

1 a)  $\lambda = \frac{h}{p}$  Hipótese de Broglie

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ Kg}$$

$$v_1 = 2,488 \times 10^6 \text{ ms}^{-1}$$

$$v_2 = 1,699 \times 10^6 \text{ ms}^{-1}$$

$$p = m v$$

$$\lambda_1 = \frac{6,626 \times 10^{-34}}{9,109 \times 10^{-31} \times 2,488 \times 10^6}$$

$$\lambda_1 = 2,924 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\lambda_2 = \frac{6,626 \times 10^{-34}}{9,109 \times 10^{-31} \times 1,699 \times 10^6}$$

$$\lambda_2 = 4,281 \times 10^{-10} \text{ m}$$

b)  $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$  Princ. incerteza Heisenberg

$$\Delta v_2 = 0,02 \times 1,699 \times 10^6 = 3,398 \times 10^4 \text{ ms}^{-1}$$

$$\Delta p = m \cdot \Delta v_2 = 9,109 \times 10^{-31} \times 3,398 \times 10^4 = 3,095 \times 10^{-26} \text{ Kg ms}^{-1}$$

$$\Delta x \geq \frac{h}{4\pi \cdot \Delta p} = \frac{6,626 \times 10^{-34}}{4\pi \cdot 3,095 \times 10^{-26}} = 1,704 \times 10^{-9} \text{ m}$$

c)  $E_{\text{rad. inci}} = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = 6,626 \times 10^{-34} \times \frac{2,998 \times 10^8}{5,846 \times 10^{-8}} = 3,392 \times 10^{-18} \text{ J}$

$$E_{\text{rad. inci}} = E_0 + E_{\text{cinética}} \quad (E_{\text{cinética do 2º electrão a sair})$$

$$E_{\text{cinética}} = \frac{9,109 \times 10^{-31} \times (1,699 \times 10^6)^2}{2} = 1,314 \times 10^{-18} \text{ J}$$

1 c) cont.

$$E_0 = E_{\text{rad. incid}} - E_{\text{lin}} = 3,398 \times 10^{-18} - 1,314 \times 10^{-18}$$

$$E_0 = 2,084 \times 10^{-18} \text{ J} \quad \left( \text{Energia necessária para arrancar um electrão a um átomo neutro de Cl} \right)$$

EI é definida para uma mole de átomos de Cl

Logo:

$$EI = 2,084 \times 10^{-18} \times 6,022 \times 10^{23} = \underline{1255 \text{ kJ/mol}}$$

---

$$\begin{array}{l} 2] \quad \text{Li } (1s^2)(2s^1) \quad EI \propto \left( \frac{Z_{\text{ef}}}{n} \right)^2 \\ \quad \text{Be } (1s^2)(2s^2) \\ \quad \text{B } (1s^2)(2s^2 2p^1) \quad Z_{\text{ef}} = Z - S \end{array}$$

$$S(\text{Li } 2s^1) = 2 \times 0,85 = 1,7$$

$$S(\text{Be } 2s^2) = 1 \times 0,35 + 2 \times 0,85 = 2,05$$

$$Z_{\text{ef}}(\text{Li}) = 3 - 1,7 = 1,3$$

$$Z_{\text{ef}}(\text{Be}) = 4 - 2,05 = 1,95$$

Como  $n$  é igual, EI é maior para Be do que Li

O B embora pelas regras de Slater devesse ter maior  $Z_{\text{ef}}$  que o Be, na realidade apresenta menor EI pois o electrão a sair é de uma orbital  $p$ , menos penetrante que a  $s$ .

2 cont.] b) A 2ª EI do Be deverá ser 1757 kJ/mol pois é o valor superior à 1ª EI.



$S(Be, 2s^1) = 2 \times 0,85 = 1,7$

$Z_{ef} = 4 - 1,7 = 2,3$  Este valor é superior ao  $Z_{ef}$  para o 1º electrad a sair calculado na alinea anterior ( $Z_{ef} = 1,95$ ) logo a 2ª EI deve ser superior à 1ª EI do Be.

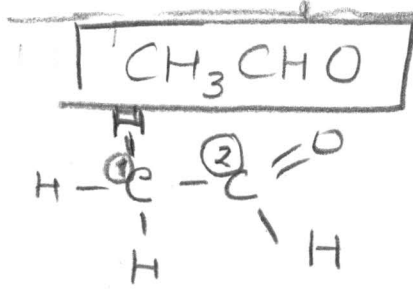
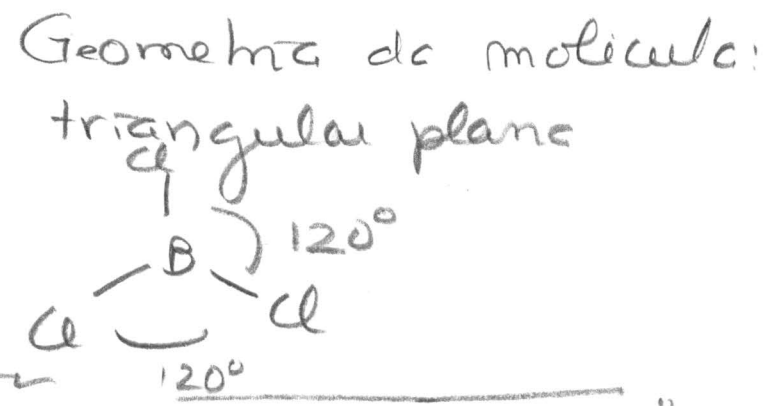
3] a)  $BCl_3$  TRPECV

