Problema 1

$\Delta v = 1.10^{4}$ m/s
$h = 6,626.10^{-34}$ J
$m_e = 9,109.10^{-31}$ Kg

$\Delta x . \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$

$\Delta p = m . \Delta v$
$= 9,109.10^{-27}$ Kg m s^{-1}

$\Delta x \geq \frac{h}{4\pi \Delta p}$

$\Delta x \geq \frac{6,626.10^{-34}}{4 \times 3,14 \times 9,109.10^{-27}}$

$\Delta x \geq 5,792.10^{-9}$ m

A incerteza é muito grande.
Faz sentido aplicar o princípio da incerteza de Heisenberg — não se pode saber com exactidão simultaneamente a posição e a velocidade do electrão.

Problema 2

H – C – N

a) TRPECV

C – 4e^-
H – 1e^-
N – 3e^-
8e^- : 2 = 4 pares e^- { 1 par triplo + 1 par simples

dist. espacial + favorável dos e^-s — linear
geometria em C — linear

180°

b) TEV

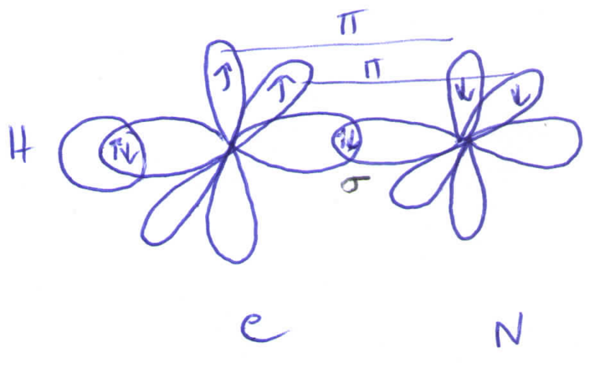
conf. hib C – $(sp)^1$ $(sp)^1$ $2p_y^1$ $2p_z^1$
conf. elet. N – $1s^2$ $2s^2$ $2p_x^1$ $2p_y^1$ $2p_z^1$
H – $1s^1$

lig. C–H

$(sp)^1_C \overset{\sigma}{—} (1s)^1_H$

lig. C–N

$(sp)^1_C \overset{\sigma}{—} (2p_x)^1_N$
$(2p_y)^1_C \overset{\pi}{—} (2p_y)^1_N$
$(2p_z)^1_C \overset{\pi}{—} (2p_z)^1_N$
} ligação tripla



pnp – N ($2s^2$)

H — C ≡ N |

2 e) $H-C\equiv N$

$$\% CI = \frac{\mu}{\mu_I} \cdot 100$$

$\chi_H = 2{,}20$

$\chi_C = 2{,}55$

$$\% CI_{H-C} = 16 \times |2{,}55 - 2{,}20| + 3{,}5 \times |2{,}55 - 2{,}20|^2$$

$$= 6{,}03\%$$

$$\mu_I = e \times d = 1{,}602 \times 10^{-19} \times d_{H-C}$$

$$d_{H-C} = 28 + 77 = 105 \text{ pm} = 105 \times 10^{-12} \text{ m}$$

$$\mu_I = 1{,}602 \times 10^{-19} \times 105 \times 10^{-12} = 1{,}682 \times 10^{-29} \text{ C.m}$$

$$\cancel{= 1{,}682 \times 10^{-19} \times 3{,}3}$$

$$= \frac{1{,}682 \times 10^{-29}}{3{,}33 \times 10^{-30}} = 5{,}05 \text{ D}$$

$$\mu_{C-H} = 0{,}0603 \times 5{,}05 = 0{,}30 \text{ D}$$

$\chi_C = 2{,}55$

$\chi_N = 3{,}04$

$$\% CI_{C-N} = 16 \times |3{,}04 - 2{,}55| + 3{,}5 \times |3{,}04 - 2{,}55|^2$$

$$= 8{,}68\%$$

$$\mu_I = 1{,}602 \times 10^{-19} \times d_{N-C}$$

$$d_{N-C} = 0{,}60 + 0{,}55 = 115 \text{ pm}$$

$$\mu_I = 1{,}602\times10^{-19}\times 115\times10^{-12} = 1{,}842\times10^{-29}\ \text{C.m}$$

