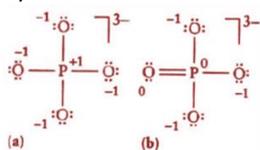
nome: _____ **GABARITO** _____ assinatura _____

1. "Um grupo internacional de cientistas descobriu pela primeira vez uma molécula (PO) que desempenha um papel fundamental na formação de DNA (ácido desoxirribonucleico) nas zonas onde as estrelas se formam. A descoberta, publicada no *The Astrophysical Journal*, foi feita em regiões interestelares a 24 mil anos-luz da Terra por cientistas do Centro de Astrobiologia de Espanha, do Instituto Max Planck de Física Extraterrestre da Alemanha e do Observatório Astrofísico di Arcetri de Itália. A molécula pré-biótica PO resulta da ligação química do fósforo (P) com oxigênio (O), e tem papel fundamental na formação da estrutura do DNA, que é um composto orgânico cujas moléculas contêm as instruções genéticas que coordenam o desenvolvimento e funcionamento de todos os seres vivos e alguns vírus, e que transmitem as características hereditárias de cada ser vivo" (Fonte: Jornal Diário de Notícias, seção Ciência, 28/05/16, Portugal, <http://www.dn.pt/sociedade/interior/molecula-essencial-para-a-origem-da-vida-encontrada-no-berco-das-estrelas-5197293.html>).

Embora o DNA seja um polímero (elevada massa molar) e sua estrutura seja muito complexa, as ligações entre as bases nitrogenadas unidas por grupos fosfatos (nucleotídeos) e as forças de atração e repulsão entre as diversas partes da molécula determinam a sua geometria. A geometria dos grupos fosfatos pode ser representada pela geometria do ácido fosfórico (H_3PO_4). Com relação a essas informações responda as questões abaixo:

- a) Qual das duas estruturas de Lewis é mais estável para o ânion fosfato (PO_4^{3-})?



Embora em ambas estruturas a carga resultante seja igual a -3 (carga do íon), a estrutura "b" é a mais estável e a preferida porque apresenta as menores cargas formais. P.ex., para o P: a) $[5-(0+4)=+1]$ e b) $[5-(0+5)=0]$, portanto, a estrutura b tem menos carga formal para o fósforo (e para um dos oxigênios).

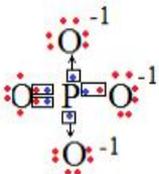
- b) Indique as cargas formais de todos os átomos nas estruturas apresentadas em a). Mostre como as cargas formais foram obtidas (calculadas). As cargas formais estão apresentadas nas estruturas mostradas em a). A carga formal de um átomo na molécula ou no íon é obtida pela soma dos elétrons livres e compartilhados e pela subtração desse valor do número de elétrons de valência do átomo livre.
- c) Com base na teoria VSEPR (RPENV) apresente a geometria tridimensional da molécula de H_3PO_4 (procure desenhá-la e nomeá-la). Por quê a teoria VSEPR prevê essa geometria? A geometria dessa molécula é uma pirâmide trigonal. Essa geometria é prevista porque três ligações entre P e O são iguais (P-O) enquanto que uma delas é menor (P=O). Porém, essa geometria pode ser considerada como um tetraedro levemente distorcido (as ligações P=O não tem o mesmo tamanho da ligação P-O).
- d) A geometria mais estável para a molécula de H_3PO_4 considera uma expansão do octeto do átomo de fósforo. Que tipo de hibridização (ou hibridação) ocorre no átomo de fósforo nesse caso? Explique sua formação. O fósforo faz quatro ligações σ (3 ligações simples e 1 dupla) com o oxigênio na molécula H_3PO_4 (vide resposta item a) utilizando orbitais híbridos. Nesse caso, há a formação de quatro orbitais híbridos, ou seja, $1s + 3p = sp^3$. A outra ligação do P com o O (dupla ligação, π) é formada entre o orbital "d" (d^2) do P e o "p" do O.
- e) Embora no íon fosfato (PO_4^{3-}) haja expansão do octeto no átomo de fósforo o mesmo não acontece no íon fosfito (PO_3^{3-}). Porém, o íon fosfato é obtido pela adição de um átomo de oxigênio ao íon fosfito, conforme a reação: $2 PO_3^{3-} + O_2 \rightarrow 2 PO_4^{3-}$. Qual dos reagentes é um ácido de Lewis e qual é uma base de Lewis? Justifique sua resposta. Ácido de Lewis é a molécula que possui orbitais vazios que acomodam um par de elétrons e base de Lewis é a molécula que possui um par de elétrons livre que pode ser doado para o ácido de Lewis, na ligação entre ambos. O fósforo no PO_3^{3-} possui um par de elétrons livre no orbital "p" e o oxigênio possui dois pares de elétrons livres em orbitais "p". No entanto, na formação do íon PO_4^{3-} não há ligação covalente coordenada, ou seja, todas as ligações entre fósforo e oxigênio são formadas pelo compartilhamento de elétrons desses átomos (cada par de elétron das ligações é proveniente de 1 elétron do P e 1 elétron do O). Dessa forma, essa não é uma reação envolvendo ácido e base de Lewis.
- DEVIDO À DIFICULDADE CAUSADA NA FORMULAÇÃO DA PERGUNTA ESSA QUESTÃO FOI CANCELADA!**
- f) Considerando que na molécula de H_3PO_4 apenas um átomo de oxigênio se liga ao fósforo por ligação π e que as demais ligações são σ realizadas pelos orbitais híbridos do fósforo, especifique todos os orbitais participantes das ligações entre fósforo e oxigênio no H_3PO_4 . Os quatro átomos de oxigênio se ligam ao

