

1º exame (01.02.2021)

① Dados: He ($\lambda = 5,846 \cdot 10^{-8} \text{ m}$) $\left\{ \begin{array}{l} c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1} \\ m_e = 9,110 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \\ h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \\ N = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \end{array} \right.$

$v_e = 2,488 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1}$

①a Hipótese de De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{mv} ; \lambda = \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{9,110 \cdot 10^{-31} \times 2,488 \cdot 10^6} = 2,923 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

①b

$$E_{\text{rad. (He)}} = E_0 + E_{\text{cin. (e)}} ; E_0 = E_{\text{rad. (He)}} - E_{\text{cin. (e)}}$$

$$E_{\text{rad. (He)}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} ; E_{\text{rad. (He)}} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \times 2,998 \cdot 10^8}{5,846 \cdot 10^{-8}} = 3,398 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

$$E_{\text{cin. (e)}} = \frac{1}{2} mv^2 ; E_{\text{cin. (e)}} = \frac{9,110 \cdot 10^{-31} \times (2,488 \cdot 10^6)^2}{2} = 2,820 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

$$E_0 = 3,398 \cdot 10^{-18} - 2,820 \cdot 10^{-18} = 0,578 \cdot 10^{-18} \text{ J (para 1 e}^-)$$

$$0,578 \cdot 10^{-18} \text{ J} - 1 \text{ e}^-$$

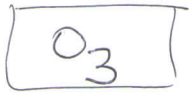
$$\times j \quad - 6,022 \cdot 10^{23} \text{ e}^- \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$x = 0,578 \cdot 10^{-18} \times 6,022 \cdot 10^{23} = 3,481 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1} =$$

$$= 348,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(EA)

Problema 2



TRPECV

$$O_c - 6e^-$$

$$2OP - 4e^-$$

$$\frac{10}{2} = 5 \text{ pe}$$

$$\left. \begin{array}{l} 2 \text{ pares de elec} \\ 1 \text{ par simple} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 2 \text{ PP} \\ 1 \text{ PNP} \end{array}$$

geometria axial trigonal de $sp^2 = TP$

$1 \text{ PNP} - AX_2E$

geometria molecular angular $\angle O_1$

TEV

$$O - 1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$$

$$\text{conf. elec. lib} - 1s^2 (sp^2)^2 (sp^2)^1 (2p_z)^1$$

$$O_{\text{central}}^+ \text{ lib} - 1s^2 (sp^2)^2 (sp^2)^1 (2p_z)^1$$

$$O_{\text{perif}}^- - 1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^2 2p_z^2 \Rightarrow O_1$$

$$O_{\text{perif}} - 1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^2 2p_z^1 \Rightarrow O_2$$

ligação $O_c^+ - O_2$

$$\begin{array}{l} (sp^2)_{O_c^+}^1 \text{---} \text{I} \text{---} (2p_x)_{O_2}^1 \\ (2p_z)_{O_c^+}^1 \text{---} \text{II} \text{---} (2p_z)_{O_2}^1 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{ligação} \\ \text{dupla} \end{array}$$

ligação $O_c^+ - O_1$

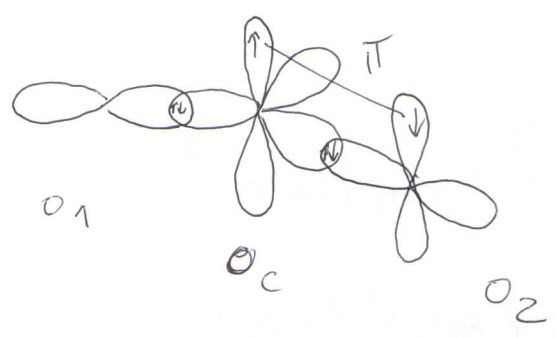
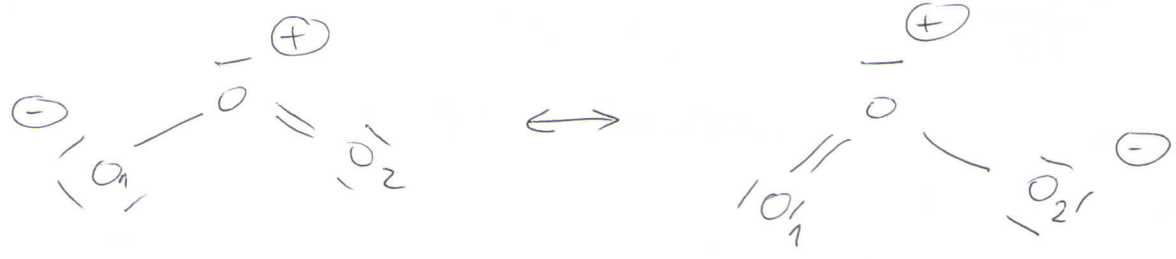
$$(sp^2)_{O_c^+}^1 \text{---} \text{I} \text{---} (2p_x)_{O_1}^1$$