$B = 3 e^-$   
 $3 Cl = 3 \times 1 e^-$   


---

 $6 e^- \quad \begin{matrix} \boxed{2} \\ 3 \text{ pares} \end{matrix}$

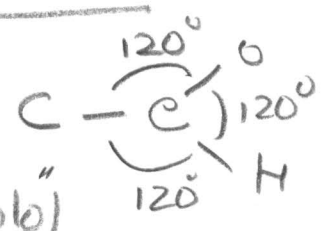
$AX_3 \rightarrow$  Distribuição dos pares é = triangular plane



$2 C = 4 e^-$   
 $1 C = 1 e^-$   
 $O = 2 e^-$  (par duplo)  
 $H = 1 e^-$   


---

 $8 e^- \quad \begin{matrix} \boxed{2} \\ 4 \text{ pares} \end{matrix}$



$1 C = 4 e^-$   
 $3 H = 3 e^-$   
 $2 C = 1 e^-$   


---

 $8 e^- \quad \begin{matrix} \boxed{2} \\ 4 \text{ pares} \end{matrix}$

$AX_4 \rightarrow$  Distr. pares é tetraédrica  
 $\rightarrow$  Geom. em torno  $1^o C$  tetraédrica

$\rightarrow$  Distr. pares é triangular plane  
 $\rightarrow$  Geometria em torno  $2^o C$

NO<sub>2</sub><sup>-</sup> T.R.P.E.C.V

$N = 5e^-$

$2O = 2 \times 2e^- = 4e^-$  (2 pares duplos)

carga =  $\frac{4e^-}{10e^-} \frac{1}{2}$

5 pares (2 pares "duplos" + 1 simples = 3 pares em que um dos pares é não compartilhado: AX<sub>2</sub>E

Distribuição dos pares de e<sup>-</sup> → triangular plana

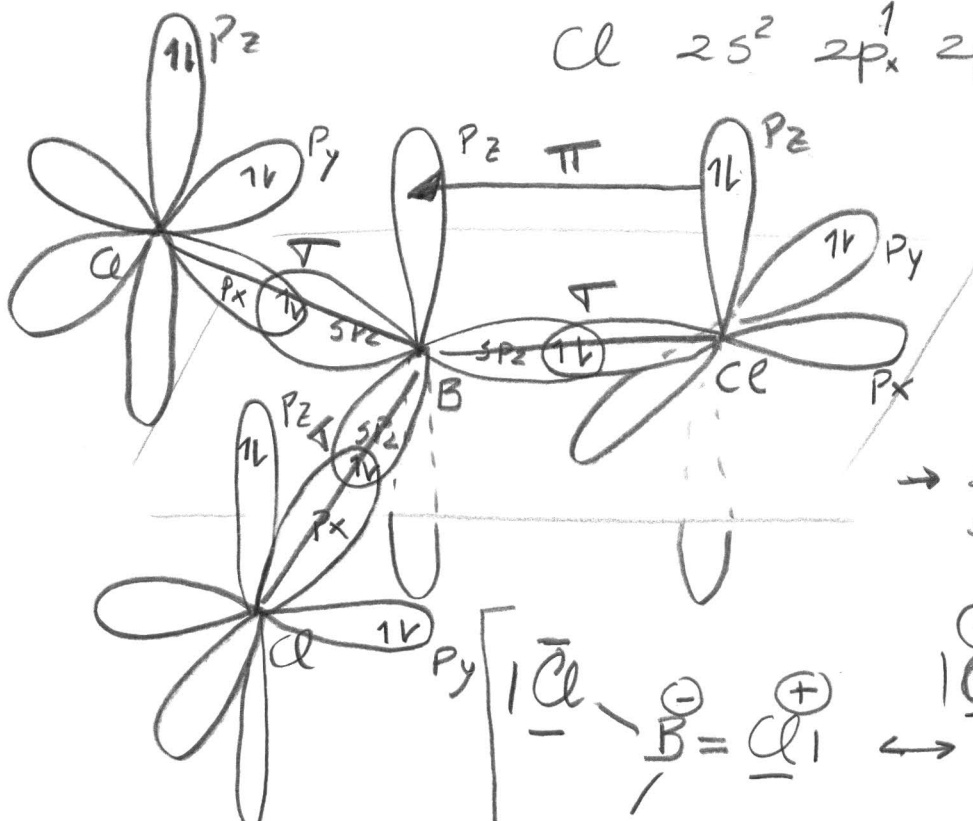
Geometria de molécula → Angular, em que o ângulo O-N-O deve ser inferior a 120°, devido à presença de um par não compartilhado.

3  
5) T.E.V.