$$= \frac{1{,}842\times10^{-29}}{3{,}33\times10^{-30}} = 5{,}53\ \text{D}$$

$$\mu_{C-N} = 0{,}0868\times 5{,}53 = 0{,}48\ \text{D}$$

$$\overset{\delta+}{H} - \overset{\delta-}{C} - N$$

$$\xrightarrow[\mu_{HC}]{\qquad}$$

$$H - \overset{\delta+}{C} - \overset{\delta-}{N}$$

$$\xrightarrow[\mu_{C-N}]{\qquad}$$

$$\vec{\mu}_T = \vec{\mu}_{H-C} + \vec{\mu}_{CN} = 0{,}30 + 0{,}48$$

$$= 0{,}78\ \text{D}$$

$$H - C - N$$

$$\xrightarrow[\vec{\mu}_T]{\qquad\qquad}$$

Probleme 3

$\boxed{CO_2}$

TRPECV

C - $4e^-$

2O - $\underline{4e^-}$

$8e^-$: 2 = 4 pares electrões ⇒ 2 pares duplos

dist. espacial dos e⁻s - linear

Geometria em C - linear

180°

TEV

conf. hib C - $(sp)^1 (sp)^1\ 2p_y^1\ 2p_z^1$

O_1 - $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^2$

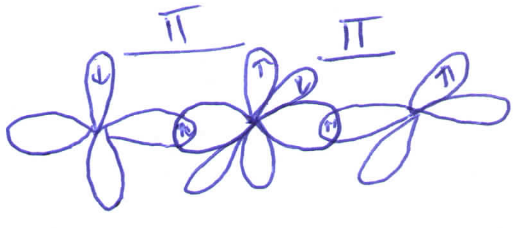
O_2 - $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^2\ 2p_z^1$

ligação C-O1

$(sp)^1_C \overset{\sigma}{—} (2p_x)^1_{O_1}$
$(2p_y)^1_C \overset{\pi}{—} (2p_y)^1_{O_1}$ } ligação dupla

ligação C-O_2

$(sp)^1_C \overset{\sigma}{—} (2p_x)^1 O_2$
$(2p_z)^1_C \overset{\pi}{—} (2p_z)^1 O_2$ } ligação dupla



O_1 - 2pnp ($2s^2$, $2p_z^2$)

O_2 - 2pnp ($2s^2$, $2p_y^2$)

$\overline{O} = C = \overline{O}$

$\boxed{NO_3^-}$

TRPECV

$N - 5e^-$

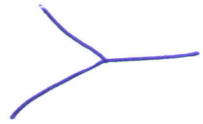
$3O - 6e^-$

carga $\underline{\quad 1}$

$12e^- : 2 = 6$ pares electrón $\begin{cases} 3 \text{ pares duplos} \\ \text{pares part.} \end{cases}$

dist. espacial e^- – TP

Geometria em N – TP



TEV

$N - \text{hib} - (2s)^2 (sp_2)^2 (sp_2)^1 (sp_2)^1 (2p_z)^1$

$N^+ \quad - 1s^2 (sp_2)^1 (sp_2)^1 (sp_2)^1 (2p_z)^1$

$O_1^- \quad - 1s^2\, 2s^2\, 2p_x^1\, 2p_y^2\, 2p_z^2$

$O_2^- \quad - 1s^2\, 2s^2\, 2p_x^2\, 2p_y^1\, 2p_z^2$

$O_3 - 1s^2\, 2s^2\, 2p_x^2\, 2p_y^1\, 2p_z^1$

<u>ligação $N^+ - O_1^-$</u>

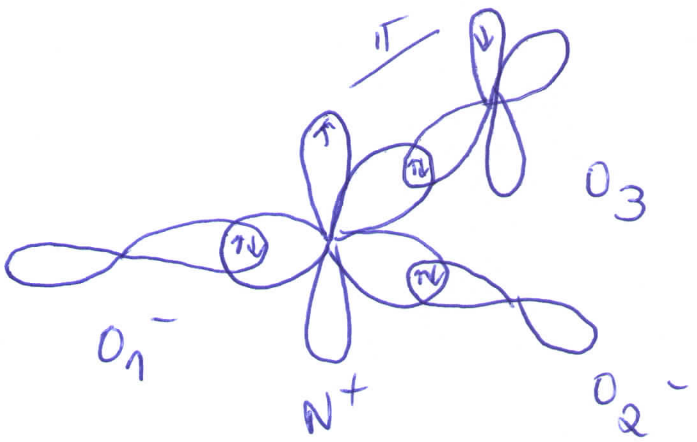
$(sp_2)^1_{N^+} \;\underline{\;\sigma\;}\; (2p_x)^1_{O_1^-}$

