

Conceitos Introdutórios ao Modelo Quântico do Átomo

- 1.1. A hipótese de De Broglie constituiu um marco determinante na descrição dos átomos. Diga em que consistiu esta hipótese, como ela pode ser confirmada experimentalmente e as consequências mais significativas desta hipótese no estudo da estrutura dos átomos.
- 1.2. Uma bola de “baseball” pesa 145 g. Calcule o comprimento de onda associado à mesma bola quando esta é lançada a uma velocidade de 90 km h^{-1} .
- 1.3. Calcule os valores do comprimento de onda associado a um electrão e a um neutrão, movendo-se ambos a uma velocidade de $4 \times 10^7 \text{ m s}^{-1}$. Compare-os com o valor encontrado no problema anterior e discuta o significado físico dos resultados.
- 1.4. O valor da velocidade média de uma molécula de hidrogénio a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ é 1930 ms^{-1} . Qual é o comprimento de onda associado a essa molécula à mesma temperatura?
- 1.5. O efeito fotoeléctrico é observado para o sódio para luz de comprimento de onda inferior a 544 nm . Qual é a energia cinética dos electrões ejectados do sódio metálico irradiado por luz de comprimento de onda 300 nm ? Qual a consequência dum aumento da intensidade da luz?
- 1.6. Irradiando uma amostra de níquel metálico, com luz de comprimento de onda igual a 58.43 nm emitida por uma lâmpada de hélio, obtiveram-se electrões com energia cinética igual a 5.63 eV . Calcule a energia de ligação destes electrões.
- 1.7. Na espectroscopia de fotoelectrão (PES), pode determinar-se a energia de ionização de átomos ou moléculas, medindo a energia cinética do electrão ejectado por incidência de luz ultra-violeta, de comprimento de onda conhecido, sobre o elemento no estado gasoso. Calcule a energia de ionização do átomo de rubídio, sabendo que luz de 58.4 nm origina electrões com uma velocidade 2450 km s^{-1} .

2. Modelo Quântico do Átomo

- 2.1. Escreva a configuração electrónica do itríio, Y, e indique os números quânticos que caracterizam os electrões de valência deste elemento.
- 2.2. Considere os seguintes números quânticos que caracterizam os electrões de valência de um dado átomo. Diga, justificando, se este átomo se apresenta no estado fundamental ou num estado excitado.

Electrão	n	l	m_l	m_s
1	3	2	1	+1/2
2	3	2	2	-1/2
3	4	0	0	+1/2
4	4	0	0	-1/2

- 2.3. Escreva a configuração electrónica do átomo de Ti ($Z=22$) no estado fundamental e indique os números quânticos dos 4 electrões de maior energia.
- 2.4. Escreva os valores dos números quânticos para os sete electrões de valência do manganês (Mn).

3. Propriedades Periódicas

- 3.1. Explique a variação do raio atómico ao longo de um grupo e ao longo de um período da Tabela Periódica.
- 3.2. O argon (Ar) tem uma energia de ionização elevada e uma electroafinidade baixa.
 - a) Justifique esta afirmação efectuando os cálculos apropriados.
 - b) Indique se são correctas ou incorrectas as afirmações:
 - (i) “O Ar é quimicamente inerte porque a sua energia de ionização é elevada e a sua electroafinidade é baixa”.
 - (ii) “A electroafinidade do Ar é baixa porque este, sendo um gás raro, é quimicamente inerte”.
- 3.3. Escreva a configuração electrónica do ião Ti^{2+} .

- 3.4. Explique porque razão a 2ª energia de ionização do sódio, Na, é significativamente superior à terceira energia de ionização do alumínio, Al, enquanto nas 1ªs energias de ionização se verifica a ordem inversa.
- 3.5. Dos pares seguintes escolha o átomo de maior electroafinidade: i) S e Se; ii) C e O; iii) Si e P; iv) C e N.
- 3.6. Disponha por ordem crescente as energias de ionização e as electroafinidades dos elementos: selénio (Se), bromo (Br) e kripton (Kr). Efectue os cálculos necessários à justificação da sua resposta.
- 3.7. Sabendo que a electronegatividade pode ser descrita como a média entre a electroafinidade e a energia de ionização, compare detalhadamente as electronegatividades do Na e Cl. Diga como estas propriedades influenciam as ligações químicas que estes elementos estabelecem.
- 3.8. Explique porque razão a 2ª energia de ionização do Li é significativamente superior à do Be enquanto nas 1ªs energias de ionização se verifica a ordem inversa.
- 3.9. Justifique o facto de, num período da Tabela Periódica, o valor máximo da energia de 1ª ionização e o valor mínimo de electroafinidade corresponderem ao gás raro.

4. Ligação Química em Compostos Covalentes e Moleculares

- 4.1. Esboce o diagrama de orbitais moleculares para as espécies seguintes. Preveja qual a espécie em cada par que apresenta a ligação mais forte.
- a) F_2 e F_2^{2-}
- b) B_2 e B_2^+
- c) O_2 e O_2^{2+}
- 4.2. Usando a teoria de orbitais moleculares explique os seguintes comprimentos de ligação:

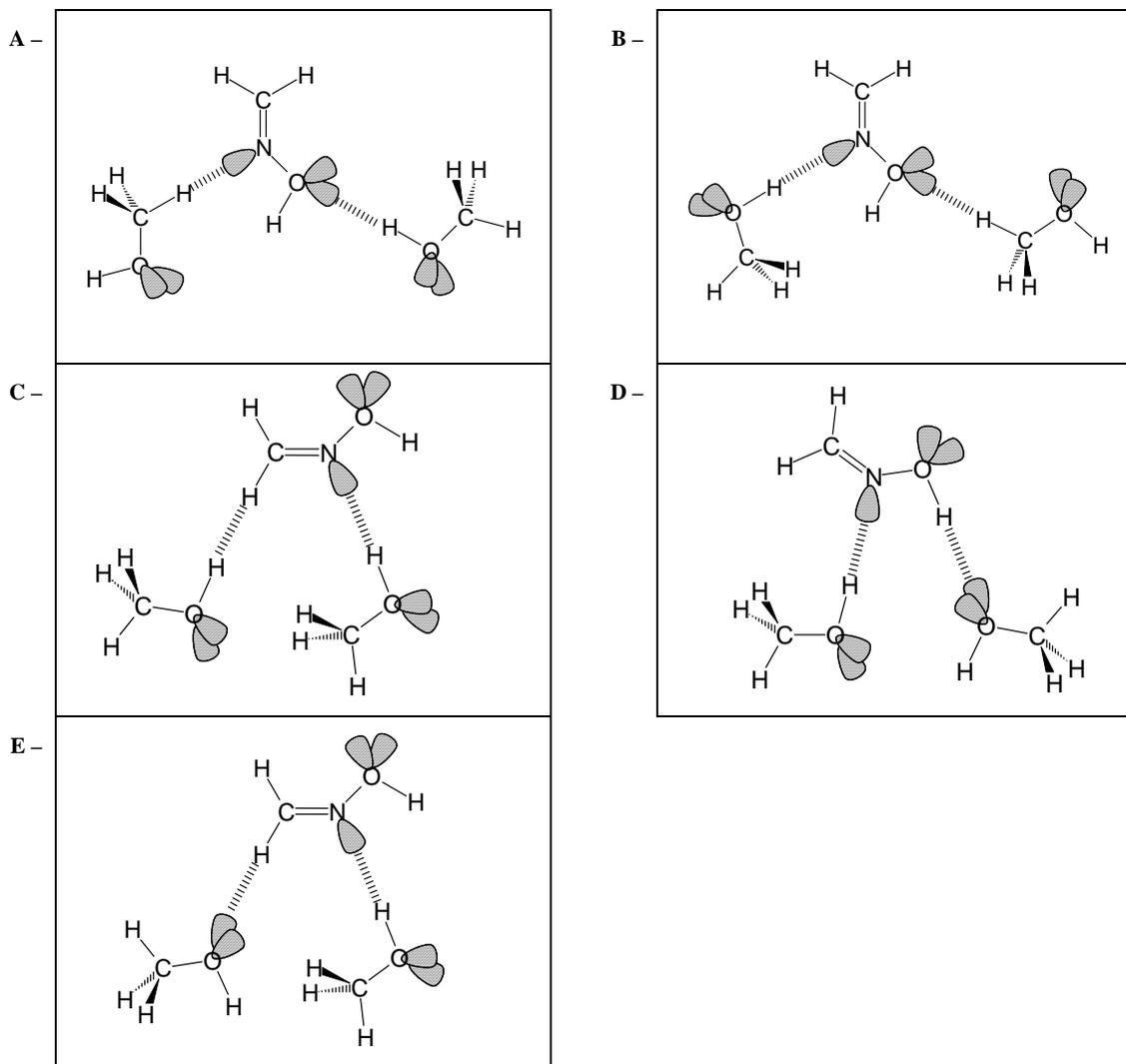
Espécie	d/pm
O_2^+	112
O_2	121
O_2^-	126
O_2^{2-}	149

- 4.3. Desenhe o diagrama de orbitais moleculares do hidreto de sódio (NaH), explicitando as energias de ionização dos átomos constituintes e os tipos de orbitais moleculares (σ , π , δ , etc.) envolvidas. Determine a ordem de ligação e preveja as propriedades magnéticas da molécula. Indique o sentido do momento dipolar da molécula.
- 4.4. Esboce o diagrama de orbitais molecular HF. Calcule a ordem de ligação nesta molécula. Estime a distância internuclear no HF, sabendo que o momento dipolar experimental tem o valor 1.90 D. Compare com a soma dos raios covalentes.
- 4.5. Sabendo que o momento dipolar experimental da molécula HCl é 1.80 D e $d(HCl) = 1.28 \text{ \AA}$ e o momento-dipolar experimental da molécula HBr é 0.79 D e $d(HBr) = 1.41 \text{ \AA}$, calcule a percentagem de carácter iónico da ligação H-X nas duas moléculas. Compare com os valores obtidos com base nas electronegatividades dos átomos em questão.
- 4.6. O conceito de momento dipolar decorre naturalmente da análise do diagrama de orbitais moleculares de moléculas diatómicas heteronucleares. Explique esta afirmação ilustrando a sua resposta com o exemplo da molécula HF.
- 4.7. Descreva a molécula do O_2 pela teoria das orbitais moleculares e pela teoria do enlace de valência e explicita as principais diferenças entre as duas teorias.
- 4.8. Descreva e compare os diagramas de energia das moléculas das espécies NO e CN^- .
- 4.9. Calcule a percentagem de carácter iónico das ligações seguintes: Cs-F, Si-Cl, O-H, P-Cl, C-H, F-F, S-Cl, Ca-Cl. Indique para cada ligação em que átomo estão colocadas as cargas parciais positiva e negativa.

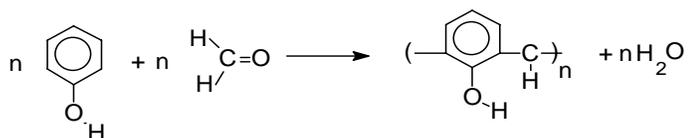
5. Estruturas de Moléculas e Forças Intermoleculares

- 5.1. Descreva as estruturas das seguintes moléculas, indicando hibridações dos átomos, pares de electrões não partilhados, ângulos de ligação e tipos de ligação formada. Indique nos casos apropriados, a existência de orbitais deslocalizados. Diga quais as forças intermoleculares presentes em cada uma delas.
- | | | |
|--------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------|
| a) CH_3CHCl_2 | f) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ | l) CH_3COCH_3 |
| b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ | g) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ | m) $\text{CH}_3\text{OCHCHCOOH}$ |
| c) CH_2CHCHO | h) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CHO}$ | n) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ |
| d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2$ | i) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ | o) HOOCCHCHCOOH |
| e) $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ | j) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NNC}_6\text{H}_5$ | p) $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ |
- 5.2. a) Descreva a estrutura molecular da acroleína, CH_2CHCHO , (substância irritante para os olhos presente no fumo). Indique hibridações dos átomos desta molécula, pares de electrões não partilhados e ângulos e tipos de ligação.
b) Compare, justificando detalhadamente, a temperatura de ebulição da acroleína e do n-propanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).
- 5.3. a) Descreva a estrutura do acrilonitrilo, CH_2CHCN , utilizado na síntese de fibras acrílicas. Indique hibridações dos átomos desta molécula, pares de electrões não partilhados e ângulos e tipos de ligação.
b) Compare, justificando detalhadamente, a temperatura de ebulição do acrilonitrilo e da etilmetilamina, $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{NH}$.
- 5.4. a) Descreva a estrutura da benzamida, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$, indicando as hibridações dos átomos desta molécula, pares de electrões não partilhados e ângulos e tipos de ligação.
b) Compare, justificando detalhadamente, a temperatura de ebulição da benzamida e do benzaldeído, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$.
- 5.5. a) Descreva a estrutura do ácido láctico, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$. Indique as hibridações dos átomos desta molécula, os pares de electrões não partilhados, os ângulos e os tipos de ligação.
b) Compare as solubilidades do ácido láctico em água e em benzeno.
c) Compare, justificando detalhadamente, a temperatura de ebulição do ácido láctico e do n-pentanal, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$.
- 5.6. Imagine que deixava cair cera de vela, constituída por estearina, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$, numa camisola e que a pretendia remover utilizando um solvente. Qual seria o solvente mais eficaz para o efeito, água ou tolueno, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$?
- 5.7. No laboratório efectuou testes de miscibilidade de solventes teste com líquidos de frascos rotulados como X, Y e Z, com o objectivo de identificar o líquido contido em cada frasco.
- Construa uma tabela de interacções intermoleculares para avaliação da miscibilidade do etilenoglicol ($\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$) em metanol (CH_3OH). Com base nesta tabela qual é a condição para que estes dois líquidos sejam miscíveis? A entropia favorece ou não a miscibilidade do etilenoglicol em metanol?
 - Construa uma tabela de interacções intermoleculares para avaliação da miscibilidade do éter dietílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) em água. Relacione a intensidade relativa dessas interacções com a observada imiscibilidade do éter em água.
 - O metanol e o n-hexano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$) são imiscíveis em todas as proporções?