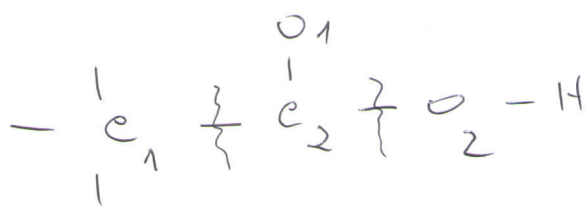
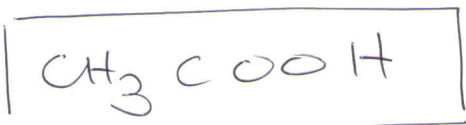
O₁ tem 3 pnp (2s², 2p_y², 2p_z²)

O₂ tem 2 pnp (2s², 2p_y²)

O_c tem 1 pnp (sp₂)²

Formas de ressonância:





TRPECV

embreun em C1

$e_1 - 4e^-$

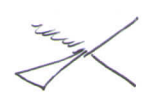
$3\text{H} - 3e^-$

$e_2 - 1e^-$

$\frac{8e^-}{2} : 2 = 4 \text{ p.e.}^-$

$\rightarrow 4 \text{ pp, pares simples}$

geometria espacial dos pares de e- - tetraédrica



AX_4

geometria em e_1 - tetraédrica

embreun em C2

$e_2 - 4e^-$

$\text{C}_1 - 1e^-$

$\text{O}_1 - 2e^-$

$\text{O}_2 - 1e^-$

$\frac{8e^-}{2} : 2 = 4 \text{ p.e.}$

$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ par duplo} \\ 2 \text{ pares simples} \end{array} \right\} \text{p. part.}$

geometria espacial dos - TP $e^- - 5$

AX_3

geometria em e_2 - TP



Embagem em O_2

$$O_2 - 6e^-$$

$$C_2 - 4e^-$$

$$4H - 4e^-$$

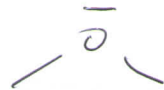
$$\frac{8e^-}{2} = 4p.e^-$$

2 pares orbitales
0 pares \bar{n} orbitales

dist. específica das e^- - tetraédrica

$$AX_4E_2$$

gemina em O_2 - angular



TEV:

conf. electr. $C_1 - (sp_3)^1 (sp_3)^1 (sp_3)^1 (sp_3)^1$
hib

conf. ele. $C_2 - (sp_2)^1 (sp_2)^1 (sp_2)^1 2p_z^1$
hib

conf. ele. $O_2 - (sp_3)^2 (sp_3)^2 (sp_3)^1 (sp_3)^1$
hib

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

lig $e_1 - H$

3 lig equiv

$$(sp_3)^1_{C_1} \text{---} \sigma \text{---} 1s^1 H$$

lig $e_1 - C_2$

$$(sp_3)^1_{C_1} \text{---} \sigma \text{---} (sp_2)^1_{C_2}$$

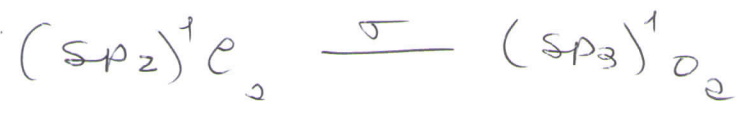
lig. $e_2 - O_1$

$$(sp_2)^1_{C_2} \text{---} \sigma \text{---} (2p_y)^1_{O_1}$$

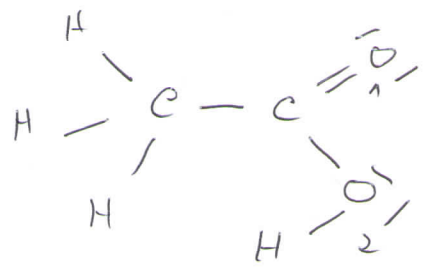
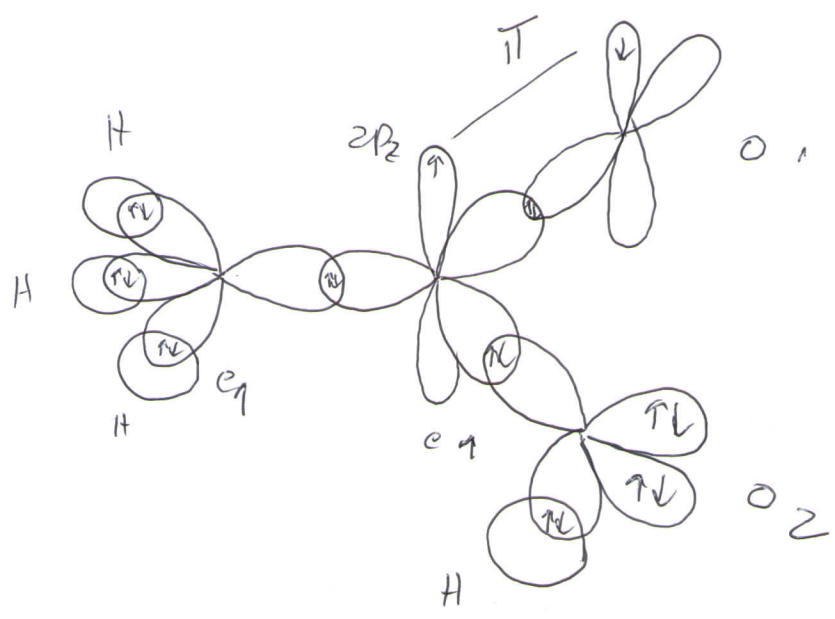
$$(2p_z)^1_{C_2} \text{---} \pi \text{---} (2p_z)^1_{O_1}$$

} liges cap
duplo

lig. $e_2 - O_2$



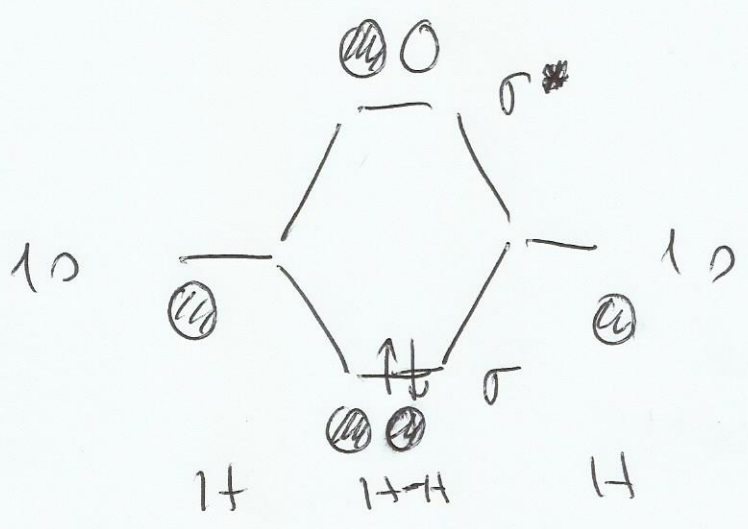
lig. $O_2 - H$



- $O_1 - 2 p \uparrow p \quad (2s^2, 2p \uparrow \uparrow^2)$
- $O_2 - 2 p \uparrow p \quad (sp_3^2, sp_3^2)$

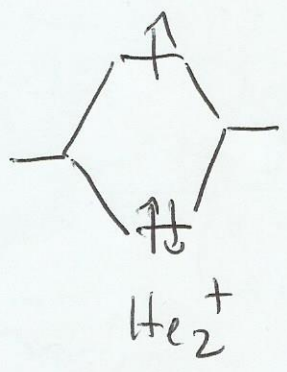
3)

a)

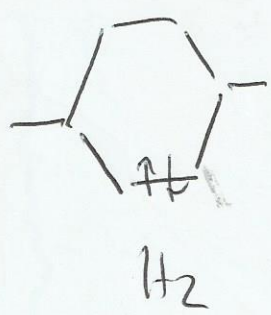


$E(\sigma) < E(\sigma^*)$ pq a energia das ON ligantes é inferior à dos correspondentes antiligantes.

