

PROBLEMAS ADICIONAIS DE QUÍMICA GERAL

NOTA: Os problemas a azul são opcionais.

PROBLEMAS CAPÍTULO I - ONDAS E PARTÍCULAS. ELECTRÕES

- 1.1. Quantos fotões por segundo são emitidos por uma lâmpada de sódio de 50 W? O comprimento de onda da linha D do sódio é aproximadamente 589 nm. Suponha o rendimento luminoso unitário.
- 1.2. O efeito fotoeléctrico para o sódio é observado desde que o comprimento de onda dos fotões incidentes seja inferior a 544 nm.
- Qual é o limiar de frequência para o efeito fotoeléctrico no sódio metálico?
 - Qual é a energia cinética dos electrões ejectados do sódio metálico por uma luz de comprimento de onda de 450 nm?
 - A intensidade da luz (o seu brilho) afecta a energia dos electrões ejectados? O que varia quando a intensidade da luz aumenta?
- 1.3. Numa experiência uma superfície metálica foi irradiada por luz de comprimento de onda 300 nm e noutra experiência por luz de comprimento de onda de 500 nm. Em ambos os casos houve ejeção de electrões do metal. Constatou-se que numa das experiências a velocidade dos electrões ejectados era dupla da velocidade na outra experiência. Determine essas velocidades e a função de trabalho (*) do metal.
- (*) Existem outras designações para esta grandeza: energia de remoção do electrão, energia de extracção do electrão, energia de ligação do electrão ao metal (Chang). Usa-se também a designação potencial de extracção, embora seja de facto uma energia. A energia é dada pela carga multiplicada pelo potencial, $q \times V$. Como a carga é sempre a carga do electrão e o potencial é que varia, daí a origem do termo. Todas estas designações são aceitáveis. O mesmo não acontece com a expressão "energia de ionização" que tem um significado bem preciso: energia necessária para remover um electrão de um átomo isolado de um elemento no estado gasoso a 0 Kelvin
- 1.4. Numa experiência de efeito fotoeléctrico com cálcio, observou-se o seguinte:
- Quando o comprimento de onda dos fotões incidentes era de 600 nm, não havia ejeção de electrões.
 - Quando o comprimento de onda dos fotões incidentes era de 365 nm, a energia cinética dos electrões ejectados era de 0.5 eV.
- Explique as observações feitas.
 - Qual o valor máximo do comprimento de onda para o qual seria possível observar o efeito.
- 1.5. A molécula de fulereno (C_{60}) é o maior objecto para o qual foi obtida evidência experimental da dualidade onda-corpúsculo pela observação de figuras de interferência [Nature, 401(1999)651]. Para uma molécula de fulereno saída de um forno à temperatura de 900 °C, qual é o comprimento de onda de De Broglie associado?
Nota: Recorde a energia cinética média das moléculas de um gás ideal é dada por $3/2k_B T$.
- 1.6. No modelo da partícula numa caixa de potencial a uma dimensão de comprimento L , a função de onda é dada por $\psi(x) = \sqrt{2/L} \sin(n\pi x/L)$ e a energia por $E = n^2 h^2 / 8mL^2$. Considere um electrão que se pode mover livremente numa região do espaço de comprimento 9 Å (por exemplo numa cadeia de ligações π conjugadas), fora da qual o potencial é infinito.
- Qual é a mínima energia que o electrão pode ter nessas condições?