BCl<sub>3</sub>

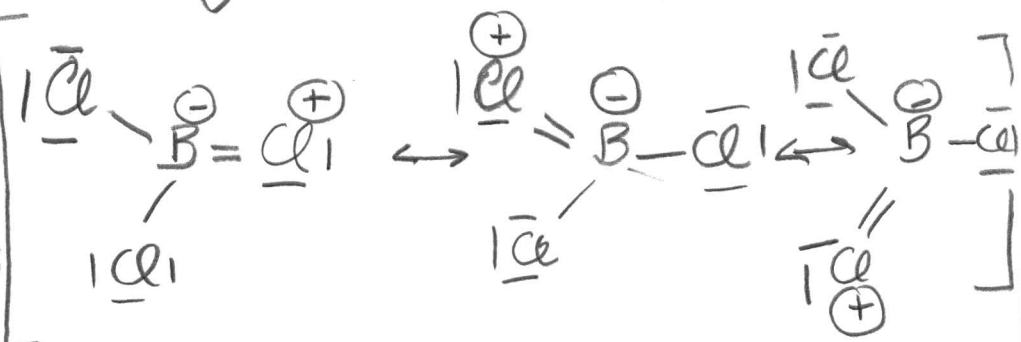
Pela TRPECV vimos que a distribuição espacial dos pares de e<sup>-</sup> é triangular plana, logo o átomo central deverá hibridar em sp<sub>2</sub>.

B 2s<sup>2</sup> 2p<sup>1</sup> 2p<sup>0</sup>      B<sub>hib</sub> (sp<sub>2</sub>)<sup>1</sup> (sp<sub>2</sub>)<sup>1</sup> (sp<sub>2</sub>)<sup>1</sup> p<sub>z</sub><sup>0</sup>  
 Cl 2s<sup>2</sup> 2p<sub>x</sub><sup>1</sup> 2p<sub>y</sub><sup>2</sup> 2p<sub>z</sub><sup>2</sup>

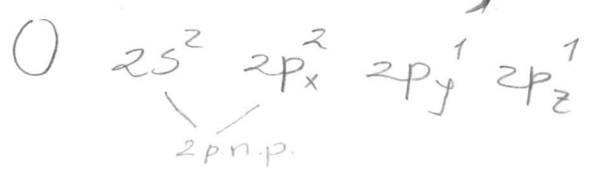
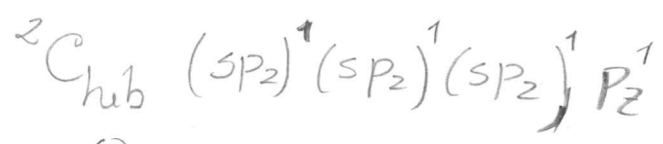
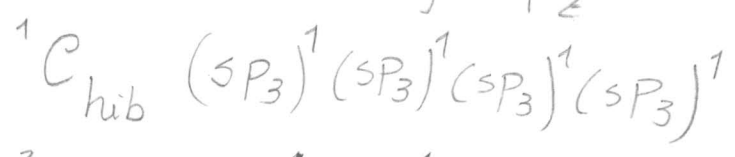
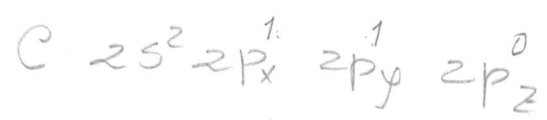
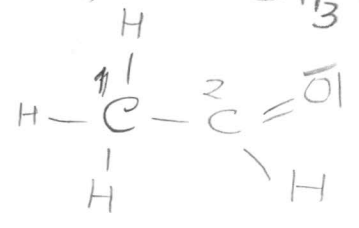


→ 3 pnp nos 2 Cl e 1 B simples e 2 p.n.p no Cl e a ligação dativa para B

3 formas de ressonância  
 lig. B-Cl ⇒ 1σ + 1/3 π



3-b) <sup>1</sup>C H<sub>3</sub> CHO TEV



Justificação:

<sup>1</sup>C pela TR.P.E.C.V  
 tinha distribuição  
 espacial dos pares e  
 tetraédrica ⇒  
 hibridação sp<sub>3</sub>

<sup>2</sup>C pela TR.P.E.C.V  
 apresentava distribuição  
 espacial dos pares e  
 triangular plana  
 ⇒ hibridação sp<sub>2</sub>

D  
 U  
 P  
 L  
 A

Ligação <sup>1</sup>C (sp<sub>3</sub>)<sup>1</sup> - H (1s)<sup>1</sup> tipo σ

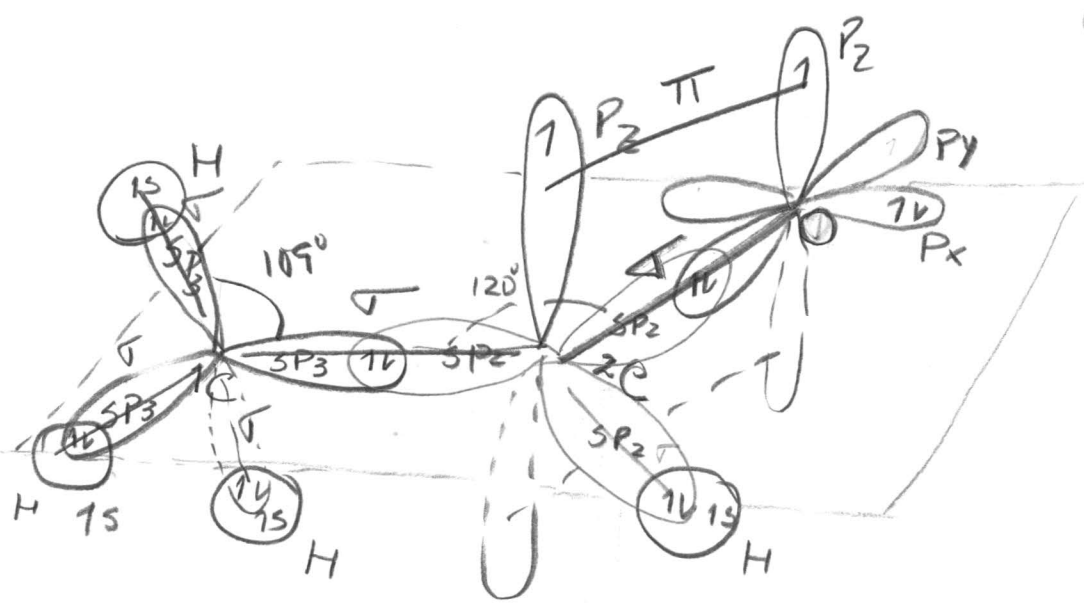
Ligação <sup>1</sup>C (sp<sub>3</sub>)<sup>1</sup> - <sup>2</sup>C (sp<sub>2</sub>)<sup>1</sup> tipo σ