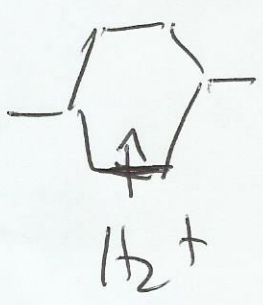
b)



$$OL = \frac{2-1}{2} = 1/2$$



$$OL = \frac{2-0}{2} = 1$$

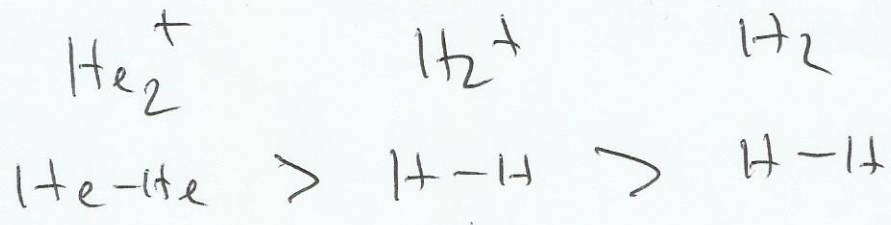


$$OL = \frac{1-0}{2} = 1/2$$

OL = ordem de ligação

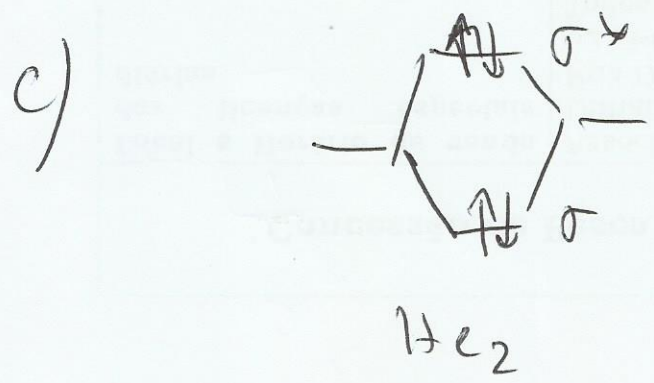
O comprimento da ligação varia na razão inversa de OL .

Componentes de ligação:

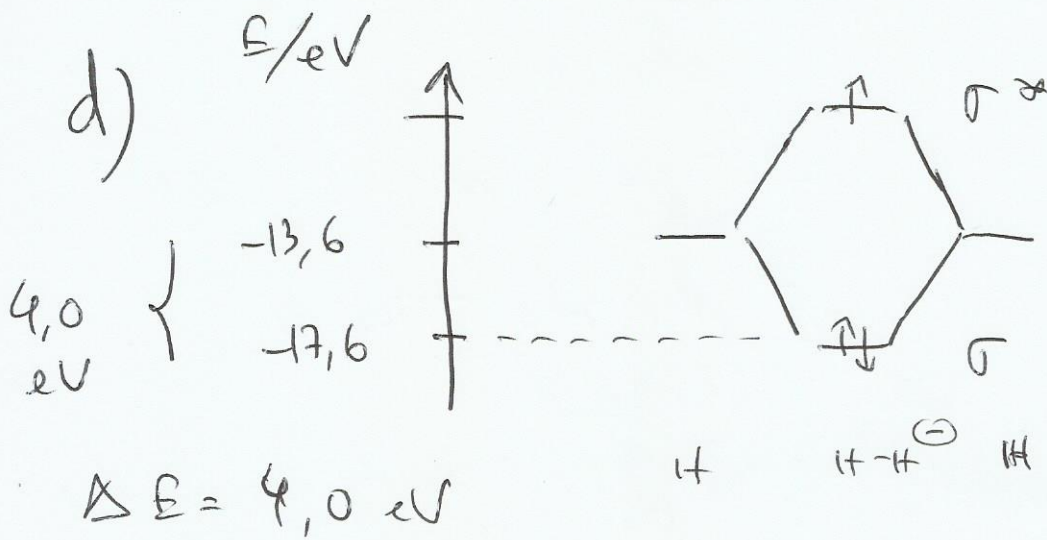


porque o H_2 tem maior ordem de ligação.

Entre o H_2^+ e o He_2^+ a ordem de ligação é a mesma. Mas o He_2^+ tem um electrão na o_{1u} antiligante, que desestabiliza mais a molécula do que o electrão que está a mais na orbital ligante (em relação ao H_2^+).