- b) Poderia haver nessa região outros electrões com a mesma energia? Justifique.
- c) Considere o comprimento da caixa dividido em três partes iguais. Discuta se a probabilidade de encontrar o electrão em cada um dos terços é igual ou diferente, justificando sucintamente.
- 1.7 Considere o seguinte polieno: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
- a) Preveja o comprimento de onda da transição electrónica de menor energia, de acordo com o modelo da partícula na caixa de potencial a uma dimensão, para a seguinte molécula
- b) Discuta as virtudes e limitações do modelo aplicado a polienos conjugados.
- A distância média entre átomos de carbono é de 1.40 Å
- 1.8 Para uma incerteza na velocidade de 1%, qual é a incerteza na posição para:
- a) Um electrão movendo-se a 1/10 da velocidade da luz no vácuo.
- b) um automóvel de 700 kg movendo-se a 120 km/h.
- Tire conclusões dos resultados obtidos.
- 1.9 Antes da descoberta do neutrão, poder-se-ia pensar que o núcleo conteria protões e electrões livres, com excesso dos primeiros, de tal modo que a diferença seria o número atómico Z . Em favor desta concepção, estaria o facto de alguns núcleos terem emissão β (electrões) cujas energias típicas são de alguns MeV (Mega electrão Volt, 10^6 eV). Usando o princípio de incerteza de Heisenberg, mostre que se por acaso existissem electrões livres deslocalizados no núcleo, de aproximadamente 10^{-14} m, a sua energia não poderia ser a observada experimentalmente na emissão β . (Adaptado de McQuarrie & Simon, Physical Chemistry- A Molecular Approach", University Science Books)
- 1.10 Comente a seguinte frase: "O electrão numa órbita estacionária do átomo de hidrogénio no modelo de Bohr contraria o princípio de incerteza de Heisenberg".
- 1.11 Explique por que é o modelo da partícula livre numa caixa de potencial (a 3 dimensões) não é aplicável ao electrão no átomo de hidrogénio.

PROBLEMAS CAP. 2 - MODELO QUÂNTICO DO ÁTOMO

- 2.1 Consulte as figuras correspondentes à parte angular e à parte radial das orbitais do átomo de hidrogénio.
- a) Indique quais as características comuns e as diferenças entre as orbitais 1s, 2s e 3s.
- b) Compare também as orbitais 2p e 3p.
- c) Nas curvas de probabilidade radial $p(r) = 4\pi r^2 \psi^2(r)$ (de facto $p(r) = 4\pi r^2 \psi^*(r)\psi(r)$, ver folhas), indique como variam o número de máximos relativos com os números quânticos n e l . Como varia a posição do máximo absoluto com l para um mesmo número quântico principal n ? Que relação têm os números quânticos n e l quando as curvas têm um único máximo?

2.2 A orbital 1s do átomo de hidrogénio é $\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp(-r/a_0)$ em que $a_0 = 52.9$ pm é o raio da primeira órbita de

Bohr para o átomo de hidrogénio (designado simplesmente por raio de Bohr).

A expressão $p(r) = 4\pi r^2 \psi^2(r)$ representa a probabilidade radial de encontrar o electrão à distância r do núcleo na camada esférica de espessura dr .

a) Calcule o valor de r para o qual a probabilidade radial é máxima

b) Consulte uma figura que represente a probabilidade radial em função de r . Indique o que é mais provável: encontrar o electrão no interior de uma esfera de raio a_0 ou fora dessa esfera?

2.3 Sabendo que a energia de ionização do átomo de hidrogénio é de 1312 kJ mol^{-1} , calcule o comprimento de onda correspondente à transição electrónica entre os níveis de energia com $n=3$ e $n=2$.

2.4 Explique por que é que os 5 electrões de valência, cujos números quânticos se indicam na tabela podem pertencer ao mesmo átomo.

	n	l	m_l	m_s
1º electrão	3	2	-1	-1/2
2º electrão	3	2	-1	+1/2
3º electrão	3	2	1	-1/2
4º electrão	4	0	0	+1/2
5º electrão	4	0	0	-1/2

Escreva a configuração electrónica completa do elemento, identifique-o e diga se está no estado fundamental ou excitado. Justifique a resposta.

2.5 O magnésio tem número atómico 12. Apenas uma das seguintes frases está correcta. Indique qual, justificando.
1) A configuração electrónica tanto pode ser $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ como $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^1$ porque a orbital 3s tem a mesma energia que a orbital 3p.

2) O átomo de magnésio isolado é diamagnético (não tem electrões desemparelhados).

