

**Nome Aluno/a:**

**Número Aluno/a:**

**Curso:**

**DATA:**

**CLASSIFICAÇÃO:**

**AUTOAVALIAÇÃO:**

**UC: QUIMICA INORGÂNICA I**

Ano Académico: 2020-2021

Cursos: LQA; MIEQB; Estudos Gerais

Regente: Prof. Carlos Lodeiro Y Espiño

1-	a	b	c	d	e
2-	a	b	c	d	e
3-	a	b	c	d	e
4-	a	b	c	d	e
5-	a	b	c	d	e
6-	a	b	c	d	e
7-	a	b	c	d	e
8-	a	b	c	d	e
9-	a	b	c	d	e
10-	a	b	c	d	e
11-	a	b	c	d	e
12-	a	b	c	d	e
13-	a	b	c	d	e
14-	a	b	c	d	e
15-	a	b	c	d	e

**INSTRUÇÕES: IMPORTANTE LER COM CALMA.**

1.- Assinale com uma **O (circulo)** a resposta correcta.  
**NÃO É PERMITIDO APAGAR RESPOSTAS. PODE TER RESPOSTAS MULTIPLAS.**

**Cada resposta apagada anula a linha**

2.- Não escreva a Lápis!!. Sempre com Caneta Azul ou Preta.

3.- Não podem partilhar canetas.

4.- É Proibido a utilização de máquinas de calcular ou telemóveis. O Exame é sem consulta.

5.- CADA PERGUNTA CERTA é cotada com 0.66 Valores.  
Cada duas respostas negativas descontam uma positiva. (- 0.66V)

6.- O Exame está dividido em 10 valores de Escolhas múltiplas repartidos em 15 perguntas, e 10 valores de exercícios descritivos.

7.- As perguntas 16-20 tem a cotação de 10 valores distribuidos por linhas independentes.

**1.** Em relação ao “**efeito Quelato**” qual das seguintes afirmações considera que são

**VERDADEIRAS:**

- a) Trata-se de um efeito estabilizador por aumento entrópico na solução.
- b) Trata-se de um efeito maioritariamente entálpico.
- c) Em geral, os complexos com ligandos quelato são menos estáveis que com ligandos monodentados
- d) A formação de um anel de quelação de 6 membros é muito mais estável que a de 3 ou 4 membros
- e) Um ligando monodentado pode formar um anel quelato

**2.** Tendo em conta a **teoria de Campo Cristalino, TCC** na presença de um campo octaédrico, as 5 orbitais d desdobram-se em:

- a) Numa série de menor energia, duplamente degenerada (e) e noutra série de maior energia triplamente degenerada ( $t_2$ ) separados por uma energia igual a  $3/5\Delta_o$
- b) Numa série de menor energia, duplamente degenerada ( $t_2$ ) e noutra série de maior energia triplamente degenerada (e) separados por uma energia igual a  $\Delta_o$
- c) Numa série de menor energia, triplamente degenerada chamada  $t_{2g}$ , e noutra série de maior energia duplamente degenerada (eg) separados por uma energia igual a  $\Delta_o$
- d) Numa série de menor energia, triplamente degenerada ( $t_{2g}$ ) e noutra série de maior energia duplamente degenerada (e) separados por uma energia igual a  $\Delta_o$
- e) Numa série de menor energia, triplamente degenerada chamada  $t_{2g}^2$ , e noutra série de maior energia duplamente degenerada (eg) separados por uma energia igual a  $1/5\Delta_o$

**3.-** Em complexos octaédricos com configuração eletrónica  $d^3$  e  $d^6$  de **Spin baixo (Campo Forte)**, as Energia de Estabilização de Campo Ligando (EECL) vão ser respetivamente:

- a)  $6/5 \Delta_o$  e  $8/5 \Delta_o$ -P respetivamente
- b)  $6/5 \Delta_o$  e  $3/5 \Delta_o$  respetivamente
- c)  $4/5 \Delta_o$  -P e  $8/5 \Delta_o$ -P respetivamente
- d)  $6/5 \Delta_o$  e  $12/5 \Delta_o$ -3P respetivamente
- e)  $3/5 \Delta_o$  -2P e  $8/5 \Delta_o$  respetivamente

**4.-** Dos seguintes pares de catiões metálicos de metais de transição, escolha o **PAR** de catiões com propriedades puramente paramagnéticas ao formar complexos octaédricos:

- a) Cu(II) / Cu(I)
- b) Co(II) / Fe(III) Spin Alto
- c) Zn(II) / Ag(I)
- d) Mo(III) / Fe(II) Spin Baixo
- e) Cd(II) / Au(III)