fósforo por ligações σ 's e participam dessas ligações quatro orbitais sp^3 do P e um orbital "p" do O (ligação tipo sp^3-p). Porém, uma das ligações entre P e O é dupla (P=O) e nessa ligação, além dos orbitais envolvidos nas ligações σ 's (3 simples e 1 dupla) mencionadas anteriormente, há uma ligação π entre esses átomos (da ligação dupla) formada por um orbital "d" do P e um orbital "p" do O (ligação do tipo $d-p$).

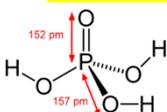
- g) O fosfato trissódico é um sal iônico. Qual o cátion e qual o ânion que formam o fosfato trissódico? Mostre a estrutura de Lewis desse composto. O composto iônico em questão é formado por 3 cátions Na^+ (sódio) e pelo ânion PO_4^{3-} (fosfato). Estrutura de Lewis: $[Na^+]_3 [PO_4^{3-}]$.
- h) Apesar de não ser possível determinar experimentalmente a energia que mantém os íons ligados na estrutura do cristal de fosfato trissódico (energia de rede, U_{rede} , energia necessária para a obtenção dos íons no estado gasoso a partir do cristal sólido) ela pode ser determinada a partir de energias de processos que são determinadas experimentalmente, no chamado Ciclo de Born-Haber. Explique como se obtém a energia de rede nesse ciclo e quais são os processos de transformação utilizados que apresentam energias conhecidas experimentalmente.

É possível se fechar um ciclo de transformações físicoquímicas nos quais as energias são obtidas experimentalmente mesmo faltando uma etapa porque pela lei de Hess, num ciclo a soma de todas as energias é igual a zero. O inverso da energia de rede (energia de formação do cristal a partir da aproximação dos íons no estado gasoso) pode ser obtida num ciclo de energia construídos pelos seguintes processos:

- 1) Obtenção das espécies formadoras do cristal nos seus estados normais (isso é obtido pelo inverso da entalpia de formação do cristal sólido a partir dos reagentes no estado físico da CNTP);
 - 2) Obtenção das espécies no estado gasoso (o ânions geralmente é originado de uma espécie no estado normal gasoso, enquanto que o cátion vem de uma espécie do estado normal sólido – metal). Então, nessa etapa se obtém a energia de vaporização do metal;
 - 3) Para que os íons estejam no estado gasoso é necessário fornecer energia para a obtenção do cátion no estado gasoso (entalpia de ionização) e para a obtenção dos átomos do ânion no estado gasoso (entalpia de ligação X-X), porém, uma vez que o ânion esteja na forma de átomo neutro no estado gasoso há liberação de energia para a formação do íon no estado gasoso (afinidade eletrônica) porque essas espécies são muito eletronegativas;
 - 4) A energia liberada devido à aproximação dos íons no estado gasoso para a formação do cristal (inverso da entalpia de rede) é obtida pelo fechamento do ciclo onde a energia total é igual a zero!
- i) Mostre que apesar das ligações do átomo de fósforo no fosfato trissódico não seguir a regra do octeto, essa é seguida nas ligações do cátion com o átomo responsável pela carga negativa da estrutura do ânion. Os íons no composto iônico Na_3PO_4 se mantêm unidos pela força eletrostática entre as suas cargas. Dessa forma, o íon Na^+ possui um elétron a menos que o átomo neutro ($Z = 11$; com a seguinte configuração eletrônica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$). A distribuição eletrônica do cátion Na^+ (com um elétron a menos que o Na) não apresenta elétron no orbital 3s, então, a camada mais interna ($n=2$) passa a ter oito elétrons e a configuração fica igual a do Ne (segue a regra do octeto). As cargas negativas do ânion PO_4^{3-} se deve a elétrons em excesso nos átomos de oxigênio (um elétron a mais em cada um dos três átomos de oxigênios, conforme estrutura "b" do item a) e isso faz com que a configuração eletrônica do átomo de oxigênio ($Z=8$; $1s^2 2s^2 2p^4$) no íon tenha dois elétrons a mais (1 elétron fazendo ligação covalente com o P e um elétron responsável pela carga negativa (carga formal = -1) no ânion e, dessa forma, a configuração eletrônica do oxigênio no íon é $1s^2 2s^2 2p^6$, igual à configuração eletrônica do Ne, um gás nobre (segue a regra do octeto).



- j) No ânion PO_4^{3-} há dois tipos de ligações entre fósforo e oxigênio: P – O e P = O. Qual delas possui maior comprimento de ligação? Qual delas tem maior energia de ligação? Justifique. A ligação P-O é formada pelo compartilhamento de um par de elétrons enquanto que a ligação P=O é formada pelo compartilhamento de dois pares de elétrons entre os átomos ligados. Isso faz com que a ligação P=O seja mais forte do que a P-O e, conseqüentemente, a energia de ligação (energia necessária para separar os dois átomos ligados no estado gasoso) é maior no P=O. Pelo fato dos átomos estarem mais fortemente ligados no P=O eles estão mais próximos entre si nessa ligação e, portanto, essa ligação (P=O) é menor, ou seja, o comprimento da ligação P-O é maior do que da ligação P=O (os núcleos do P e do O estão mais próximos na ligação P=O).



1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18

	IA																										VIII A	
1	1 H 1,00794	IIA																										2 He 4,00260
2	3 Li 6,941	4 Be 9,01218																	5 B 10,81	6 C 12,01115	7 N 14,0067	8 O 15,9994	9 F 18,9984	10 Ne 20,179				
3	11 Na 22,98977	12 Mg 24,3050	IIIB				IVB		VB		VIB		VIIB				VIII B		IB		IIB		13 Al 26,98154	14 Si 28,086	15 P 30,97376	16 S 32,06	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948
4	19 K 39,0983	20 Ca 40,078	21 Sc 44,95591	22 Ti 47,88	23 V 50,9415	24 Cr 51,9961	25 Mn 54,93805	26 Fe 55,847	27 Co 58,93320	28 Ni 58,6934	29 Cu 63,546	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,9216	34 Se 78,96	35 Br 79,904	36 Kr 83,80										
5	37 Rb 85,4678	38 Sr 87,62	39 Y 88,90585	40 Zr 91,224	41 Nb 92,90638	42 Mo 95,94	43 Tc 98,9062	44 Ru 101,07	45 Rh 106,42	46 Pd 106,42	47 Ag 107,868	48 Cd 112,40	49 In 114,82	50 Sn 118,69	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,9045	54 Xe 131,30										
6	55 Cs 132,9054	56 Ba 137,327	57 *La 138,9055	72 Hf 178,49	73 Ta 180,9479	74 W 183,85	75 Re 186,207	76 Os 190,2	77 Ir 192,22	78 Pt 195,08	79 Au 196,9665	80 Hg 200,59	81 Tl 204,37	82 Pb 207,19	83 Bi 208,9804	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)										
7	87 Fr 223,0197	88 Ra 226,0254	89 †Ac 227,0278	104 Rf 261,11	105 Db 262,114	106 Sg 263,118	107 Bh 262,12	108 Hs 265	109 Mt (266)																			