3) A energia dos electrões 1s é -13.6 eV tal como calculada para o átomo de H.

4) Os dois electrões de maior número quântico principal têm o mesmo spin.

2.6 Escreva a configuração electrónica do elemento 46 de acordo com as regras de Wisvesser. Consulte depois o quadro periódico e verifique que está perante uma excepção a essa regra. Procure outras excepções à regra de preenchimento. Em face da sua observação, conclua se a ordem da energia das orbitais depende ou não do número atómico Z.

PROBLEMAS DO CAPÍTULO 3: PROPRIEDADES PERIÓDICAS

3.1 a) Os iões Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , F^- , O^{2-} , N^{3-} têm todos a mesma configuração electrónica, são isoelectrónicos. Escreva-a.

b) Ordene os iões por ordem crescente de raio iónico. Justifique.

3.2 Qual das seguintes espécies tem uma energia de ionização maior: Na, Na^+ , Mg^+ , Mg^{2+} , Al? Justifique.

- 3.3 A primeira energia de ionização do Rb é inferior à do Sr. Será que a mesma relação se mantém para as energias da segunda ionização? Justifique a sua resposta.
- 3.4 Os valores das energias da primeira e da segunda ionizações para o potássio ($Z=19$) e para o cálcio ($Z=20$) são

	K	Ca
E_{i1} (kJ mol^{-1})	418.7	589.5
E_{i2} (kJ mol^{-1})	3052	1145

Explique o motivo pelo qual a energia da primeira ionização é maior para o cálcio enquanto que a da segunda ionização é maior para o potássio.

- 3.5 As energias da primeira ionização dos seguintes elementos adjacentes na Tabela Periódica são:

$$E_{i1}(\text{Si}) = 787 \text{ kJ mol}^{-1} \quad E_{i1}(\text{P}) = 1060 \text{ kJ mol}^{-1} \quad E_{i1}(\text{S}) = 1000 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad E_{i1}(\text{Cl}) = 1255 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- a) Explique a sequência de valores observados.
- b) Qual será o maior raio iónico: o do anião Si^{4-} ou do catião Si^{4+} ? Justifique.
- 3.6 Para qual dos elementos, K ou Cl, a energia libertada quando da captura de um electrão pelo átomo no estado gasoso (electroafinidade) é maior? Justifique.
- 3.7 O elemento de transição cobre, aparece em compostos principalmente sob a forma de catiões Cu^+ e Cu^{2+} .
- a) Após consulta da Tabela Periódica sobre a configuração electrónica do átomo de cobre (Cu), mostre quais são as configurações electrónicas dos catiões Cu^+ e Cu^{2+} , justificando detalhadamente, com argumentos quantitativos.
- b) Os iões Cu^+ e Zn^{2+} são isoelectrónicos. Qual deles é maior e porquê?

PROBLEMAS DO CAPÍTULO 4: LIGAÇÃO QUÍMICA

- 4.1 Considere o oxigénio atómico e o oxigénio molecular.
Desenhe o diagrama de orbitais moleculares para a molécula de oxigénio.
Com base nesse diagrama, responda às seguintes questões, justificando apropriadamente de forma sucinta:
- a) Pode-se distinguir pelas propriedades magnéticas (paramagnetismo/diamagnetismo) o oxigénio molecular do oxigénio atómico?
- b) A energia electrónica total da molécula é maior ou menor do que a de dois átomos de oxigénio isolados?
- c) A energia de ionização para a molécula é maior ou menor do que a de um átomo de oxigénio?
- 4.2 Esboce o diagrama de orbitais moleculares; das espécies O^{2+} e O^{2-} .
- a) Determine as respectivas ordens de ligação.
- b) Conclua sobre as propriedades magnéticas de cada espécie.
- c) Qual das espécies tem maior distância internuclear? Justifique.