**5.-** Os complexos com número de coordenação 4 dos iões **metálicos** de configuração eletrónica **d<sup>8</sup>** apresentam preferencialmente a estrutura **Quadrangular Plana**, contendo o orbital d de maior energia sempre vago, e dois pares de eletrões nos restantes orbitais. Este tipo de complexos são sempre diamagnéticos, com momento de Spin,  $S = 0$ . Escolha qual será a configuração eletrónica para um exemplo de complexo de Pt(II), Pd(II) ou o Au(III) destas características:

- a)  $(d_{yz})^2 (d_{xz})^2 (d_{xy})^2 (d_z^2)^2 (d_{x^2-y^2})^0$
- b)  $(d_{xz})^2 (d_{yz})^2 (d_z^2)^2 (d_{xy})^2 (d_{x^2-y^2})^0$
- c)  $(d_{yz})^2 (d_{xz})^2 (d_z^2)^2 (d_{xy})^2 (d_{x^2-y^2})^2$
- d)  $d_{xz}^2 (d_{yz})^2 (d_z^2)^2 (d_{xy})^2 (d_{x^2-y^2})^2$
- e)  $(d_{x^2-y^2})^2 (d_{yz})^2 (d_z^2)^2 (d_{xz})^2 (d_{xy-x})^2$

**6.-** Escolha a sequencia orbital **VERDADEIRA**. O **efeito de Jahn Teller** vai afetar sempre os complexos octaédricos dos iões  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^4$ ,  $d^6$ ,  $d^7$  e  $d^9$  de Spin Alto dando origem a geometrias distorcidas. Nos complexos  $d^1$  e  $d^6$ , este efeito produz complexos com estabilização Z in. Diga quais das seguintes distribuições de orbitais corresponde com esticar as ligações apicais, Z in:

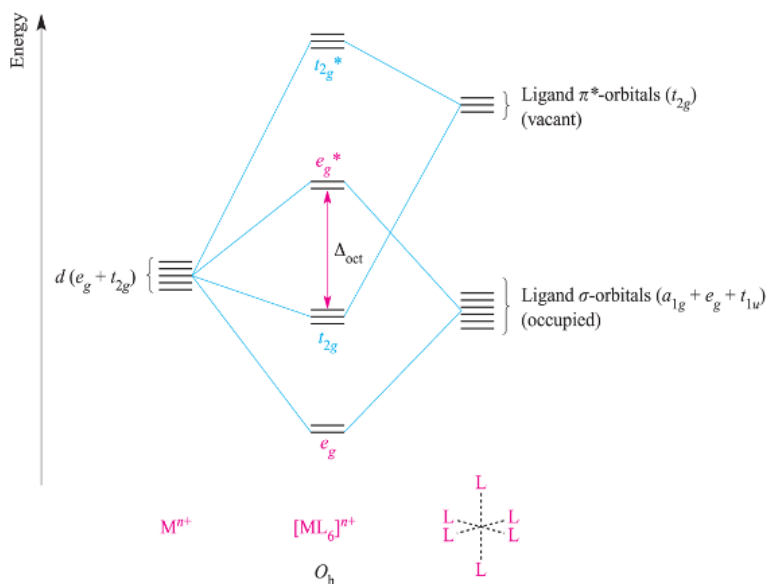
- a)  $(d_{yz}) (d_{xz}) (d_{xy}) (d_z^2) = (d_{x^2-y^2})$
- b)  $(d_{xz}) (d_{xy}) (d_{yz}) (d_{x^2-y^2}) (d_z^2)$
- c)  $(d_{yz}) (d_{xz}) = (d_{xy}) (d_z^2) (d_{x^2-y^2})$
- d)  $(d_{xy}) (d_{xz}) = (d_{yz}) (d_{x^2-y^2}) (d_z^2)$
- e)  $(d_{yz}) (d_{xz}) (d_{xy}) (d_z^2) (d_{x^2-y^2})$

**7.-** Sabendo que a constante de dissociação  $K_{diss}$  para o complexo  $[Ag(CN)_4]^{3-}$  tem um valor de  $5,0 \times 10^{-42}$ , numa solução 0.1 M do complexo  $[Ag(CN)_4]^{3-}$ , durante a reação de formação:  $[Ag(CN)_4]^{3-} \leftrightarrow Ag^+ + 4CN^-$ , as concentrações do prata e do cianeto dissociadas são:

- a) A concentração do cianeto é igual que a da prata
- b) A concentração do cianeto é menor que a da prata
- c) A concentração do cianeto é  $4.4 \times 10^{-9} M$  e a da prata(l)  $1.1 \times 10^{-9} M$