<u>ligação $N^+ - O_2^-$</u>

$(sp_2)^1_{N^+} \;\underline{\;\sigma\;}\; (2p_y)^1_{O_2^-}$

legătură N - O$_3$

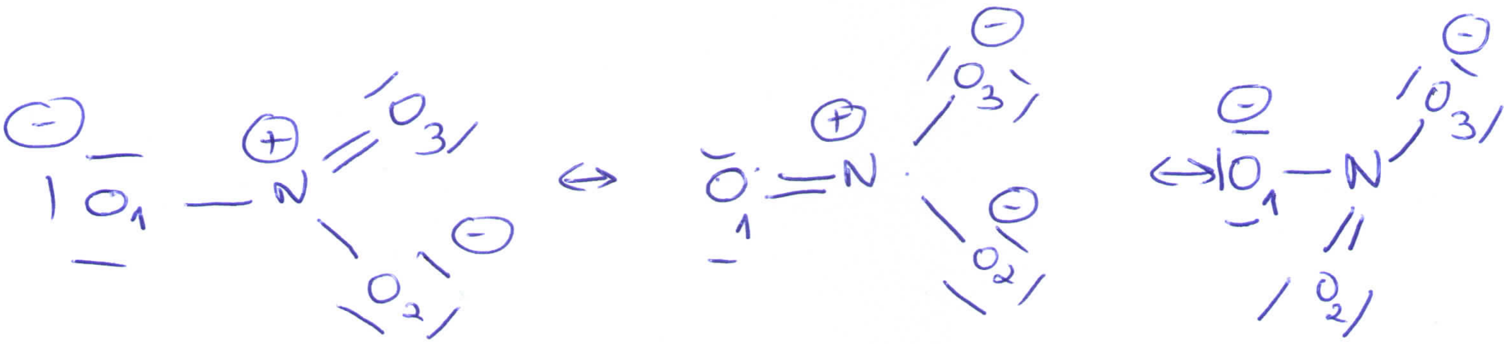
$$\left.\begin{array}{l}(sp_2)^1_{N^+} \xrightarrow{\ \sigma\ } (2p_y)^1_{O_3} \\ (2p_z)^1_{N^+} \xrightarrow{\ \pi\ } (2p_z)^1_{O_3}\end{array}\right\}\ \text{legătură dublă}$$