- 4.3 Considere as espécies químicas NO , NO^+ e NO^- . Qual é a que tem energia de ligação mais elevada? Qual ou quais delas são paramagnéticas? Justifique detalhadamente a resposta, recorrendo a um diagrama de energias de orbitais moleculares.
- 4.4 a) Esboce o diagrama de orbitais moleculares do hidreto de lítio (LiH). Recorra à Tabela Periódica para marcar as energias de ionização do lítio e do hidrogénio. Indique as orbitais moleculares, ligantes, antiligantes e não-ligantes.
- b) Calcule a ordem de ligação e diga se a energia de ionização da molécula é maior, menor ou intermédia em relação à energia de ionização dos átomos de lítio e de hidrogénio.
- c) Qual a percentagem de carácter iónico que se prevê para essa ligação?
- d) Com base em valores da tabela periódica, preveja o momento dipolar da molécula.
- 4.5 Considere as moléculas dióxido de carbono (CO_2), amoníaco (NH_3) e trifluoreto de boro (BF_3)⁻
- a) Repare nos valores dos momentos dipolares dados na tabela abaixo e, sabendo que em cada molécula as ligações químicas são todas equivalentes, diga qual a geometria molecular, explicando as suas escolhas.

Molécula	Fórmula	Momento dipolar (Debye)
dióxido de carbono	CO_2	0
amoníaco	NH_3	1.47
trifluoreto de boro	BF_3	0

- b) Para cada uma das moléculas, indique qual a hibridação das orbitais dos átomos, o tipo de ligações, os ângulos entre ligações e a existência ou não de pares não partilhados.
- 4.6 Considere as seguintes moléculas: tricloreto de boro, BCl_3 , e piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (composto cíclico).
- a) Indique para cada molécula a estrutura, hibridações, ângulos de ligação, pares de electrões não partilhados e tipos de ligação. Descreva a eventual existência de ligações deslocalizadas.
- b) Considerando que o BCl_3 é um aceitador de electrões e que $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ é um dador. Descreva a estrutura do complexo formado por estes dois compostos. Que átomos deverão sofrer alteração de hibridação?
- 4.7 Considere a molécula $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ chamada aleno ou propanodieno. Adoptando o modelo da teoria do enlace de valência, descreva a hibridação de orbitais de cada um dos átomos de carbono, o tipo de ligações formadas (entre átomos de carbono e entre o carbono e o hidrogénio) e a geometria da molécula.
- 4.8 Considere as seguintes moléculas:
- I) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (anilina)
- II) COCl_2 (fosgénio), gás altamente tóxico utilizado durante a 1ª Guerra Mundial.

Indique para cada molécula a estrutura, ângulos de ligação, pares de electrões não partilhados, hibridações e tipos de ligação. (Represente sobre a estrutura molecular). Descreva a eventual existência de ligações deslocalizadas.

- 4.9 Considere a molécula de fenol, C_6H_5OH . Indique para esta molécula a estrutura, ângulos de ligação, pares de electrões não partilhados, hibridações e tipos de ligação. (Represente sobre a estrutura molecular). Descreva a eventual existência de ligações deslocalizadas.
- 4.10 O que há de comum aos diversos tipos de ligação química? (Escolha a resposta certa, justificando)
- 1) Partilha de pares de electrões entre os átomos envolvidos
 - 2) Posições rígidas dos átomos uns em relação aos outros
 - 3) Abaixamento da energia potencial em relação aos átomos isolados
 - 4) Em torno de cada átomo ligado ficam oito electrões (regra do octeto).

PROBLEMAS DO CAPÍTULO 5: LIGAÇÕES INTERMOLECULARES

- 5.1 Ordene por ordem crescente de pontos de ebulição as seguintes moléculas, justificando a razão: cloroetano (C_2H_5Cl), 1,2-trans-dibromoetano ($C_2H_2Br_2$), 1,2-cis-dicloroetano ($C_2H_2Cl_2$), eteno (C_2H_4).
- 5.2 Considere as moléculas de dióxido de enxofre (SO_2), hexafluoreto de enxofre (SF_6), sulfureto de hidrogénio (SH_2), fosfina (PH_3) e tricloreto de boro (BCl_3).
- a) Repare nos valores dos momentos dipolares dados na tabela abaixo e, sabendo que em cada molécula as ligações químicas são todas equivalentes, diga qual a geometria molecular, explicando as suas escolhas.