$OL = 0 \rightarrow$
 \rightarrow Molécula instável!



↳ A estabilização da $OH \sigma$, em relação às $OA 1s_H$ é de $4,0 eV$. Estimando que a destabilização correspondente de σ^* é igual, então a energia deste orbital, será:

$$E(\sigma^*) = 4 - 13,6 = -9,6 eV$$

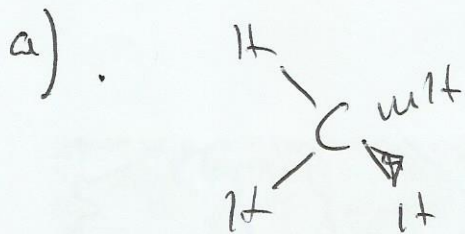
Donde a $EI(H_2^-) = 9,6 eV$,

porque o eletrão avançado sai da de σ^* .

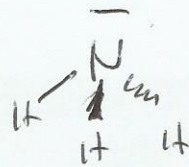
Estamos a assumir que a destabilização de σ^* em relação a $1s_H$ é igual à estabilização de σ em relação às mesmo OA . Isso é uma aproximação.

masas porque sabemos que as (4)
 ON antiligantes são mais desestabilizadas,
 em relação às OA que as compõem,
 do que a correspondente estabilizadora
 das ON ligantes.

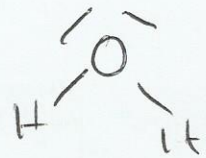
4)



4 pp



3 pp
1 pnp



2 pp
2 pnp

Como os pnp refletem-se menos e refletem
 mais o pp do que ~~stas~~ entre si,
 entre ~~as~~ ~~ângulos~~ os ângulos de ligação

serão:

$109,5^\circ \rightarrow \text{CH}_4$

$107,0^\circ \rightarrow \text{NH}_3$

$104,5^\circ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

b) Em geral a hibridação dos átomos centrais é sp^3 . Nas ns e sp^3 é "fura" no metano:

Ângulo ligação Composição das orbitais

CH_4 109,5 25% s 75% p

Para o NH_3

o ângulo de ligação é $\theta = 107,0^\circ$,
 donde a composição das 3 orbitais do N que fazem as ligações N-H é:

$$\cos \theta(107) = \frac{s}{s-1}$$

$$-0,292 = \frac{s}{s-1}$$

$$s = 0,292 - 0,292s$$

$$s = \frac{0,292}{1+0,292} = \text{~~0,22~~} 0,23$$

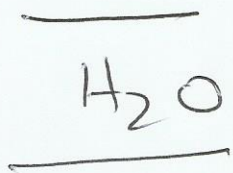
% s \rightarrow 23% (3 orbitais do N
 % p \rightarrow 77% } que fazem as
 ligações



Orbita do N e o pmp.

$$\%s = 100 - 3 \times 23 = 31\%$$

$$\%p = 300 - 3 \times 77 = 69\%$$



$$\theta = 104,5$$

$$\cos(104,5) = -0,250 = \frac{s}{s-1}$$

$$s = \frac{0,250}{1,250} = 0,2$$

↓

A 2 orbitais do O que fazem
as ligações O-H tem a composição:

20% de s e 80% de p

Doada → as 2 orbitais do O e
os pmp são:

$$\%s = \frac{100 - 2 \times 20}{2} = 30\% \text{ de } s$$

$$\%p = \frac{300 - 2 \times 80}{2} = 70\% \text{ de } p$$

Problema 5

a) $\Delta_{dissol} H^\circ (M_2Cl) = ?$

Dado em kcal/mol

$\Delta_f H^\circ (M_2Cl) = -98,2$

$\Delta_{sub} H^\circ (M_2) = 25,9$

$\Delta_{diss} H (Cl_2) = 58$

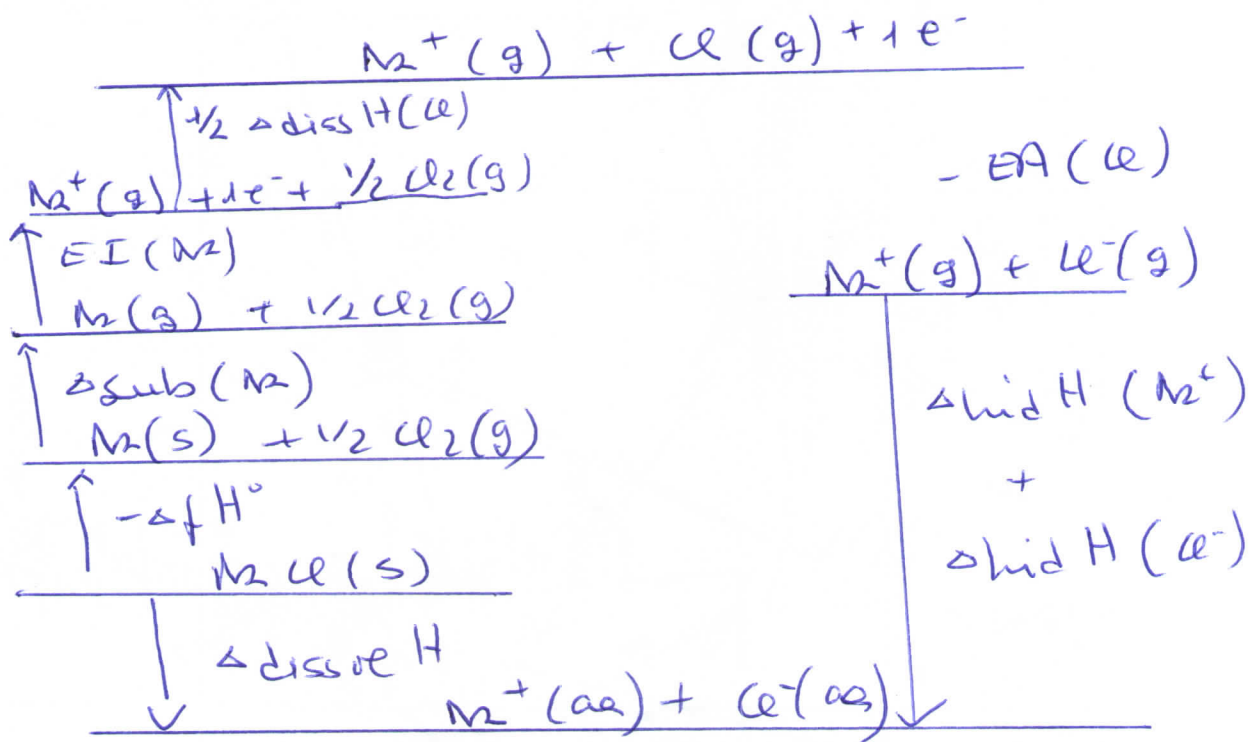
$EA (Cl) = 83,3$

$\Delta_{hid} H (M_2^+) = -97,0$

$\Delta_{hid} H (Cl^-) = -86,8$

$EI (M_2) = 118,4$

$r (M_2^+) = 102 A$

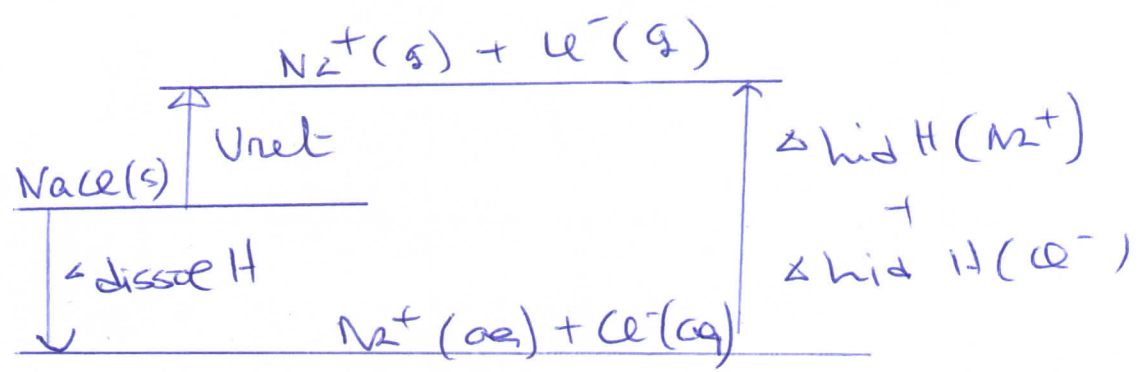


$$\Delta_{dissol} H = -\Delta_f H + \Delta_{sub} H + EI + \frac{1}{2} \Delta_{diss} H - EA + \Delta_{hid} (M_2^+) + \Delta_{hid} (Cl^-)$$