*	58 Ce 140,115	59 Pr 140,9077	60 Nd 144,24	61 Pm (145)	62 Sm 150,36	63 Eu 151,965	64 Gd 157,25	65 Tb 158,9253	66 Dy 162,50	67 Ho 164,9303	68 Er 167,26	69 Tm 168,9342	70 Yb 173,04	71 Lu 174,967
†	90 Th 232,0381	91 Pa 231,0359	92 U 238,0289	93 Np 237,0482	94 Pu (240)	95 Am 243,0614	96 Cm (247)	97 Bk (248)	98 Cf (250)	99 Es 252,083	100 Fm 257,0951	101 Md (257)	102 No 259,1009	103 Lr 262,11

FORMULÁRIO

1 **ångstron** = $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$; $d = \rho = m_{(K/L)} / V_{(L)}$; concentração molar (M) = $n/V(L)$; concentração comum (C) = $m_{(g)} / V_{(L)}$; concentração percentual: 1) %, $m/m = m_{(g)} / 100 \text{ g}$, 2) %, $m/V = m_{(g)} / 100 \text{ mL}$, 3) %, $V/V = V_{(mL)} / 100 \text{ mL}$; 1 mol = $N = 6,022 \cdot 10^{23}$ unidades; $C_{ppm} = [(m_{\text{soluto}} (g) / m_{\text{solução}} (g)) \times 10^6]$ ppm; $p / \rho_{\text{sol}} \sim 1,0 \text{ g.cm}^{-3} \rightarrow C_{ppm} = [(m_{\text{soluto}} (g) / V_{\text{solução}} (\text{cm}^{-3})) \times 10^6]$ ppm; $m_e = 9,10 \cdot 10^{-28} \text{ g}$; $m_p = 1,6727 \cdot 10^{-24} \text{ g}$; $q_e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $m_n = 1,6750 \cdot 10^{-24} \text{ g}$; $n = m / MM$; u (un. massa atômica) = $1,66054 \cdot 10^{-24} \text{ g}$; afinidade eletrônica é a energia adquirida pelo átomo ao lhe ser adicionado um elétron; energia de ionização é a energia mínima necessária para se remover um elétron do átomo de um elemento no estado gasoso e fundamental; carga nuclear efetiva representa a carga do núcleo sentida por determinado elétron; os elétrons num átomo tendem a ocupar o menor nível de energia mas sempre com números atômicos diferentes; n° quântico principal (n) representa o nível de energia do elétron; n° quântico azimutal (l) representa o subnível de energia do elétron (pode ser s, p, d, f, etc); n° quântico magnético (m) representa o orbital (pode ser -l a +l, inclusive 0); n° quântico spin (m_s) define o elétron no orbital (+1/2 ou -1/2); orbital é o local de maior probabilidade de se encontrar o elétron na eletrosfera; incerteza de Heisenberg: $\Delta x \cdot \Delta p \geq h / (4\pi)$; $v = c \cdot \lambda$; $E = h \cdot \nu$; $c = 2,99792 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$; $R_H = 1,096776 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \times (1/n_f^2 - 1/n_i^2)$; $E_{\text{Bohr}} = -2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J} \times (1/n^2)$; $h = 6,62618 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$; no ponto final da titulação as quantidades reagidas se igualam estequiometricamente; somente metais com atividade maior que a do hidrogênio reagem com ácidos; ácido é a espécie que doa próton formando a base conjugada após a doação e base é a espécie que aceita próton formando o ácido conjugado com o próton doado; estequiometria é a relação quantitativa existente entre as espécies químicas que reagem entre si; a massa total de uma substância presente ao final de uma reação química é a mesma massa total do início da reação.