Molécula	Fórmula	Momento dipolar (Debye)
dióxido de enxofre	SO_2	1.63
hexafluoreto de enxofre	SF_6	0
sulfureto de hidrogénio	SH_2	1.10
fosfina	PH_3	0.58
tricloreto de boro	CCl_3	0

- b) Usando o modelo da "Teoria do enlace de valência", diga qual a hibridação das orbitais do átomo de boro na molécula de BCl_3 .
- c) O ângulo das ligações P–H na fosfina é próximo de 90° , enquanto o ângulo N–H no amoníaco, NH_3 , é cerca de 104° . Explique a razão.
- d) Indique uma molécula que previsivelmente é solúvel em água e outra que seja insolúvel. Justifique.
- 5.3 Considere as moléculas CH_4 (metano), CCl_4 (tetracloreto de carbono) e CH_2Cl_2 (diclorometano).
- a) Alguma delas tem momento dipolar permanente? Justifique.
 - b) O ponto de ebulição do tetracloreto de carbono será superior ou inferior ao do metano? Justifique.
- 5.4 a) O ácido succínico e seus derivados têm os seguintes pontos de fusão:
Ácido succínico (butanodióico) $(COOH)CH_2CH_2COOH$, $188^\circ C$.

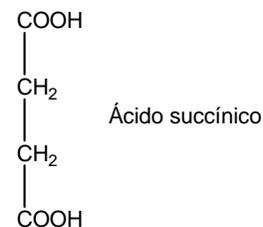
E os seus derivados:

diamida (CONH₂)CH₂CH₂CONH₂, 262 °C

diéster metílico (COOCH₃)CH₂CH₂COOCH₃, 19 °C

diéster fenílico (COOC₆H₅)CH₂CH₂COOC₆H₅, 121 °C

(Nota: Lembre-se que -C₆H₅ é um anel benzénico em que um dos carbonos está ligado ao resto da molécula denominado grupo, ou radical, fenilo).



Explique a ordem verificada nos pontos de fusão.

b) Para o ácido succínico, descreva a estrutura molecular, tendo em conta o tipo de ligações, ângulos entre elas, hibridação dos átomos envolvidos nas ligações e a eventual existência de pares de electrões não partilhados

5.5 Considere os compostos da tabela seguinte:

COMPOSTO	T _{eb} (°C)	Momento dipolar, μ (D)
Éter dimetílico, CH ₃ OCH ₃	-24	1.29
Acetona, CH ₃ COCH ₃	57	2.85
Metanol, CH ₃ OH	65	1.09
Água, H ₂ O	100	1.89

Explique a ordem de pontos de ebulição com base nas forças intermoleculares presentes em cada composto.

5.6 A fórmula HOOC-CH=CH-COOH descreve dois ácidos, o ácido fumárico, isómero trans, e o ácido maleico, isómero cis. Uma destas moléculas tem um momento dipolar maior do que o da outra.

a) Descreva a geometria de cada uma destas moléculas, indicando para uma delas as hibridações, tipos de ligação, ângulos entre as ligações e pares electrónicos não partilhados. Indique qual das estruturas corresponde à espécie com maior momento dipolar.

b) O composto de maior momento dipolar tem um ponto de fusão de 130.5 °C, e o de menor momento dipolar 287 °C. Justifique esta aparente contradição.

5.7 Considere as moléculas de fenol (C₆H₅OH) e o fluorobenzeno (C₆H₅F) que têm massas molares semelhantes, respectivamente 94.13 g/mol e 96.10 g/mol.

a) Qual dos compostos terá maior momento dipolar? Justifique.

b) Atente aos dados da tabela seguinte:

	Ponto de fusão, °C	Ponto de ebulição, °C
Fenol	40.85	182
Fluorobenzeno	-40	84.7

Explique as diferenças dos valores dos pontos de fusão e de ebulição normais para os dois compostos.

