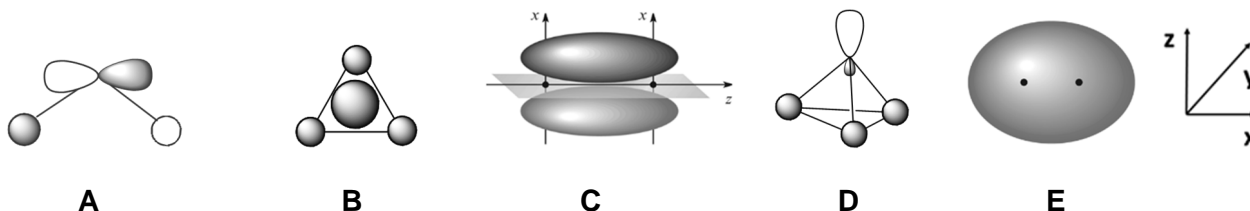
Questão 3 – 2 valores

Considere o ião [N₂]²⁻.

- a) Construa um diagrama de orbitais moleculares para a espécie referida. Qual a ordem de ligação e carácter magnético sugeridos pelo diagrama para o [N₂]²⁻? Relativamente à molécula de dinitrogénio, a distância internuclear no ião [N₂]²⁻ será maior ou menor?
- b) Que espécie molecular neutra é isoeletrónica com o ião [N₂]²⁻?

Questão 4 – 1,5 valores

Considere as representações de orbitais moleculares (OM), obtidas por aplicação da teoria com o mesmo nome, apresentadas a seguir.



- a) Sabendo que as OM representadas resultam da aplicação da teoria das orbitais moleculares à explicação da ligação química das moléculas de oxigénio, borano, água e amoníaco, faça corresponder cada OM a uma molécula.
- b) Identifique o carácter das OMs (ligante, anti-ligante, ...). Para as orbitais C e E indique se são σ ou π .

Questão 5 – 2 valores

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

- Represente a melhor estrutura de Lewis para o ácido isociânico.
- Por aplicação da Teoria do Enlace de Valência (TEV) escreva a configuração do estado hibridado dos átomos de nitrogênio, carbono e oxigênio. Identifique os pares de elétrons não compartilhados existentes na estrutura do ácido isociânico e refira-se aos tipos de ligação.
- Qual a dimensão do ângulo que pode prever, segundo a TEV, para a ligação H-N-C?

Questão 6 – 0,5 valores

Assinale se as seguintes afirmações são verdadeiras ou falsas.

- A percentagem em volume de nitrogênio e oxigênio na atmosfera terrestre é de 78% para 21%, respetivamente.
- Por reação com a água, o potássio origina o respetivo óxido e liberta hidrogênio.
- O ácido clorídrico é um gás. No laboratório, as suas soluções aquosas mais concentradas são de cerca de 98% (p/p).
- Por reação com a água, o cloreto de alumínio origina hidróxido de alumínio e liberta ácido clorídrico.

Questão 7 – 2 valores

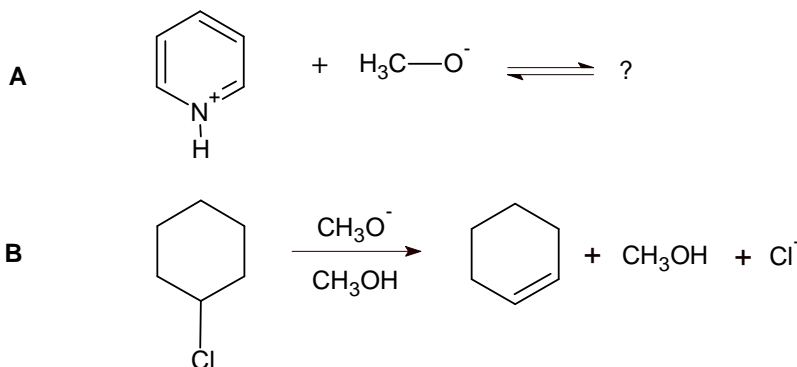
Considere os compostos enumerados a seguir.