5.8. As ligações de hidrogénio entre o metanol (CH_3OH) e a formaldoxima (H_2CNOH) podem ser descritos por uma das seguintes conformações de interacção. Indique qual a correcta:

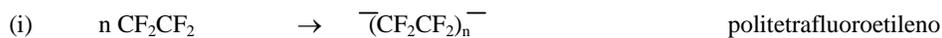


5.9. Considere a seguinte reacção de polimerização (resina fenol-formaldeído):



Classifique o polímero quanto ao tipo de reacção de polimerização e indique qual, ou quais, são as forças intermoleculares dominantes.

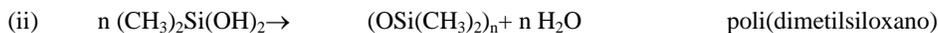
5.10. Considere as seguintes reacções de polimerização:





Classifique os dois polímeros quanto ao tipo de reacção de polimerização e indique qual, ou quais, são as forças intermoleculares dominantes em cada um dos dois polímeros.

5.11. Considere as seguintes reacções de polimerização:



Classifique os três polímeros quanto ao tipo de reacção de polimerização. Indique qual, ou quais, são as forças intermoleculares dominantes em cada um dos três polímeros.

6. Metais

6.1. O cobre cristaliza numa estrutura CFC e o raio metálico do cobre tem o valor 1.28 Å.

a) Calcule a massa específica deste metal;

b) sabendo que a massa específica experimental de uma liga de cobre e níquel é 8.83 g cm⁻³, calcule a percentagem de níquel presente.

6.2. O ferro cristaliza numa estrutura CCC e o raio metálico do ferro tem o valor 1.24 Å. Calcule a massa específica deste metal.

6.3. Estime a massa específica de uma amostra de tungsténio, após ser submetida a uma pressão tão elevada que a sua estrutura passa de CCC (de massa específica 19.3 g cm⁻³) a CFC.

6.4. Estime a massa específica de um aço com estrutura CFC contendo 4.5% de vanádio e 0.5% de carbono. O raio metálico do ferro tem o valor $r_{\text{Fe}} = 1.24 \text{ \AA}$.

6.5. Uma estátua de bronze é constituída por uma liga de cobre contendo 10% de Sn e 5% de Ni. a) Como classifica esta liga?

b) Estime a massa específica desta liga, considerando que o raio metálico do cobre tem o valor $r_{\text{Cu}} = 1.28 \text{ \AA}$ e que não há alteração do parâmetro da rede por introdução dos restantes metais.

6.6. Considere uma liga Au-Ag de massa específica 18.5 g cm⁻³.

a) Calcule a percentagem de prata presente sabendo que o raio metálico do ouro é 1.44 Å.

b) Classifique esta liga e faça uma previsão da gama de solubilidades do Au em Ag.

6.7. O alumínio cristaliza numa estrutura CFC e a densidade experimental numa amostra de alumínio é $d = 2.697$. Sabendo que o parâmetro da rede (a aresta da célula unitária) tem o valor de 4.049 Å e que se trata de alumínio ultra puro, justifique a diferença entre as densidades experimental e teórica. Admitindo que a diferença encontrada é devida à existência de lacunas, calcule a percentagem de lacunas presente nesta amostra.

6.8. Considere o titânio metálico.

a) Esboce o respectivo diagrama de bandas de energia e indique qual é a fracção daquela banda que está preenchida.

b) Qual dos metais, titânio (Ti) ou zinco (Zn), deverá ter maior compressibilidade? Justifique.

6.9. Esboce o diagrama de bandas de energia do magnésio (Mg) metálico e indique qual é a fracção daquela banda que está preenchida.

6.10. Ordene as temperaturas de fusão nas seguintes séries de compostos:

a) Na, Mg e Al;

b) Ba e La;

c) Cd e In;

6.11. Preveja, justificando, o andamento das temperaturas de fusão dos metais do 5º período.

7. Compostos Iônicos

- 7.1. A estrutura da alumina, Al_2O_3 , pode ser descrita como uma estrutura CFC de iões O^{2-} em que os catiões Al^{3+} ocupam os interstícios octaédricos. Calcule a percentagem de interstícios ocupada.
- 7.2. A estrutura da fluorite (CaF_2) pode ser considerada como uma rede CFC de iões de cálcio em cujos interstícios tetraédricos se situam os iões fluoreto. Qual é a percentagem de interstícios preenchida?
- 7.3. Descreva as estruturas do cloreto de sódio (NaCl) e do sulfureto de zinco ou blenda (ZnS), com base no preenchimento de interstícios de estruturas compactas. Refira a natureza e a percentagem de interstícios preenchidos em cada caso.
- 7.4. Estime a massa específica do cloreto de sódio.
- 7.5. Ordene as temperaturas de fusão nas seguintes séries de compostos:
- NaCl , NaI e CaO ;
 - Al_2O_3 , MgO e CaO ;
 - LiF , NaBr e MgCl_2 .

8. Termodinâmica e Equilíbrio Químico

- 8.1. No laboratório verificou que a dissolução do cloreto de amónio (NH_4Cl) em água é endotérmica (endo-entálpica) e que a dissolução do cloreto de cálcio (CaCl_2) é exotérmica (exo-entálpica).
- Calcule as entalpias de dissolução do cloreto de amónio e do cloreto de cálcio.