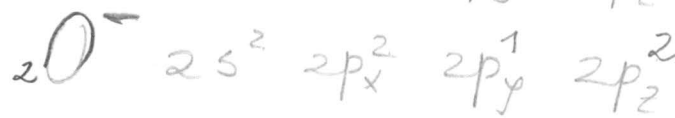
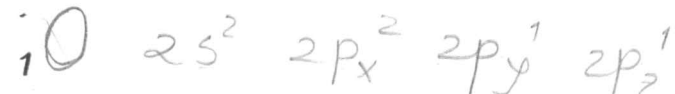
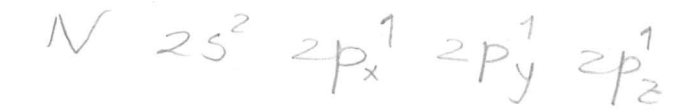
Ligação <sup>2</sup>C (sp<sub>2</sub>)<sup>1</sup> - O (p<sub>y</sub>)<sup>1</sup> tipo σ

<sup>2</sup>C (p<sub>z</sub>)<sup>1</sup> - O (p<sub>z</sub>)<sup>1</sup> - tipo π

Ligação <sup>2</sup>C (sp<sub>2</sub>)<sup>1</sup> - H (1s)<sup>1</sup> - tipo σ

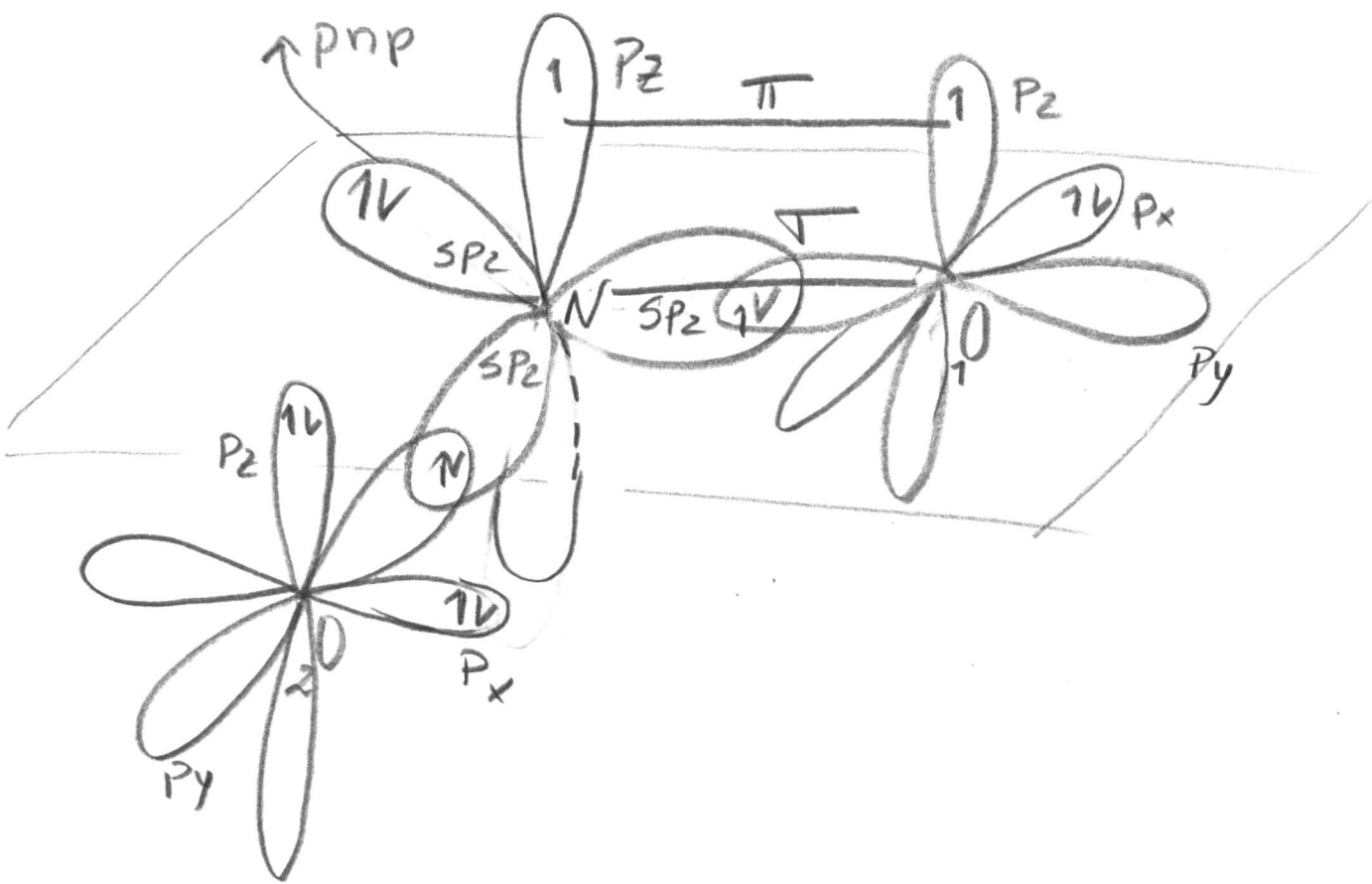
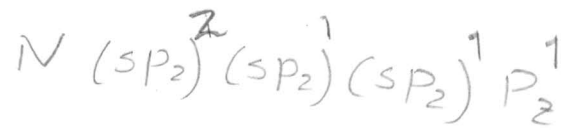
O oxigênio tem  
 2 pares n.p.