$$\Delta_{dissol} H = +98,2 + 25,9 + 118,4 + \frac{1}{2} 58 - 83,3 - 97 - 86,8$$

$$= 4,4 \text{ kcal/mol}$$

- b) $\Delta \text{dissoc } H = 4,4 \text{ Kcal/mf}$
- $\Delta \text{hid } H (N_2^+) = -97 \text{ Kcal/mf}$
- $\Delta \text{hid } H (Cl^-) = -86,8 \text{ Kcal/mf}$



$$U_{net} = \Delta \text{dissoc } H - \Delta \text{hid } H (N_2^+) - \Delta \text{hid } H (Cl^-)$$

$$= 4,4 + 97 + 86,8 = 188,2 \text{ Kcal/mf}$$

Eq de Kapulinskii:

$$U_{net} = \frac{290,2 \cdot Z_1 Z_2}{r_c + r_a} \left(1 - \frac{0,345}{r_c + r_a} \right) \text{ Kcal/mf}$$

$$188,2 = \frac{290,2 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 1}{r_c + 1,02}$$

como aproximado despreze-se este termo resultante das repulsões entre núcleos eletrônicos

$$r_a = 2,06 \text{ \AA}$$

Valido qd de a aproximado.

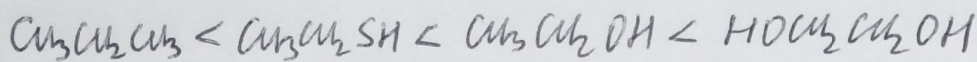
$$\frac{0,345}{1,02 + 2,06} = 0,11$$

emsideo-x válido e aproximado por ser cerca de 11%

⑥ Pontos de Ebulição (P.E.)

São quatro compostos moleculares.

P.E. aumenta
→



Destes quatro compostos, só o $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ e o $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ apresentam as ligações de hidrogênio (L.H., forças intermoleculares mais fortes), para além das forças de Van der Waals (Keesom, Debye e London). Sendo assim, estes dois compostos terão os P.E. mais altos, dos quais o $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ com 2 L.H. terá um P.E. mais elevado em comparação com o $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1 L.H.)

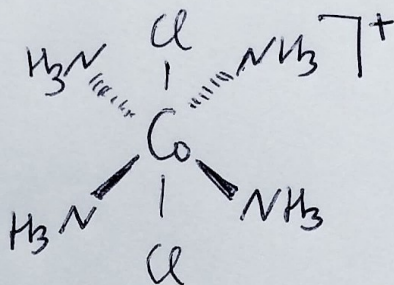
Entre o C_2H_6 e o $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, o segundo composto apresenta uma polarizabilidade (α) maior e as forças de London mais fortes, para além das forças de Keesom e de Debye fracas. Sendo assim, o $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ terá um P.E. maior em comparação com o C_2H_6 .

⊕ Composto iônico $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$

7a) $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$; elemento central: Co;
ligandos: NH_3 (4x) e Cl^- (2x)

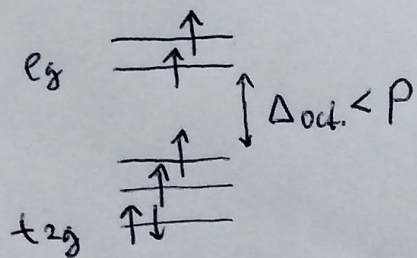
7b) Co^{3+} ; $[Ar] 3d^6$; núm. coordenação, $NC=6$

7c) geometria octaédrica (na maioria dos casos para $NC=6$)



7d) $K_3[CoF_6]$
Composto paramagnético
 $\mu = 4,9 \text{ MB}$

$[CoF_6]^{3-}$ → complexo de alto spin
(F^- - ligando de campo fraco)

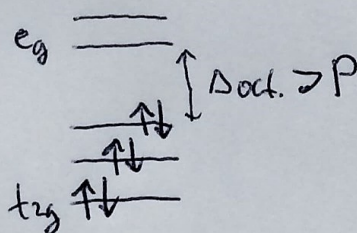


4 e⁻ desemparelhados

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{4(4+2)} = 4,9 \text{ MB}$$

$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$
composto diamagnético
 $\mu = 0 \text{ MB}$

$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ → complexo de baixo spin
(NH_3 - ligando de campo forte)



0 e⁻ desemparelhados

$$\mu = 0 \text{ MB}$$