Dados:

	$\Delta H_f^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{CaCl}_2(\text{s})$	-795.8
$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$	-314.43
$\text{Cl}(\text{aq})$	-167.16
$\text{NH}_4^+(\text{aq})$	-132.51
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	-542.83

- Prevê que a dissolução do cloreto de cálcio em água seja mais ou menos favorável do que a dissolução do cloreto de amónio ?
 - Como justifica a ocorrência de dissolução do cloreto de amónio na água, apesar de este processo ser endotérmico ?
- 8.2. A síntese do combustível sintético conhecido como “gás de água” é efectuada pela reacção:

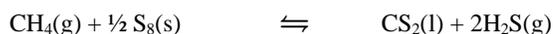


- Calcule a quantidade de calor envolvida na reacção de 100 g de grafite.
 - Calcule a constante de equilíbrio para esta reacção a 300 K.
 - Considere que introduziu 8 mole de vapor de água e excesso de carvão num rector de 1000 litros. Calcule a composição da mistura reaccional quando se atinge equilíbrio térmico a 300 K.
- 8.3. A síntese de metanol a partir de hidrogénio e formaldeído é descrita pela seguinte reacção



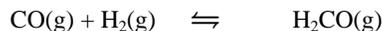
Considere que num rector de 1 m^3 são introduzidas 8 mole de H_2 e 2 mole de HCHO . Calcule a composição da mistura reaccional em condições de equilíbrio térmico a 298 K.

- 8.4. A síntese de disulfureto de carbono a partir de gás natural é dada pela reacção:

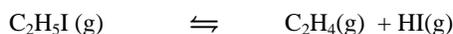


- a) Calcule a quantidade de calor libertada quando reagem 230g de enxofre.
 b) Calcule a constante de equilíbrio para esta reacção a 298K.
 c) Considere que introduziu 10 mole de metano e excesso de enxofre num rector de 2 m³. Calcule a composição da mistura reaccional quando se atinge equilíbrio térmico a 298 K.

8.5. A síntese de formaldeído é dada pela reacção:

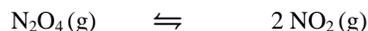


- a) Calcule a constante de equilíbrio para esta reacção.
 b) Diga qual a quantidade de calor envolvida na reacção de 30 l de H₂ a 2 atm e 298 K.
 c) Justifique, em termos termodinâmicos, a evolução do sistema anterior se, após o estabelecimento do equilíbrio, lhe adicionarmos um gás inerte.
 d) Considere que introduziu 6 mole de hidrogénio e 3 mole de CO num rector de 0.1 m³. Calcule a composição da mistura reaccional quando se atinge equilíbrio térmico a 298 K.
- 8.6. O iodeto de etilo, C₂H₅I, decompõe-se em etano, C₂H₄, e ácido iodídrico, HI, de acordo com a seguinte reacção



Considere que num rector de 1000 l foram introduzidas 5 mole de iodeto de etilo a 100°C. Calcule a composição da mistura reaccional em condições de equilíbrio. Diga quais as aproximações necessárias aos cálculos.

8.7. Um combustível de foguetões, N₂O₄, decompõe-se de acordo com a reacção:



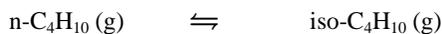
Calcule a composição do gás contido num reservatório de 100 l, no qual se introduziram 5 mole de N₂O₄, a 298 K.

8.8. Considere a seguinte reacção:



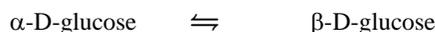
Admitindo que se introduziu num rector 0.30 mole de H₂, 0.40 mol de vapor de iodo e 0.20 mole de HI, com pressão total de 1 atm, indique qual é a composição da mistura reaccional quando se atinge equilíbrio térmico a 298 K.

8.9. Um dos componentes da gasolina, o n-octano, é um hidrocarboneto que queima muito ruidosamente dando origem a estampidos no motor. O iso-octano é um isómero ramificado cujo combustão se processa de forma mais suave. O índice de octanas deste último composto é 100 enquanto que o do n-octano é próximo de zero. Calcule a composição de equilíbrio a 80 °C obtida num rector em que se introduziram 5 mole de n-octano. Diga quais as aproximações necessárias aos cálculos.



8.10. Um dos passos do catabolismo dos aminoácidos (ciclo da ureia) consiste na conversão aspartato-fumarato. A constante de equilíbrio para esta reacção é 7.4×10^{-3} a 29 °C e 2.6×10^{-2} a 39 °C. Calcule a constante de equilíbrio a 37 °C. Diga quais as aproximações necessárias ao cálculo.

8.11. A 25 °C, a constante de equilíbrio da reacção de isomerização



tem o valor $K=1.75$. Supondo que prepara uma solução 5×10^{-2} M no isómero α , quais são as concentrações de equilíbrio nos dois açúcares?

8.12. Considere a reacção de dissociação do ácido acético, a 25°C:

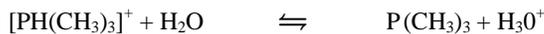


- a) Calcule a energia livre de Gibbs padrão (ΔG^0) desta reacção a 25 °C.
 b) Calcule a entalpia padrão (ΔH^0) e a entropia padrão (ΔS^0) da mesma reacção.

- c) Discuta o significado do sinal positivo ou negativo dos valores calculados para as grandezas das alíneas anteriores.
- d) Calcule o pH de uma solução 0.2 M em ácido acético a 298 K.

$$K_a(25^\circ\text{C}) = 1.8 \times 10^{-5}; \quad K_a(75^\circ\text{C}) = 3 \times 10^{-4}$$

8.13. Considere a seguinte reacção



para a qual $\Delta G^\circ = 49.35 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 25°C .