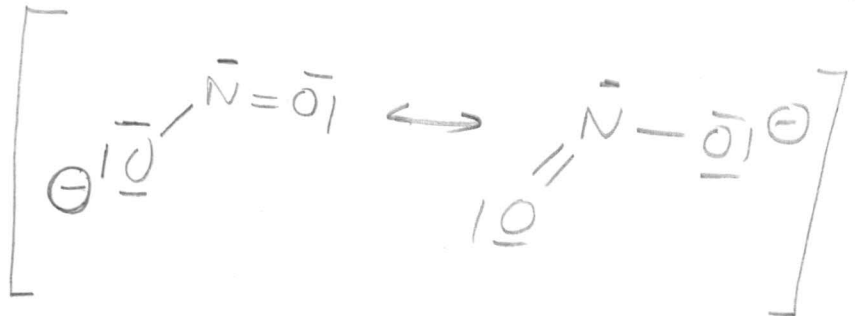


O oxigênio é o átomo + electrones

N pela T.R.P.E.C.U tem distribuição dos pares e triangular plana, logo deve hibridar em  $sp_2$



Há 2 formas de ressonância:



lig N=O  $\uparrow + 1/2 \pi$

O N tem 1 pnp  
 O O tem 2 pnp qdo faz duplc ligação  
 pois o N e tem 3pnp quando fazc ligação simples e tem a carga negativa

4

→  $\text{H}_2$  →  $\text{O}$



s



$p_x$



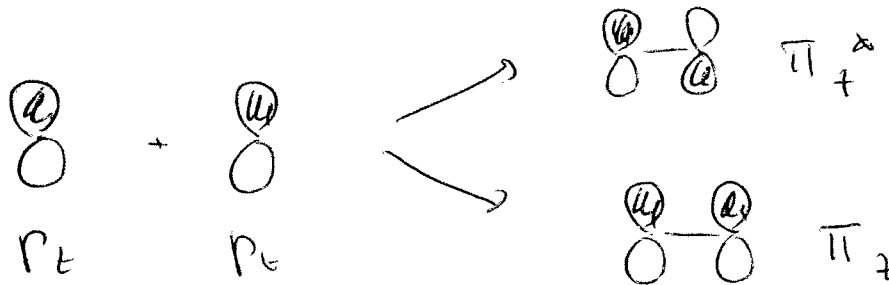
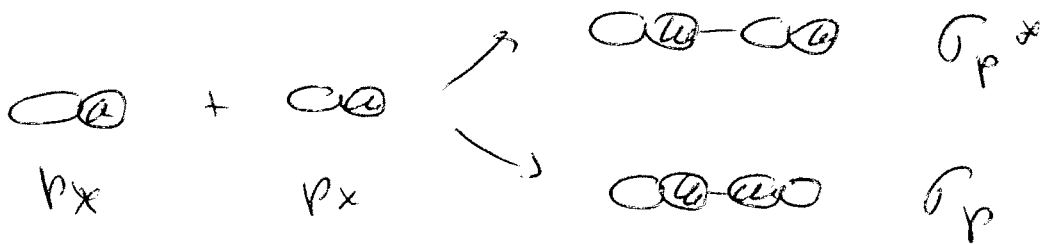
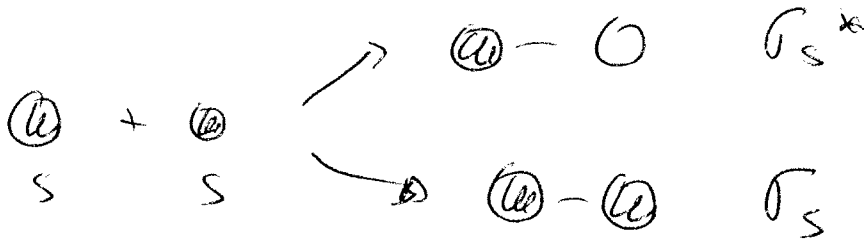
$p_y$