- d) As concentrações são:  $[\text{CN}^-] = 2.5 \times 10^{-7} \text{ M}$  e  $[\text{Ag}^+] = 1.1 \times 10^{-3} \text{ M}$   
e) A concentração da prata é 5 vezes maior que a do cianeto

**8.-** A Teoria de Campo ligando, TCL, é uma aplicação da Teoria de Orbital Molecular, TOM, as orbitais d nos complexos metálicos ( $\Delta_{\text{oct}}$ ). Podemos ter com esta teoria 3 situações diferentes segundo envolvam as orbitais do ligando ( $\sigma$  ou  $\pi$ ) e a dos metais. Identifique o diagrama TCL seguinte como um dos casos expostos:



- a) Diagrama envolvendo só orbitais  $\sigma$  do metal e do ligando.  
b) Diagrama envolvendo orbitais  $\sigma$  do metal e do ligando, e  $\pi$  dos ligandos.  
c) Diagrama envolvendo só orbitais  $\pi$  do metal e do ligando.  
d) Diagrama envolvendo orbitais  $\sigma$  do metal e  $\pi$  dos ligandos ( $\pi$  aceitador).  
e) Diagrama envolvendo orbitais  $\sigma$  do metal e  $\pi$  dos ligandos ( $\pi$  doador).

**9.-** Imagine que consegue sintetizar os complexos metálicos observados na tabela, justifique com os seus conhecimentos quais dos grupos de metais formaram complexos paramagnéticos, segundo a **TCC**?

Composto	Geometria
$[\text{Ag}(\text{CN})_6]^{5-}$	Octaédrico
$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	Quadrangular planar
$[\text{NiCl}_4]^{2-}$	Tetraédrico
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ (Spin Baixo)	Octaédrico
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (Alto/Baixo Spin)	Octaédrico

- a) Ag, Co
- b) Pt
- c) Co; Pt
- d) Co; Cu; Pt
- e) Co; Cu e Ni

**10.-** A constante de associação numa reação de formação de complexos metálicos pode ser calculada em função da concentração do complexo formado, e dos reagentes iniciais, metal e ligando.



Escolha entre as seguintes formulas seguintes que equações deve utilizar para definir a constante de dissociação do mesmo complexo:

- a)  $K = [\text{ML}_n] / [\text{M}][\text{L}]^n$
- b)  $K = [\text{ML}] / [\text{M}]^{n/2}[\text{L}]^n$
- c)  $K = [\text{M}][\text{L}]^n / [\text{ML}_n]$
- d)  $K = [\text{M}][\text{L}] / [\text{ML}_n]^{n/2}$
- e)  $K = [\text{M}][\text{L}]^{n/2} / [\text{ML}_n]$

**11.-** Tendo em conta os parâmetros termodinâmicos observados na tabela seguinte,  $\Delta G^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  para reações de formação de complexos de Ferro(III) com diversos ligandos doadores de oxigénio, escolha a sequência de estabilidade dos complexos formados, de menor a maior estabilidade em função do ligando coordenado.

	$\Delta G^\circ$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> )
Fe <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O	- 44,85 ( $\beta_1$ ) - 74,48 ( $\beta_6$ )	- 12,13 - 33,98
Fe <sup>3+</sup> + OH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	- 59,83 ( $\beta_1$ ) - 111,71 ( $\beta_2$ ) - 121,71 ( $\beta_3$ )	+ 20,9 + 19,9 + 17,6
Fe <sup>3+</sup> + acac	- 114,64 ( $\beta_3$ )	+ 71,59
Fe <sup>3+</sup> + AEDT <sup>4-</sup>	- 107,52 ( $\beta_1$ )	+ 95,30

- a) AEDT<sup>4-</sup> < OH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH > H<sub>2</sub>O > acac
- b) OH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH > AEDT<sup>4-</sup> > acac > H<sub>2</sub>O
- c) H<sub>2</sub>O < OH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH < acac < AEDT<sup>4-</sup>
- d) H<sub>2</sub>O < acac < OH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH < AEDT<sup>4-</sup>
- e) AEDT<sup>4-</sup> < H<sub>2</sub>O = OH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH < acac

**12.-** Considere os seguintes complexos metálicos. Qual pode considerar-se com geometria **QUADRANGULAR PLANA** sem lugar a dúvidas:

- a) [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl
- b) [Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>
- c) [Co(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>
- d) [Pt(Cl)<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)]
- e) [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>

**13.-** Um exemplo prático da Teoria de Pearson aplicado na Bioquímica é a desintoxicação por complexação de metais tóxicos como o Cd(II), Hg(II) e Pb(II) pela ação das metalotioneínas. Neste grupo de proteínas, diga que aminoácidos são utilizados como ligandos para coordenar-se ao metal soft:

- a) Alaninas e serinas
- b) Cisteínas e metioninas
- c) Triptofanos e metioninas
- d) Histidinas e alaninas
- e) Ácido glutâmico e tirosinas

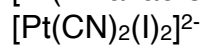
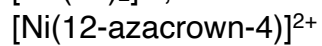
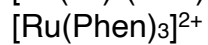
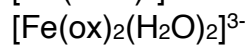
14.- Segundo a **Teoria de Pearson (HSAB)**, um ácido duro caracterizasse por ter elevada carga positiva e ainda um tamanho (raio iónico) relativamente pequeno quando for um metal de transição. Das seguintes séries de seis metais identifique quais podem ser considerados **TODOS** como Ácidos Duros segundo a teoria de HSAB:

- a) Lu(III); Mg(II); Al(III); Cu(II); Hg(II); Cd(II)
- b) Fe(II); Zn(II); Cr(III); Ru(II); Ag(I); Fe(III)
- c) Co(II); Ag(I); Cd(II); Tl(I); Hg(I); V(V)
- d) Na(I), Li(I); Be(II); Fe(III), K(I); La(III)
- e) Co(III); Mo(III); Cr(III); Ce(III); Zr(IV); Sn(IV)

15.- Nas minas de ouro é utilizada a estratégia de complexar o metal com cianeto sódico para formar o correspondente complexo linear de ouro com dois cianetos. Este complexo apresenta uma constante de formação de  $\beta_2 = K = 10^{39}$  a 298K. Aplicando a equação da energia livre de Gibbs  $\Delta G = -RT \ln K$ , e conhecendo o complexo formado, escolha a alinha que melhor define a este sistema:  
( $R = 0.314$ )

- a) O complexo é altamente instável em agua, tem um  $\Delta G = -228 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , e na presença de Zn(0) em agua salgada formará a espécie  $[\text{Zn}(\text{CN})_2]^0$  em solução, libertando o Au(III).
- b) O complexo é altamente estável em agua, tem um  $\Delta G = -222 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , e na presença de Zn(0) em agua salgada formará a espécie  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{NC})_4]$  em solução, libertando o Au(I).
- c) O complexo é altamente estável em agua, tem um  $\Delta G = -182 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , e na presença de Zn(0) em agua salgada formará a espécie  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]\text{Na}_2$  em solução, libertando o Au(I).
- d) O complexo é altamente estável em agua, tem um  $\Delta G = -222 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , e na presença de Zn(0) em agua salgada formará a espécie  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$  em solução, libertando o Au(0).
- e) Nenhuma alinha é valida.

16.- (1V) Na seguinte serie de complexos metálicos com ligandos polidentados e monodentados, identifique o número de anéis quelato formados em cada um, e escolha uma sequência de estabilidade de mais estável a menos estável.





17.- (3V) Nos complexos metálicos da alinha anterior desenhe todas as estruturas, e diga quais das espécies apresentam isomerias e que isómeros identifica.



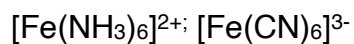
18.- (1.5V) Considere os complexos  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]^-$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_2]^{3+}$ , e  $[\text{Pt}(\text{SCN})_2(\text{I})_2]^{2-}$  (Números atômicos = Fe (26); Co(27); Pt(78), e a serie de Tsuchida.

Prediga quantos elétrons desemparelhados existiram em cada complexo.

Tenha em conta a TCC (quando for preciso considere os complexos de Campo Forte e Campo Fraco).

,

19.-(1V) Considere os dois seguintes compostos de coordenação octaédricos de ferro. Na procura de um sistema catalítico eficaz seguido por magnetismo pretendesse seleccionar o melhor sistema:



- a) Determine para ambos o estado de spin destes complexos, e calcule a energia de EECL tendo em conta os seguintes valores tabelados:

$\Delta_{\text{oct}} (\text{cm}^{-1})$			P ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3$	$\text{CN}^-$	
13700	22800	31000	29900

20.- (2.5V) Represente as **configurações eletrônicas** dos seguintes quatro complexos usando a Teoria do Campo cristalino, (Tenha em conta o desdobramento de campo octaédrico ou tetraédrico)

Dados: Números atômicos, Co = 26; Mn=25; Ni=28; Re= 75

- a)  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (spin alto)
- b)  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$  (spin baixo)
- c)  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  (spin alto)
- d)  $[\text{Re}(\text{CN})_4]^{2-}$  (spin baixo)

a) Preveja qual deles tem o maior momento magnético de Spin.