- a) Classifique a reacção;
- b) Calcule o pH de uma solução em que a concentração inicial de $[\text{PH}(\text{CH}_3)_3]^+$ é 10^{-2} M .
- 8.14. Calcule o pH duma solução 0.35 M em ácido cianídrico. $K_a(\text{HCN})=4.9 \times 10^{-10}$.
- 8.15. No laboratório foi discutido o efeito do dióxido de carbono (CO_2) sobre o pH de águas naturais, tendo sido descritos os equilíbrios químicos relevantes que se estabelecem quando o CO_2 se dissolve em água pura. Com base nesses equilíbrios, como justifica que uma água destilada no laboratório não possua um $\text{pH}=7$? Se a concentração de CO_2 na água atingir, em equilíbrio com a atmosfera, $2 \times 10^{-3} \text{ M}$, qual o pH esperado ?
- 8.16. Foi medido o pH das seguintes águas: Luso, Vimeiro e Pedras, tendo-se obtido os seguintes valores: 6.6, 8.1 e 6.2, respectivamente.
- a) O teor de bicarbonato (HCO_3^-) deverá ser maior para a água do Luso ou do Vimeiro ? Justifique.
- b) Como justifica que a água das Pedras, tendo um pH mais baixo do que a água do Luso, tenha um teor de bicarbonato muito mais elevado ?
- 8.17. O bicarbonato de magnésio ($\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$) é um constituinte activo de anti-ácidos para o estômago. Recorrendo aos equilíbrios referidos para a dissolução de CO_2 em água, descreva o efeito do bicarbonato de magnésio sobre a acidez do estômago.
- 8.18. Calcule o pH de uma água pura (livre de CO_2), a 25°C , a que foi adicionado HCl (ácido forte, totalmente dissociado), sendo 10^{-7} M a concentração final de HCl.
- 8.19. O pH de uma água destilada é ou não alterado quando ela é colocada em contacto com calcário? Justifique.
- 8.20. A nicotina é uma base de fórmula $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ cuja constante de basicidade é $K_b=1 \times 10^{-6}$. Calcule o pH duma solução 0.003 M em nicotina.
- 8.21. Calcule a massa de hidróxido de níquel, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ que pode dissolver, a 25°C , sem precipitação, em 1000 ml de água e calcule a energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) desta reacção a 25°C .
- $$K_s(\text{Ni}(\text{OH})_2; 25^\circ\text{C}) = 6.0 \times 10^{-16}$$
- 8.22. A solubilidade do sulfato de bário em água a 25°C é 1.854 mg l^{-1} . Calcule o produto de solubilidade deste sal.
- 8.23. O produto de solubilidade do iodeto de chumbo é $K_s(\text{PbI}_2)=7.1 \times 10^{-9}$. Calcule a massa de PbI_2 que não se dissolve quando adiciona 1g de PbI_2 a 250 ml de água.
- 8.24. O produto de solubilidade do sulfato de prata é $K_s(\text{Ag}_2\text{SO}_4)=1.5 \times 10^{-5}$. Calcule a massa de Ag_2SO_4 que não se dissolve quando adiciona 2.5 g de sal a 450 ml de água.
- 8.25. O produto de solubilidade do hidróxido de cádmio é $K_s[\text{Cd}(\text{OH})_2]=6,0 \times 10^{-15}$.
- a) Calcule o pH duma solução saturada neste sal;
- b) Calcule a massa de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ que não se dissolve quando adiciona 0,5 g de sal a 500 ml de água.
- 8.26. Sabendo que o produto de solubilidade do hidróxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, em água, a 298 K, é 5.5×10^{-6} ,
- a) Calcule o pH de uma solução $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ de hidróxido de cálcio em água, a 298 K.
- b) Calcule o produto de solubilidade a 398 K.

	$\Delta H_f^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Ca(OH) ₂ (s)	-986.59
OH(aq)	-229.99
Ca ²⁺ (aq)	-542.83

- 8.27. Calcule os números de oxidação do cloro nas espécies químicas seguintes:
- cloro (Cl₂)
 - ácido clorídrico (HCl)
 - ácido hipocloroso (HClO)
 - ácido cloroso (HClO₂)
 - ácido clórico (HClO₃)
 - ácido perclórico (HClO₄)
- 8.28. Calcule os números de oxidação do enxofre nas espécies químicas seguintes:
- S₈
 - SO₂
 - SO₃
 - H₂SO₃
 - H₂SO₄
 - H₂S
- 8.29. Verifique se as reacções seguintes são ou não reacções de oxidação-redução:
- SO₂ + H₂O → H₂SO₃
 - H₂SO₃ + H₂O + I₂ → H₂SO₄ + 2 HI
 - 2SO₂ + O₂ → 2SO₃
 - 2 NO₂ + H₂O → HNO₃ + HNO₂

9. Electroquímica e Corrosão

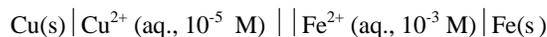
9.1. Considere a célula galvânica seguinte:



- Calcule a força electromotriz da pilha, a 25°C.
- Identifique o cátodo e o ânodo.
- Escreva as reacções parciais de eléctrodo e a reacção global da pilha.

$$E_{\text{Al}^{3+} / \text{Al}}^0 = -1.66 \text{ V} ; \quad E_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}}^0 = -0.44 \text{ V}$$

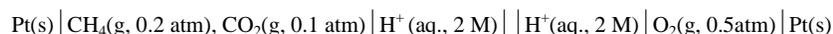
9.2. Considere a célula galvânica seguinte:



- Calcule a força electromotriz da pilha, a 25°C.
- Identifique o cátodo e o ânodo.
- Escreva as reacções parciais de eléctrodo e a reacção global da pilha.

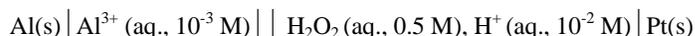
$$E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0.44 \text{ V}; \quad E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0.3402 \text{ V}$$

- 9.3. As pilhas de combustível são alternativas eficientes na conversão directa de energia química em energia eléctrica, sem a intervenção de processos térmicos. Calcule a força electromotriz da seguinte pilha em que o combustível é metano.



$$E_{CO_2, H^+/CH_4}^0 = 0.169 \text{ V} \quad E_{O_2, H^+/H_2O}^0 = 1.229 \text{ V}$$

- 9.4. Calcule a força electromotriz da seguinte pilha, a 25°C.



$$E_{H_2O_2, H^+/H_2O}^0 = 1.78 \text{ V} \quad E_{Al^{3+}/Al}^0 = -1.706 \text{ V}$$

- 9.5. Uma pilha de combustível converte directamente energia química em energia eléctrica sem a intervenção de processos térmicos pouco eficientes. Calcule a força electromotriz da pilha seguinte em que o combustível é hidrogénio.



$$E_{H_2O/H_2, OH^-}^0 = -0.83 \text{ V} \quad E_{O_2, H_2O/OH^-}^0 = 0.40 \text{ V}$$

- 9.6. Os eléctrodos de silício numa célula fotoelectroquímica são oxidados pela água. Calcule a constante de equilíbrio para a reacção entre o silício e a água, sabendo que a água é reduzida a hidrogénio e que $E_{H_2O/H_2, OH^-}^0 = -0.83 \text{ V}$ e $E_{SiO_2, H^+/Si, H_2O}^0 = -0.84 \text{ V}$.