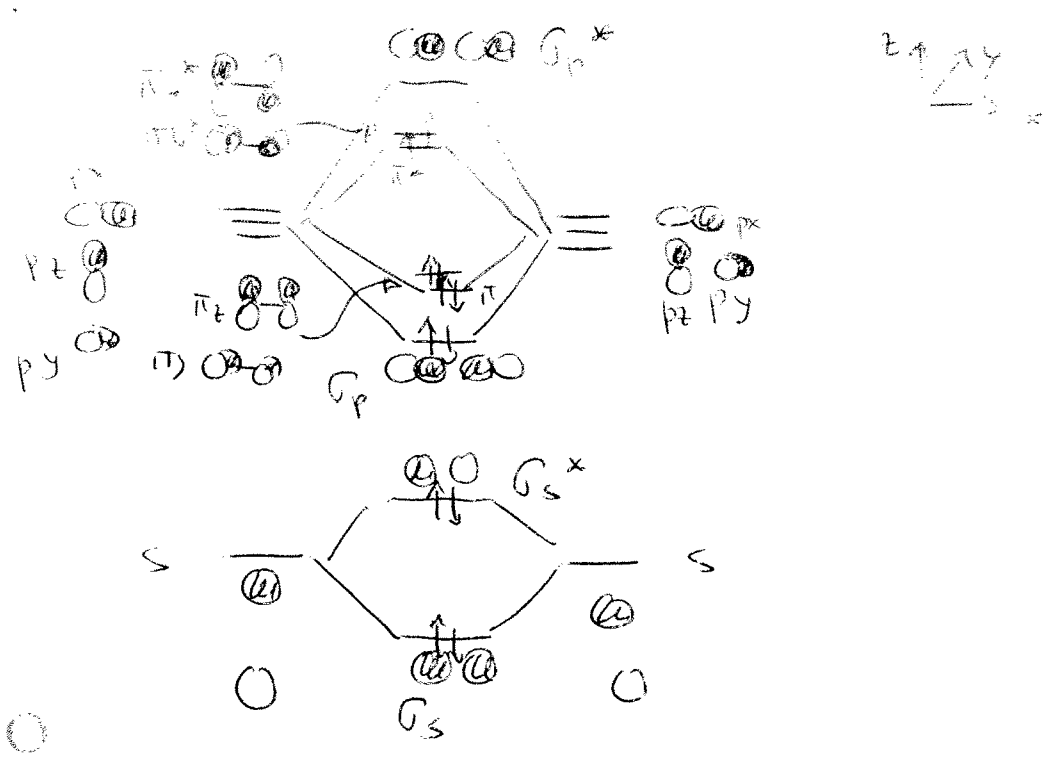


$p_z$

$Z = \text{Frequ} \rightarrow 0 \quad (=s)$

Comb. w/ gr. p. s. r. d.:





$E(\sigma_s, \sigma_s^*)$  é inferior às outras porque estas resultam das orbitais s e  $E(s) < E(p)$ .

$E(\sigma_p) < E(\pi)$  porque a coalescência é de tipo (menor, maior). Passa-se o mesmo c/ as orbitais antibonding, mas ao contrário.

$$E(\sigma_p^*) > E(\pi^*)$$

$\pi_z$  e  $\pi_y$  (e  $\pi_z^*$  e  $\pi_y^*$ ) são degenerados porque resultam de orbitais atômicas degeneradas ( $p_y$  e  $p_z$ ) e a coalescência é igual.



$$b) \quad O_2 = \frac{8-4}{2} = 2 \quad (\text{equivalente a um lig. duplo})$$

$$r(O_2) = 2 \times 0,59 = 1,18 \text{ \AA}$$

$1,12 < 1,18$  o que significa que o ligamento em  $O_2^+$  é mais forte que em  $O_2$ . Isto corresponde a retirar um electrão de uma orbital antiligante de  $O_2$  ( $\pi^*$ ).



$$5] C = 4e^-$$

$AX_2$

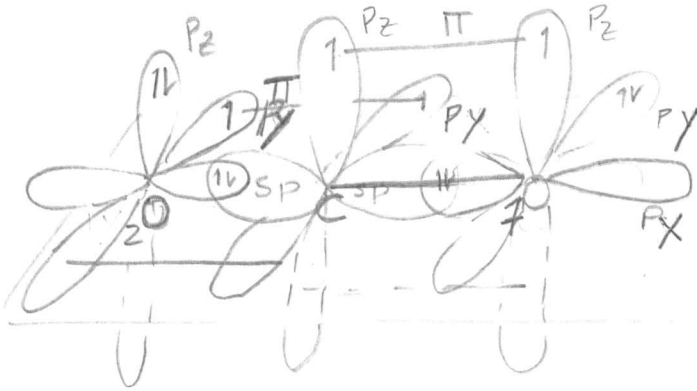
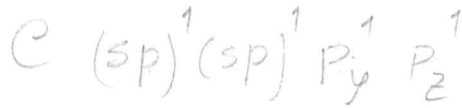
O-C-O linear

$$a) 20 = \frac{4e^-}{8e^-} (2 \text{ duplos})$$

$\frac{L^2}{4 \text{ pares}} \Rightarrow$

hibridação do C é sp.