pnp - O_1^- - $2s^2, 2p_y^2, 2p_z^2$

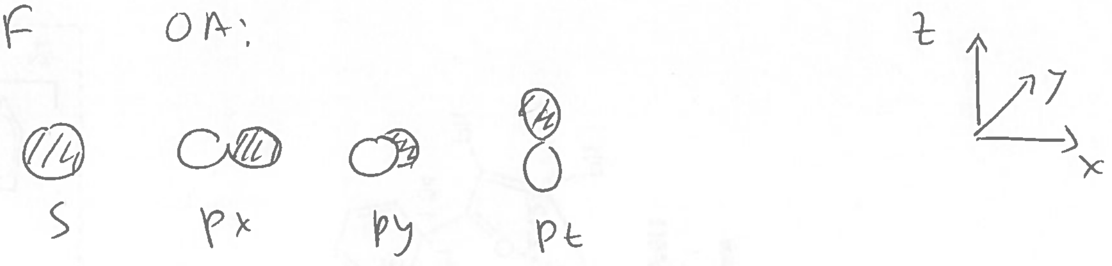
O_2^- - $2s^2, 2p_x^2, 2p_z^2$

O_3 - $2s^2, 2p_x^2$

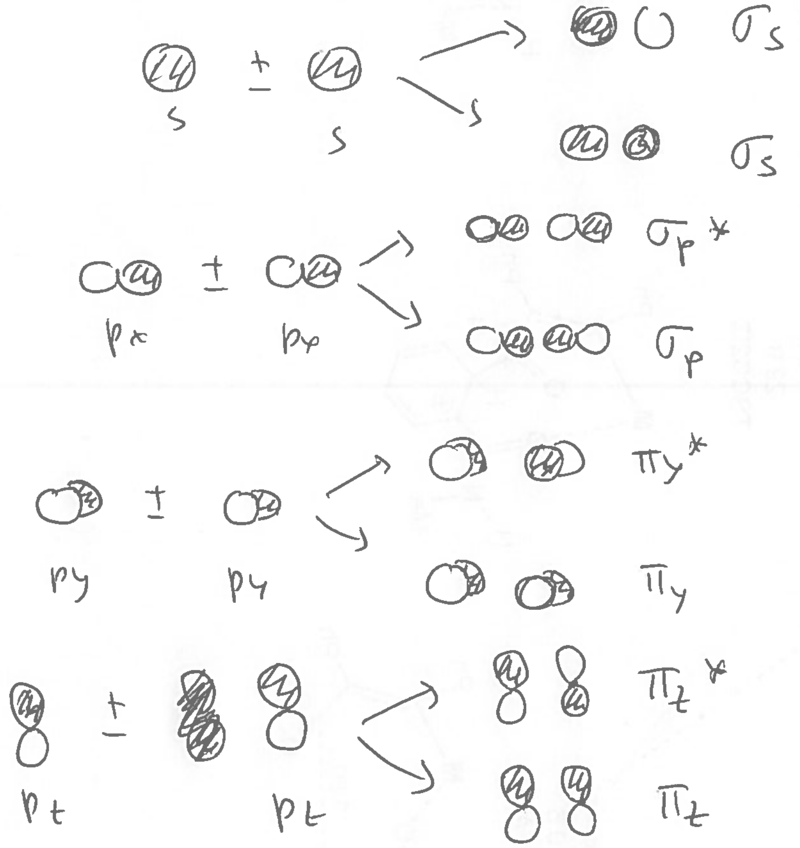


$$\sigma + \frac{1}{3}\pi$$

4a) F OA:



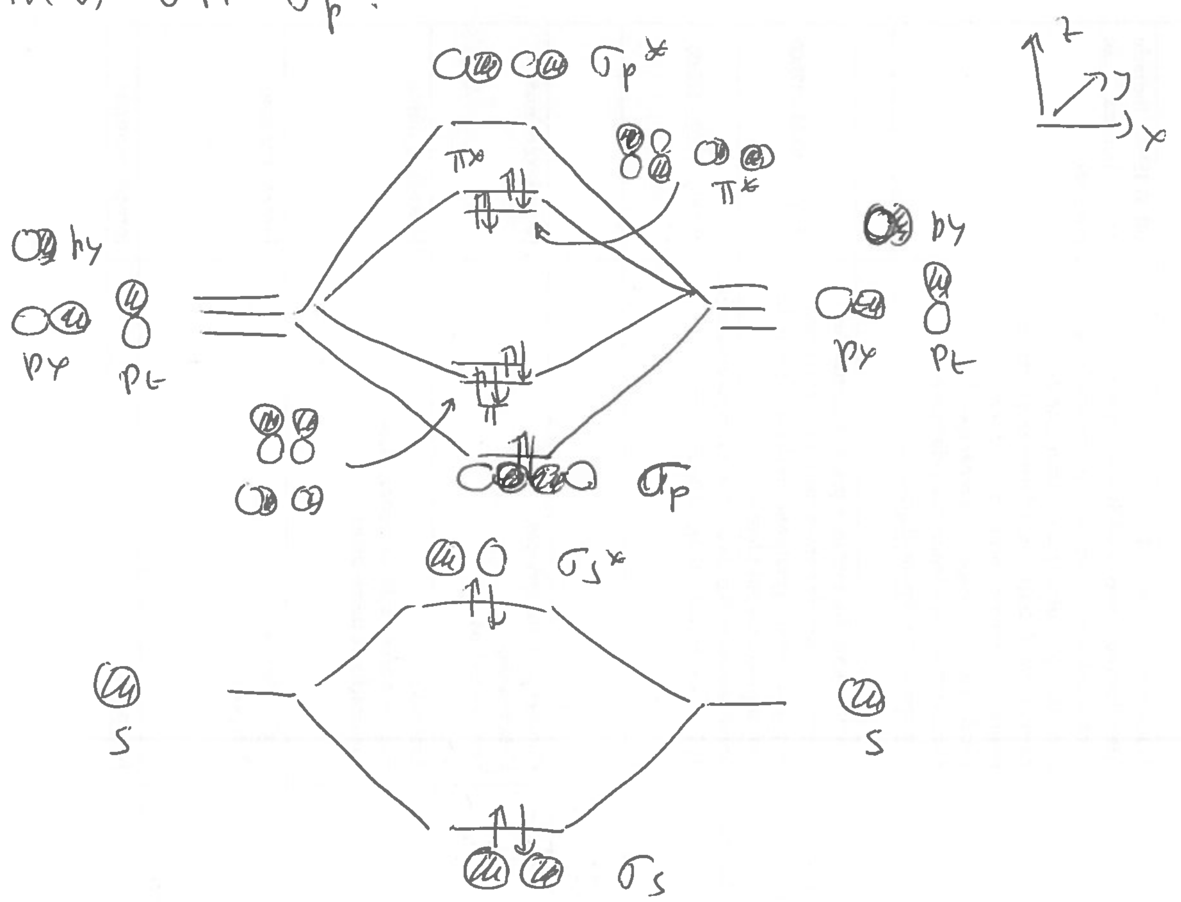
Combinações de OA:



- As orbitais moleculares (OM) que derivam das $2s_F$ (σ_s e σ_s^*) têm energia inferior às outras, porque $E(2s) < E(2p)$.

- As orbitais antiligantes têm energia superior às correspondentes ligantes

- $E(\sigma_p) < E(\pi)$ e $E(\sigma_p^*) > E(\pi^*)$ porque a sobreposição lateral, que existe nas π, é inferior à sobreposição de topo, que existe mas OM σ_p.



b) A EI_{F_2} é inferior a 1681 kJ/mol, porque o electrão removido sai da OM π^* e ~~[illegible]~~ $E(\pi^*)_{F_2}$ é superior a $E(2p)_F$.

c) F_2 é diamagnético porque todos os e^-s estão emparelhados.

d) $OL = \frac{8-6}{2} = 1$, o que equivale a uma ligação simples. Donde o comprimento de ligação será $2 \times 0{,}64 = 1{,}28$ Å.

e) F_2^+ tem menos um electrão, que seria de π^*. A OL $= \frac{8-5}{2} = 1{,}5$, ou seja está entre 1 e 2. Donde o comprimento de ligação estará entre

$2 \times 0{,}64 = 1{,}28$ Å e $2 \times 0{,}60 = 1{,}20$ Å.

Ou seja entre o que seria previsto para uma ligação simples e o que seria previsto para uma ligação dupla.

(5) $\Delta_{sub.}H(Ca, s)$?

Dados: (energias em kj/mol)

$EI_1(Ca) = 590$ — $r(Ca^{2+}) = 118$ pm

$EI_2(Ca) = 1150$ — $r(O^{2-}) = 135$ pm

$EA_1(O) = 141$ — $N = 6{,}022 \cdot 10^{23}\ mol^{-1}$

$EA_2(O) = -744$ — Const. Madelung (CaO) = 1,74756

$\Delta_{diss}H(O\text{-}O) = 494$ — $e = 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ C

$\Delta_f H(CaO, s) = -350$ — $\varepsilon_0 = 8{,}854 \cdot 10^{-12}\ j^{-1}\ C^2\ m^{-1}$

$$r_0 = r(Ca^{2+}) + r(O^{2-}) = 118 + 135 = 253\ pm = 2{,}53 \cdot 10^{-10}\ m$$

$$n(Ca^{2+}) \Rightarrow [Ar] \Rightarrow 9 \quad ; \quad n(O^{2-}) \Rightarrow [Ne] \Rightarrow 7$$