- 9.7. Explique sucintamente o que entende por:

- Protecção catódica.
- Protecção anódica.
- Protecção por ânodos de sacrifício.
- Protecção por corrente imposta.
- Passivação.

- 9.8. Uma peça de ferro corroi-se na presença de oxigénio atmosférico e de água. Escreva as reacções parciais de eléctrodo da pilha equivalente, em meio ácido.

- 9.9. Se uma peça de ferro for ligada a uma barra de zinco (Zn), preveja o que acontecerá ao ferro nas duas situações seguintes:

- A peça está em contacto com água do mar.
- A peça está em contacto com água da chuva.

- 9.10. Na aula de laboratório foi estudado o processo de corrosão do ferro e os métodos de protecção catódica, usando pregos e sendo o meio corrosivo constituído por um gel de agar-agar, contendo cloreto de sódio, ferricianeto de potássio (para detecção de iões Fe^{2+}) e fenolftaleína (indicador de pH). Porque razão o gel em torno da zona catódica de um prego adquire uma cor avermelhada ?

- 9.11. Uma das montagens efectuadas no laboratório consiste num prego parcialmente mergulhado no gel.

- Porque razão a corrosão do prego ocorre preferencialmente na parte mais afastada da superfície ?
- A localização da cor avermelhada mais próximo da superfície do gel, permite concluir que a redução do oxigénio (O_2) é mais ou menos favorável do que a redução do H^+ ? Justifique.

- 9.12. Na montagem constituída por uma barra de zinco e um prego, ambos parcialmente mergulhadas no gel e ligados por um fio, verifica-se que o prego não sofre corrosão, ficando o gel em seu redor com uma cor avermelhada. Quais as reacções de eléctrodo que ocorrem à superfície do zinco e do prego ? Se a barra de zinco fosse retirada do gel, mas mantendo a sua ligação pelo fio metálico ao prego, este continuaria protegido ? Justifique.

- 9.13. Como justifica a distribuição de cores (azul e vermelha) no gel em torno do prego dobrado, totalmente submerso no gel ? Porque razão aparecem simultaneamente as duas cores e não apenas uma delas ? Quais as reacções de eléctrodo que ocorrem à superfície do prego que estão associadas a cada cor ?
- 9.14. Porque razão se usa um gel e não uma solução aquosa ? Qual a função do cloreto de sódio adicionado ao gel ?

10. Propriedades Eléctricas

- 10.1. Sabendo que a resistividade a 300 K de três ligas cobre-níquel com composições 1.12, 2.16 e 3.32% (percentagem em peso de níquel) é, respectivamente, $3.2 \times 10^{-8} \text{ S}^{-1} \text{ m}$, $4.5 \times 10^{-8} \text{ S}^{-1} \text{ m}$ e $5.8 \times 10^{-8} \text{ S}^{-1} \text{ m}$, calcule:
- a) a condutividade do cobre puro a 300 K;
 - b) a resistividade residual de uma liga com 2% de níquel.
- 10.2. A razão $\rho_{298}/\rho_{4.2}$ de uma liga de cobre contendo 1.12% em peso de níquel é 2.308. Calcule a condutividade a temperatura ambiente de uma liga contendo 2.16% em peso de níquel, sabendo que à mesma temperatura as resistividades de duas ligas Cu-Si com percentagens em peso de Si de 0.05 e 0,10 % são, respectivamente, $2.0 \times 10^{-8} \text{ S}^{-1} \text{ m}$ e $2.3 \times 10^{-8} \text{ S}^{-1} \text{ m}$.
- 10.3. Uma liga cobre-manganês com 0.05% em peso de Mn apresenta uma razão $\rho_{298}/\rho_{4.2}=11$. Determine a composição de uma liga Cu-Mn para a qual esta razão apresenta o valor 23.
- 10.4. O cobre e o silício são dois materiais de grande importância na indústria electrónica.
- a) Explique as principais diferenças entre as propriedades eléctricas destes materiais, referindo-se em particular à variação da resistividade de ambos com a temperatura.
 - b) Calcule a densidade electrónica do cobre.
 - c) Sabendo que a 298 K a condutividade do cobre é 10^8 S m^{-1} e considerando a velocidade de Fermi, $v_F=10^5 \text{ ms}^{-1}$, calcule o tempo médio entre colisões e o livre percurso médio. Compare esse valor com a distância entre átomos de cobre na rede cristalina, $d=2.44 \text{ \AA}$.
- 10.5. Esboce no mesmo diagrama de energia as bandas de valência e condução do diamante ($C sp_3$), silício (Si), germânio (Ge) e estanho metálico (Sn). Explique detalhadamente as diferenças encontradas. Compare qualitativamente as condutividades eléctricas destas substâncias.
- 10.6. Coloque por ordem crescente da largura da banda proibida os seguintes semicondutores silício (Si), arsenieto de gálio (GaAs) e selenieto de cádmio (CdSe). Justifique a resposta e classifique os semicondutores.
- 10.7. Considere um semicondutor de silício (Si) contendo 0.1 % de alumínio (Al).
- a) Esboce o respectivo diagrama de bandas.
 - b) Classifique o semicondutor.
 - c) Represente qualitativamente, num mesmo gráfico, o logaritmo das condutividade do semicondutor anterior e do silício puro, em função do inverso da temperatura.
- 10.8. Esboce num mesmo gráfico os diagramas de bandas do germânio dopado com impurezas tri e pentavalentes. Esboce igualmente o diagrama de bandas da junção p-n obtida com estes semicondutores.
- 10.9. Um semicondutor intrínseco apresenta uma resistividade eléctrica $\rho=1.20 \text{ S}^{-1} \text{ cm}$ a 293K e $\rho=0.97 \text{ S}^{-1} \text{ cm}$ a 323 K. Calcule o valor aproximado, em eV, da diferença de energia, ΔE , entre a banda de valência e a banda de condução.
- 10.10. Esboce curvas de variação da condutividade, $\ln \sigma$, em função do inverso da temperatura para os seguintes semicondutores:
- a) Germânio contendo 10^{12} átomos de arsénio por cm^3 ;
 - b) Silício contendo 10^{12} átomos de arsénio por cm^3 ;
 - c) Germânio contendo 10^9 átomos de arsénio por cm^3 ;
 - d) Germânio contendo 10^9 átomos de boro por cm^3 .