- A** – *N*-etil-butanamida **B** – etóxi-butano
C – (*Z*)-3-metil-pent-2-eno **D** – 3-iodo-2-metilpentano

- Represente a estrutura de todos os compostos e classifique-os como primários, secundários ou terciários onde se aplique.
- Represente a estrutura de um isómero constitucional de **B** que pertença a outra família. Qual dos dois compostos em causa será mais ácido?
- Entre **A** e **B**, qual prevê que tenha maior ponto de ebulição?

Questão 8 – 2 valores

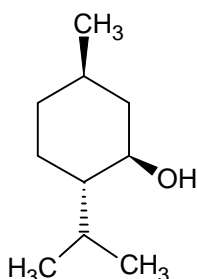
Considere os esquemas reacionais representados a seguir.



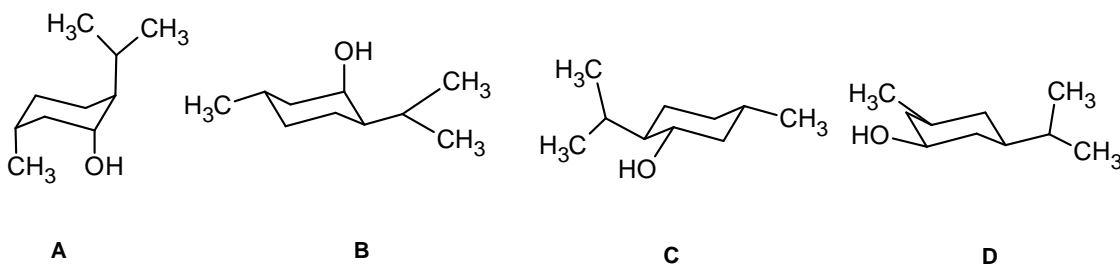
- Para a reação ácido-base do esquema **A**, indique em que sentido está deslocado o equilíbrio (valores de pK_a do íon anilínio e do metanol: 5,3 e 15,5, respetivamente). Escreva a estrutura dos produtos da reação.
- Identifique a reação orgânica que ocorre no esquema **B**. Coloque as correspondentes setas curvas sabendo que é um mecanismo concertado. O íon metóxido atua como base ou como nucleófilo?

Questão 9 – 2 valores

O estereoisômero mais abundante do mentol na Natureza está representado a seguir, sendo vulgarmente conhecido como (-)-mentol.



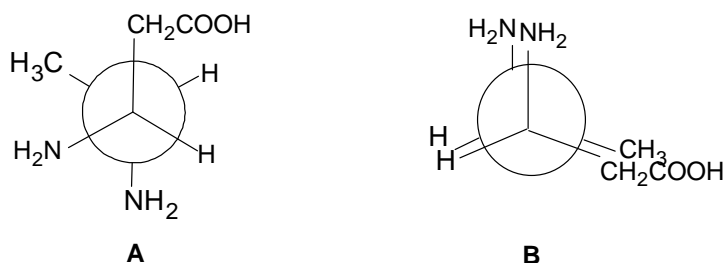
a) Escolha as duas conformações possíveis para o (-)-mentol e comente a sua estabilidade relativa.



b) Qual o significado da designação (-)? Identifique os carbonos estereogênicos do (-)-mentol e represente o (+)-mentol em estrutura tridimensional.

Questão 10 – 2 valores

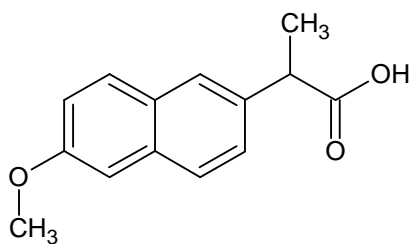
a) Qual a conformação mais estável para o estereoisômero do ácido 3,4-diamino-pentanóico de entre as duas representadas a seguir?



b) Quantos estereoisômeros existem para o ácido 3,4-diamino-pentanóico? Escreva uma projeção de Fischer para o estereoisômero representado e nomeie-o.

Questão 11 – 2 valores

A estrutura geral do *Naproxeno*, uma droga anti-inflamatória, pode ser representada como se mostra a seguir.



a) Escreva a respetiva fórmula molecular.

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

c) O (*S*)-*naproxeno* tem uma rotação específica nas condições padrão de +66°. Suponha que mediu a rotação específica de uma amostra de (*S*) e (*R*)-*naproxeno* e que determinou o valor de +20°. Qual o excesso enantiomérico, e qual a proporção relativa de cada enantiômero na mistura?