$$n = \frac{9+7}{2} = 8$$

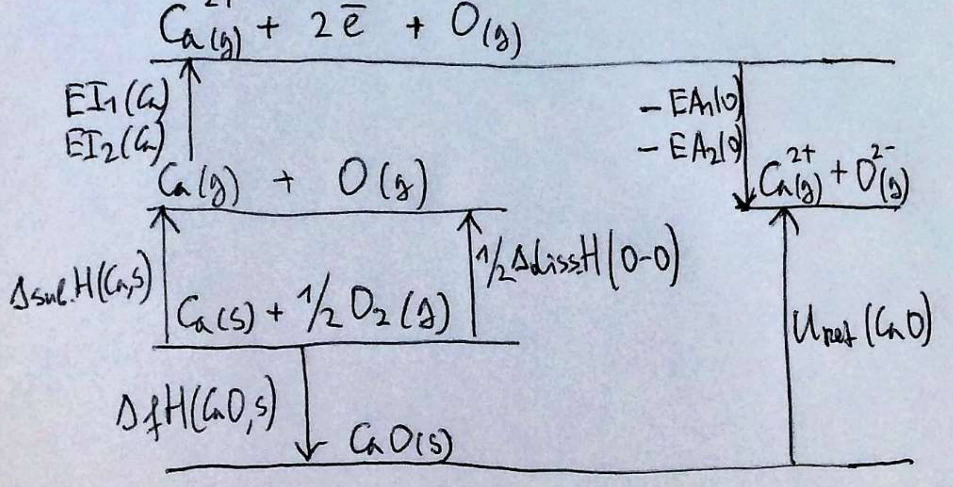
Eq. Born-Landé:

$$U_{ret\ CaO} = N\frac{AZ_1Z_2e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_0}\left(1-\frac{1}{n}\right) = \frac{6{,}022\cdot 10^{23} \times 1{,}74756 \times 2 \times 2 \times (1{,}602\cdot 10^{-19})^2}{4 \times 3{,}1416 \times 8{,}854 \cdot 10^{-12} \times 2{,}53 \cdot 10^{-10}}\left(1-\frac{1}{8}\right) =$$

em j/mol

$$= 3{,}358 \cdot 10^6\ j/mol = 3358\ kj/mol$$

Ciclo de Born-Haber (CaO)



$$\Delta_f H(CaO,s) = \Delta_{sub.}H(Ca,s) + \tfrac{1}{2}\Delta_{diss}H(O\text{-}O) + EI_1(Ca) + EI_2(Ca) - EA_1(O) - EA_2(O) - U_{ret}(CaO)$$

ou

$$\Delta_{sub.}H(Ca,s) = \Delta_f H(CaO,s) - \tfrac{1}{2}\Delta_{diss}H(O\text{-}O) - EI_1(Ca) - EI_2(Ca) + EA_1(O) + EA_2(O) + U_{ret}(CaO)$$

$$\Delta_{sub.}H(Ca,s) = -350 - \tfrac{1}{2}\times 494 - 590 - 1150 + 141 + (-744) + 3358 = \underline{418\ kj/mol}$$

⑥ Pontos de Ebulição (P.E.)

São quatro compostos moleculares

P.E. aumenta $\longrightarrow$ $CH_4 < CH_3Cl < CH_2Cl_2 < CH_3OH$

Destes 4 compostos, só o CH_3OH apresenta as ligações de hidrogénio (forças intermoleculares mais fortes), para além das forças de Van der Waals (Keesom, Debye e London), e terá o P.E. mais elevado.

Dos 4 compostos, só o CH_4 é apolar e apresenta uma baixa polarizabilidade (α) e as forças de London fracas como as únicas forças intermoleculares.

O CH_3Cl e o CH_2Cl_2 são compostos polares e apresentam várias forças de Van der Waals. O CH_2Cl_2 tem uma polarizabilidade maior e as forças de London mais fortes, resultando em um P.E. maior em comparação com CH_3Cl.

(7)

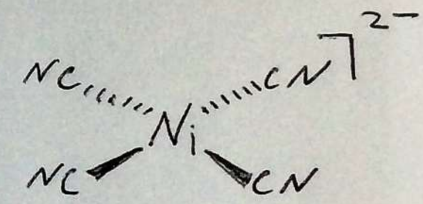
(7a) $[Ni(CN)_4]^{2-}$; elemento central : Ni(II) ;

ligandos : CN^- (4x)

(7b) Ni^{2+} ; [Ar] $3d^8$; núm. de coordenação , NC = 4

(7c)

Geometria quadrangular plana →



$[Ni(CN)_4]^{2-}$

diamagnético ($\mu = 0$),

$8\bar{e}$, todos emparelhados, → desdobramento dos níveis de energia das orbitais d

complexo de baixo spin

(CN^- - ligando de campo forte)