Compare entre si, detalhadamente, as curvas obtidas.

Constantes

Constante de Planck (h)	$6.62618 \times 10^{-34} \text{ J s (kg m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$
Velocidade da luz no vácuo (c)	$2.997925 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Carga do electrão (e)	$1.60219 \times 10^{-19} \text{ C}$
Massa do electrão em repouso (m_e)	$9.10953 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Massa do protão em repouso (m_p)	$1.67482 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Massa do neutrão em repouso (m_n)	$1.67482 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Constante de Avogadro (N_A)	$6.02205 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday (F)	$9.648 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Constante de Boltzman (k)	$1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Constante dos gases perfeitos (R)	$8.31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $0.0820575 \text{ atm l K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Factores de conversão

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ D} = 3.3333 \times 10^{-30} \text{ C m}$$

$$1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Dados termodinâmicos

	ΔH_{298}^0 (kJ mol ⁻¹)	S_{298}^0 (JK ⁻¹ mol ⁻¹)
H ₂ CO(g)	-108.6	218.8
CH ₃ OH(g)	-200.66	239.8
H ₂ (g)		130.7
CO(g)	-110.53	197.7
C(s)		5.74
H ₂ O(g)	-241.82	188.8
S ₈ (s)		32.6
CH ₄ (g)	-74.81	186.3
H ₂ S(g)	-20.63	205.8
CS ₂ (l)	89.70	151.3
O ₂		205.1
C ₂ H ₄ (g)	52.26	219.6
C ₂ H ₅ I (g)	-9.2	227.4
HI(g)	26.48	206.6
I ₂ (g)	62.44	260.7
H ₂ (g)		130.6
n-C ₄ H ₁₀ (g)	-208.2	467.2
iso-C ₄ H ₁₀ (g)	-225.0	423.0
NO ₂ (g)	33.2	219.9
N ₂ O ₄ (g)	9.2	304.3

Soluções:

1.2. $\lambda = 1.8 \times 10^{-34} \text{ m}$

1.3. $\lambda_{\text{eléctron}} = 1.8 \times 10^{-11} \text{ m}$ $\lambda_{\text{neutrão}} = 9.9 \times 10^{-15} \text{ m}$

1.4. $\lambda = 1.0 \times 10^{-10} \text{ m}$

1.5. $v = 8.1 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}$, $E = 3 \times 10^{-19} \text{ J}$

1.6. $\phi = 2.5 \times 10^{-18} \text{ J} = 1505 \text{ kJ mol}^{-1}$

1.7. $E_i = 6.675 \times 10^{-19} \text{ J} = 442.3 \text{ kJ mol}^{-1}$

1.8. $\lambda = 466 \text{ nm}$

1.9. $\lambda = 828 \text{ nm}$

2.1. $[\text{Kr}] 4d^2 5s^1$

Electrão	n	l	m_l	m_s
4d	4	2	1	+1/2
5s	5	0	0	+1/2
5s	5	0	0	-1/2

2.2. Estado excitado. Não é obedecida a 2ª regra de Hund: os electrões 3d deveriam apresentar o mesmo número quântico de spin.

2.3. $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$

Electrão	n	l	m_l	m_s
3d	3	2	1	+1/2
3d	3	2	2	+1/2
4s	4	0	0	+1/2
4s	4	0	0	-1/2

3.3. $[\text{Ar}] 3d^2$

3.4. $\left(\frac{Z_{\text{eff}}}{n}\right)^2 (3s, \text{Na}) = 0.54$; $\left(\frac{Z_{\text{eff}}}{n}\right)^2 (2p, \text{Na}^+) = 11.73$; $\left(\frac{Z_{\text{eff}}}{n}\right)^2 (3p, \text{Al}) = 1.36$;

$\left(\frac{Z_{\text{eff}}}{n}\right)^2 (3s, \text{Al}^{2+}) = 1.96$

3.5. i) $\left(\frac{Z_{\text{eff}}}{n}\right)^2 (3p, \text{S}^-) = 2.89$; $\left(\frac{Z_{\text{eff}}}{n}\right)^2 (4p, \text{Se}^-) = 2.72$; $E_a(\text{S}) > E_a(\text{Se})$

ii) $\left(\frac{Z_{\text{eff}}}{n}\right)^2 (3p, \text{Si}^-) = 1.60$; $\left(\frac{Z_{\text{eff}}}{n}\right)^2 (3p, \text{P}^-) = 2.20$ mas $E_a(\text{Si}) > E_a(\text{P})$ porque o electrão captado pelo Si vai preencher uma orbital 3p vazia enquanto o electrão captado pelo P vai preencher uma orbital 3p semipreenchida e as regras de Slater não contemplam o grau de preenchimento das orbitais.

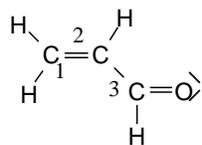
iii) $\left(\frac{Z_{\text{eff}}}{n}\right)^2 (2p, \text{C}^-) = 2.10$; $\left(\frac{Z_{\text{eff}}}{n}\right)^2 (2p, \text{N}^-) = 2.98$ mas $E_a(\text{C}) > E_a(\text{N})$ pelas mesmas razões de ii).

4.1. $OL(F_2)=1$, $OL(F_2^{2-})=0$, $OL(B_2)=1$, $OL(B_2^+)=0.5$, $OL(O_2)=2$, $OL(O_2^+)=3$.

4.2. $OL(O_2)=2$, $OL(O_2^+)=2.5$, $OL(O_2^-)=1.5$, $OL(O_2^{2-})=1$.

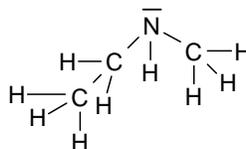
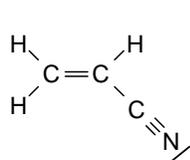
4.4. $OL(HF)=1$; $d_{HF}=0.72 \text{ \AA}$

5.2. Os átomos de carbono e o oxigénio desta molécula apresentam hibridação sp_2 . Todos os ângulos de ligação são de aproximadamente 120° . As ligações σ C-H são estabelecidas por sobreposição topo a topo das orbitais sp_2 do carbono com as orbitais $1s$ do hidrogénio. A ligação C₁-C₂ é assegurada por uma ligação σ entre orbitais sp_2 e por uma ligação π correspondente à sobreposição lateral das orbitais p_z . A ligação C₂-C₃ é uma ligação σ entre orbitais sp_2 . Finalmente a ligação C₃-O é formada por uma ligação σ entre as orbitais sp_2 e por uma ligação π entre orbitais p_z .



b) Ambas as moléculas são polares logo apresentam todas as forças de van der Waals (interacções de Keesom, Debye e London). A polarizabilidade de ambas é semelhante pelo que devem apresentar forças de London comparáveis. Uma vez que só o n-propanol estabelece ligações de hidrogénio é a espécie que apresenta maior temperatura de ebulição.