$\Leftrightarrow 2$  pares duplos



$$1 \begin{matrix} 0 & 2s^2 & 2p_x^1 & 2p_y^2 & 2p_z^1 \\ 0 & 2s^2 & 2p_x^1 & 2p_y^1 & 2p_z^2 \end{matrix}$$

2 pares em  $\bar{n}$  paulilhados em cada O, num O estão na 2s e na 2p<sub>y</sub> e no outro O estão na 2s e na 2p<sub>z</sub> neste desenho

$$|\bar{O} = C = \bar{O}|$$

Ligação C=O dupla ( $\sigma + \pi$ )

$$b) \% CI = \frac{\mu_{exp}}{\mu_{teórico}} \times 100$$

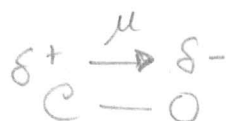
$$\mu_{teórico} = q \times d = 1,602 \times 10^{-19} \times (0,67 + 0,59) \times 10^{-10}$$

$$C-O = 2,018 \times 10^{-29} \text{ C.m}$$

$$\% CI = 16 |3,44 - 2,55| + 3,5 |3,44 - 2,55|^2 =$$

$$= 14,24 + 2,77 = 17,0 \%$$

$$\mu_{exp} = \frac{17,0}{100} \times 2,018 \times 10^{-29} = 3,43 \times 10^{-30} \text{ C.m} = 1,03 D$$

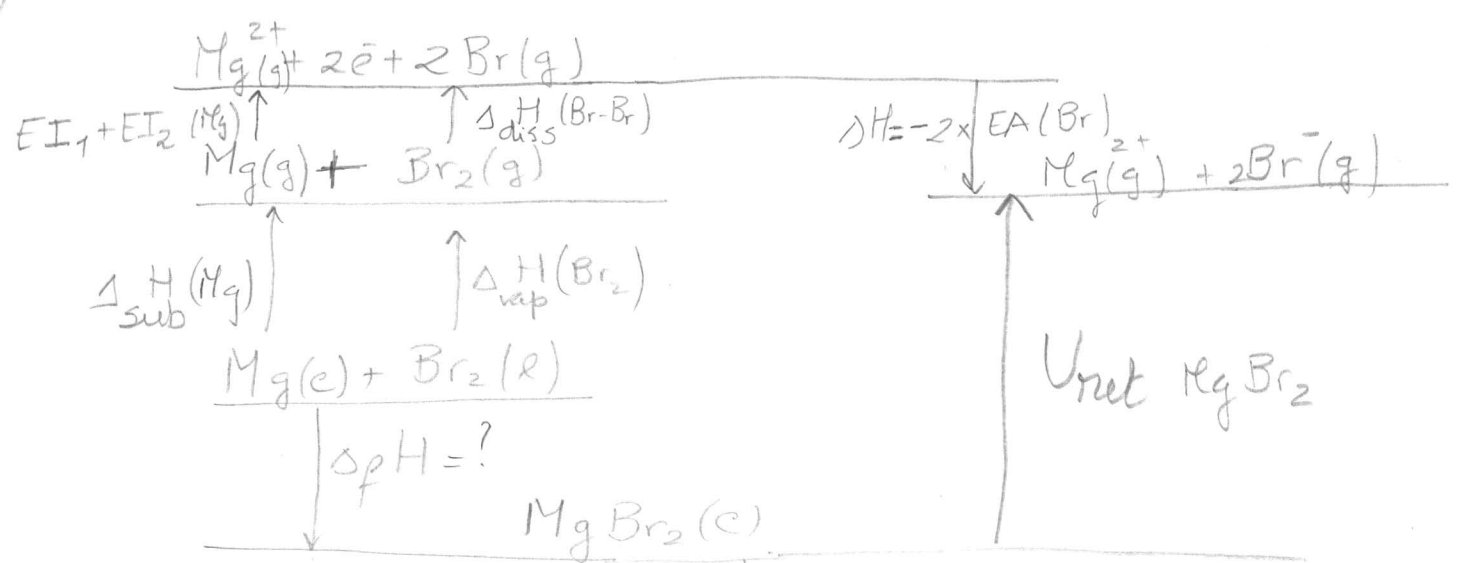


5 e)  $\mu_{CO_2} = 0$  Molécula linear, os 2 momentos dipolares das ligações cancelam-se



5 d)  $CO_2$  e  $CS_2$  são substâncias moleculares que apresentam forças de London, as quais são + intensas no  $CS_2$  porque a polarizabilidade de nuvem eletrônica é maior nesta última molécula dado que tem um maior nº de elétrons

6)



$$\Delta H_f = \Delta H_{sub} + \Delta H_{vap} + EI_1 + EI_2 + \Delta H_{diss} + (-2EA) - U_{ret}$$

$$U_{ret} = 6,022 \times 10^{23} \times \frac{2,519 \times 2 \times 1 \times (1,602 \times 10^{-19})^2}{(4\pi \times 8,854 \times 10^{-12}) \left( \frac{188+65}{253} \right) \times 10^{-12} \left( 1 - \frac{1}{85} \right)} = 2439,622 \text{ J/mol} = 2439,6 \text{ KJ/mol}$$

$$\left. \begin{array}{l} Br^- \quad n = 10 \\ Mg^{2+} \quad n = 7 \end{array} \right\} \frac{10+7}{2} = 8,5$$

$$\Delta H_f = 143,5 + 30,91 + 762 + 1447 + 192,8 - 2 \times 322 - 2439,6 = -513,7 \text{ KJ/mol}$$

$$U_{ret} = 2439,622 \text{ J/mol} = 2439,6 \text{ KJ/mol}$$

7] a)  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  e  $\text{HgS}$

são sólidos iônicos, a  $T_{\text{fusão}}$  depende da Energia Reticular  $U_{\text{ret}}$ .  $U_{\text{ret}}$  é tanto maior qto maior for o produto das cargas e menor for a distância entre iões.