n	l	Orbital	m_l	m_s	Número de Combinações
1	0	1s	0	+1/2, -1/2	2
2	0	2s	0	+1/2, -1/2	8
2	1	2p	+1, 0, -1	+1/2, -1/2	
3	0	3s	0	+1/2, -1/2	2
3	1	3p	+1, 0, -1	+1/2, -1/2	
3	2	3d	+2, +1, 0, -1, -2	+1/2, -1/2	10
4	0	4s	0	+1/2, -1/2	2
4	1	4p	+1, 0, -1	+1/2, -1/2	
4	2	4d	+2, +1, 0, -1, -2	+1/2, -1/2	10
4	3	4f	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	+1/2, -1/2	

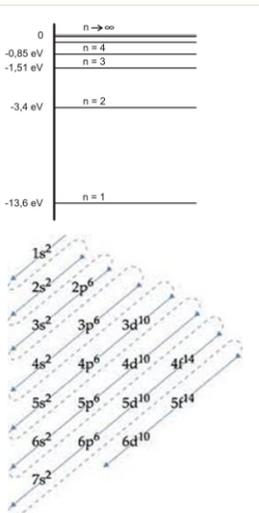


TABELA 4.5 Série de atividade de metais em solução aquosa

Metal	Reação de Oxidação
Lítio	$\text{Li}(s) \rightarrow \text{Li}^+(aq) + e^-$
Potássio	$\text{K}(s) \rightarrow \text{K}^+(aq) + e^-$
Bário	$\text{Ba}(s) \rightarrow \text{Ba}^{2+}(aq) + 2e^-$
Cálcio	$\text{Ca}(s) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(aq) + 2e^-$
Sódio	$\text{Na}(s) \rightarrow \text{Na}^+(aq) + e^-$
Magnésio	$\text{Mg}(s) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(aq) + 2e^-$
Alumínio	$\text{Al}(s) \rightarrow \text{Al}^{3+}(aq) + 3e^-$
Manganês	$\text{Mn}(s) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 2e^-$
Zinco	$\text{Zn}(s) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^-$
Cromo	$\text{Cr}(s) \rightarrow \text{Cr}^{3+}(aq) + 3e^-$
Ferro	$\text{Fe}(s) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(aq) + 2e^-$
Cobalto	$\text{Co}(s) \rightarrow \text{Co}^{2+}(aq) + 2e^-$
Níquel	$\text{Ni}(s) \rightarrow \text{Ni}^{2+}(aq) + 2e^-$
Estanho	$\text{Sn}(s) \rightarrow \text{Sn}^{2+}(aq) + 2e^-$
Chumbo	$\text{Pb}(s) \rightarrow \text{Pb}^{2+}(aq) + 2e^-$
Hidrogênio	$\text{H}_2(g) \rightarrow 2\text{H}^+(aq) + 2e^-$
Cobre	$\text{Cu}(s) \rightarrow \text{Cu}^+(aq) + e^-$
Prata	$\text{Ag}(s) \rightarrow \text{Ag}^+(aq) + e^-$
Mercurio	$\text{Hg}(l) \rightarrow \text{Hg}^{2+}(aq) + 2e^-$
Platina	$\text{Pt}(s) \rightarrow \text{Pt}^{2+}(aq) + 2e^-$
Ouro	$\text{Au}(s) \rightarrow \text{Au}^+(aq) + e^-$

A facilidade de oxidação aumenta

Compostos solúveis

Quase todos os sais de Na^+ , K^+ , NH_4^+
Haletois: sais de Cl, Br e I

Fluoretos

Sais de NO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$

Sulfatos

Ácidos inorgânicos

Compostos insolúveis

Sais de CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e CrO_4^{2-}

Sulfetos

Hidróxidos e óxidos metálicos

Exceções

Haletois de Ag^+ , Hg_2^{2+} e Pb^{2+}

Fluoretos de Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+}

Sulfatos de Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} e Ca^{2+}

Exceções

Sais de NH_4^+ e de cátions de metais alcalinos

Sais de NH_4^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} e de cátions de metais alcalinos

Hidróxidos e óxidos de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} e os cátions de metais alcalinos