5.3. b) A espécie que apresenta maior temperatura de ebulição é a etilmetilamina pelas mesmas razões de 18.



6.1. a) $\rho = 8.89 \text{ g cm}^{-3}$ b) % Ni=10%

6.2. $\rho = 7.86 \text{ g cm}^{-3}$

6.3. $\rho = 20.0 \text{ g cm}^{-3}$

6.4. $\rho = 8.57 \text{ g cm}^{-3}$

6.5. a) liga de substituição b) $\rho = 9.86 \text{ g cm}^{-3}$

6.6. % Ag= 9.9 %

6.7. % lacunas=0.11%

7.1. % de interstícios ocupada=66.7%

7.2. % de interstícios ocupada=100%

8.2. a) $q = 1093 \text{ kJ}$ b) $K = 1.35 \times 10^{-16}$ c) $n_{CO} = 2.1 \times 10^{-7}$

8.3. $n_{CH_3OH} = 1.999 \text{ mol}$

8.4. a) $q = 221 \text{ kJ}$ b) $K = 1.64 \times 10^{-3}$ c) $n_{H_2S} = 1.1$

8.5. a) $K = 8.64 \times 10^{-7}$ b) $q = 4739 \text{ J}$ d) $n_{H_2CO} = 3.8 \times 10^{-6} \text{ mol}$

8.6. $n_{HI} = 1.2 \text{ mol}$ Considerou-se ΔH e ΔS constantes no intervalo de temperatura considerado.

8.7. $n_{NO_2} = 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$

8.8. $n_{HI} = 0.778 \text{ mol}$

8.9. $n_{\text{iso-octano}} = 3 \text{ mol}$

8.10. $K(37^\circ\text{C}) = 1.37 \times 10^{-2}$

8.11. $[\beta\text{-glucose}] = 3.2 \times 10^{-2} \text{ M}$

8.12. a) $\Delta G^\circ = 27.068 \text{ kJ mol}^{-1}$, d) $\text{pH} = 2.7$

8.13. a) reacção ácido-base.

8.14. pH=4.9

8.20. pH=9.7

8.21. $\Delta G^\circ = 86.837 \text{ kJ mol}^{-1}$

8.22. $K_s(\text{BaSO}_4) = 6.32 \times 10^{-11}$

8.23. m=0.88 g

8.24. m=0.322 g

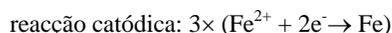
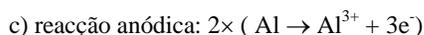
8.25. a) pH=9.3 b) m=0.499 g

9.1. a) $E_{\text{dta}} = -0.44 - 0.059/2 \log 1/10^{-3} = -0.5285 \text{ V}$ $E_{\text{esq}} = -1.66 - 0.059/3 \log 1/10^{-5} = -1.7583 \text{ V}$

$Fem = E_{\text{dta}} - E_{\text{esq}} = 1.23 \text{ V}$

a) cátodo (eléctrodo de maior potencial) – eléctrodo de ferro

ânodo (eléctrodo de menor potencial) – eléctrodo de alumínio



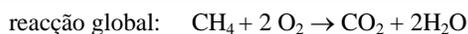
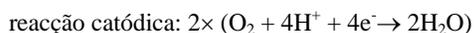
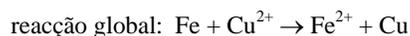
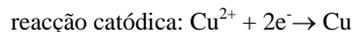
9.2. a) $E_{\text{dta}} = -0.44 - 0.059/2 \log 1/10^{-3} = -0.5285 \text{ V}$ $E_{\text{esq}} = 0.3402 - 0.059/2 \log 1/10^{-5} = 0.1927 \text{ V}$

$Fem = E_{\text{dta}} - E_{\text{esq}} = -0.7212 \text{ V}$ por definição, a força electromotriz não pode ser negativa o que significa que a pilha está incorrectamente escrita e deve-se escrever



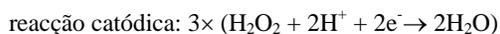
b) cátodo (eléctrodo de maior potencial) – eléctrodo de cobre

ânodo (eléctrodo de menor potencial) – eléctrodo de ferro



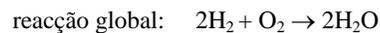
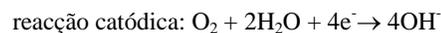
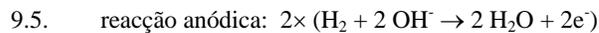
$$fem = \Delta E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CH}_4} \times (P_{\text{O}_2})^2} = 1.229 - 0.169 - \frac{0.059}{8} \log \frac{0.1}{(0.2 \times 0.5)^2}$$

$fem = 1.036 \text{ V}$



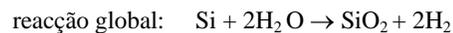
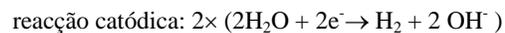
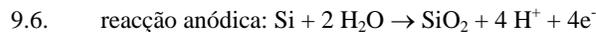
$$fem = \Delta E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Al}^{3+}]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2]^3 [\text{H}^+]^6} = 1.78 + 1.706 - \frac{0.059}{6} \log \frac{(10^{-3})^2}{(0.5)^3 (10^{-2})^6}$$

$fem = 3.418 \text{ V}$



$$fem = \Delta E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{p_{\text{O}_2} \times (p_{\text{H}_2})^2} = 0.40 + 0.83 - \frac{0.059}{4} \log \frac{1}{0.5 \times 0.5^2}$$

$$fem = 1.217 \text{ V}$$



$$\Delta G = -RT \ln K = -nF \Delta E^0 \quad K = e^{\frac{nF \Delta E^0}{RT}} = e^{\frac{4 \times 96480 \times (-0.83 + 0.84)}{8.314 \times 298}}$$

$$K = 4.75$$

10.1. a) $\sigma_{\text{Cu}} = 5.3 \times 10^{10} \text{ S m}^{-1}$ b) $\rho_{\text{R}} = 2.4 \times 10^{-8} \text{ S}^{-1} \text{ m}$

10.9. $\Delta E = 1.85 \times 10^{-20} \text{ J} = 0.116 \text{ eV}$