$\text{HgS}$  tem maior produto de cargas ( $2 \times 2$ ), segue-se  $\text{HgCl}_2$  ( $2 \times 1$ ) e o menor  $\text{NaCl}$  ( $1 \times 1$ )

\* Logo a  $T_f \text{NaCl} < T_f \text{HgCl}_2 < T_f \text{HgS}$ .

A distância entre os iões não altera a ordem definida pelo produto das cargas.

\* Nota - Esta é a ordem possível de prever de acordo com as regras dadas. Na realidade  $T_f \text{NaCl} > T_f \text{HgCl}_2$  devido ao maior grau de covalência da ligação  $\text{Hg-Cl}$ .

b)  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}$  Metais

$T_f \text{Zn} < T_f \text{Fe} < T_f \text{Cr}$

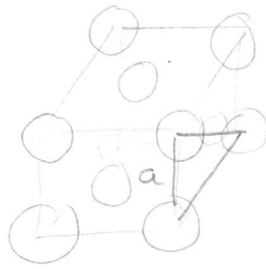
Nos metais a  $T_f$  depende da energia de coesão, e depende do grau de preenchimento da banda d. O Crômio tem o maior grau de preenchimento dos níveis ligantes da banda, por isso terá o maior ponto de fusão.

Segue-se o  $\text{Fe}$  que já tem ~~eletrões~~ mais na zona antiligante da banda de valência e final o  $\text{Zn}$  que é o que tem um maior nº de eletrões nos níveis antiligantes, diminuindo assim a sua Energia de coesão.

8 - CFC

$$d = 8,63$$

Liga intersticial  
C vai p/ os interstícios  
de CFC.



$$n_{\text{átomos/célula}} = \frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4 \text{ átomos Fe}$$

$$d = \frac{m}{V} = \frac{m_{\text{Fe}} + m_{\text{C}}}{V} = \frac{4 \frac{M_{\text{Fe}}}{N_A} + n_{\text{C}} \times \frac{M_{\text{C}}}{N_A}}{V} = 8,63$$

$n_{\text{C}}$  - nº átomos C

$$(4 r_{\text{Fe}})^2 = 2a^2$$

$$a^2 = \frac{(4 r_{\text{Fe}})^2}{2} = \frac{(4 \times 1,26 \times 10^{-10})^2}{2}$$

$$a = \frac{4 \times 1,26 \times 10^{-10}}{\sqrt{2}} = 3,56 \times 10^{-10} \text{ m} = 3,56 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$V = a^3 = 4,52 \times 10^{-29} \text{ m}^3 = 4,52 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$d = \frac{4 \times \frac{55,845}{6,022 \times 10^{23}} + n_{\text{C}} \cdot \frac{12,011}{6,022 \times 10^{23}}}{4,52 \times 10^{-23}} = 8,63 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

$$8,63 = 8,21 + n_{\text{C}} \times 0,441$$

$$n_{\text{C}} = \frac{8,63 - 8,21}{0,441} = \underline{0,95} \text{ de átomos de C}$$

4 átomos de Fe

Composição:  $\frac{0,95}{4,95} \times 100 = \underline{19\% \text{ C}}$

(% molar)

$$\frac{4}{4,95} \times 100 = \underline{81\% \text{ Fe}}$$

8] Ou, equivalentemente:

$$d_{\text{aco}} = 8,63 \text{ (g/cm}^3\text{)} \text{ (dado)} \quad \sqrt{\text{célula unit}} = 4,52 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \text{ (calculado antes)}$$

$$m_{\text{aco}} = \sqrt{\text{célula unit}} \times d = 4,52 \times 10^{-23} \times 8,63 = 3,90 \times 10^{-22} \text{ g}$$

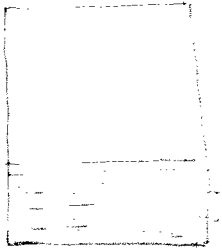
$$m_{\text{aco}} = m_{\text{ferro}} + m_{\text{C}} = 4 \times \frac{55,845}{6,023 \times 10^{23}} + m_{\text{C}}$$

$$m_{\text{C}} = 3,90 \times 10^{-22} - 3,70 \times 10^{-22} = 0,20 \times 10^{-22} \text{ g}$$

$$\% \text{ Fe} = \frac{3,70 \times 10^{-22}}{3,90 \times 10^{-22}} = 95\%$$

$$\% \text{ C} = \frac{0,20 \times 10^{-22}}{3,90 \times 10^{-22}} = 5\%$$

Exercício 2



Um condutor tem a banda de valência incompletamente preenchida ou sobreposição de valência e a banda de condução.

Num condutor há promoção de electrões dentro da banda.

ex: Cu