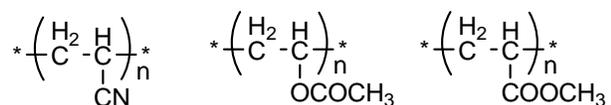
c) Qual dos compostos será mais solúvel em água? Justifique.

5.8 Considere as moléculas, de anilina C₆H₅NH₂ e de benzonitrilo, C₆H₅CN. Em ambas C₆H₅ representa um anel.

- a) Indique as hibridações dos átomos de C e N em cada uma delas, os ângulos entre ligações, a existência ou não de pares de electrões não partilhados bem como a de ligações deslocalizadas.
- b) Indique, justificando sucintamente, quais são as interacções intermoleculares entre anilina-anilina, benzonitrilo-benzonitrilo, e anilina-benzonitrilo. Que pode concluir sobre as miscibilidade dos dois compostos?
- 5.9 Num laboratório de química os rótulos dos esguichos contendo clorofórmio (CHCl_3) e metanol (CH_3OH) caíram. Diga, fundamentando o seu raciocínio num quadro-resumo das interacções intermoleculares, como poderia identificar os dois solventes com base em testes de miscibilidade com água.
- 5.10 Numa tabela vê-se que o composto X é completamente miscível com água, o composto Y é ligeiramente solúvel e o composto Z completamente imiscível. Não sabendo qual é qual mas sabendo que eles são: benzaldeído ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$), tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) e metilenediol ($\text{CH}_2(\text{OH})_2$). Faça a correspondência de cada um dos compostos com as suas propriedades de miscibilidade com a água, justificando apropriadamente.
- 5.11 Explique a razão porque o ácido acético é solúvel em água e também em benzeno.

PROBLEMAS- ANEXO A: POLÍMEROS

- A.1 O poliácridonitrilo, o poliacetato de vinilo e o polimetacrilato de metilo são polímeros de adição com as seguintes unidades repetitivas (meros):



- a) Descreva a estrutura de um dos meros à sua escolha, indicando a hibridação dos átomos de carbono, azoto e oxigénio, os ângulos entre as ligações, os tipos de ligação, e os pares de electrões não ligantes quando existam.
- b) Identifique os monómeros que dão origem a cada um dos polímeros.
- A.2 O estireno, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$, pode sofrer reacção de polimerização para originar o poliestireno.
- a) Como classifica a reacção de polimerização
- b) Desenhe a fórmula de estrutura da unidade repetitiva do polímero.
- A.3 A seguinte molécula, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ (metacrilato de metilo), é usada como precursora de um determinado tipo de polímero, o polimetacrilato de metilo, que é obtido por uma reacção de adição.
- a) Descreva a estrutura molecular do metacrilato de metilo, indicando as hibridações dos átomos de carbono e oxigénio, os ângulos entre ligações, os tipos de ligações e a eventual existência de pares de electrões não partilhados.
- b) Escreva a estrutura do polímero e indique quais as diferenças em relação à estrutura molecular do monómero.
- A.4 O Nylon-6,6 é um polímero, obtido por condensação da hexametilendiamina, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ com o ácido adípico, $\text{COOH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$, libertando-se duas moléculas de água por cada mero formado.

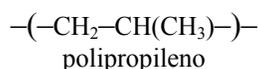
- Descreva detalhadamente a estrutura de cada um dos monómeros, indicando a hibridação dos átomos de carbono, oxigênio e azoto, os ângulos entre as ligações, os tipos de ligações e ainda, caso existam, os pares de electrões não ligantes e as ligações deslocalizadas.
- Esquematize a reacção de polimerização.
- Diga quais os tipos de forças intermoleculares presentes no polímero, indicando a sua importância relativa. Justifique.

A.5 As seguintes moléculas $(\text{COOH})\text{C}_6\text{H}_5(\text{COOH})$ e $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ podem combinar-se para dar origem a um polímero de condensação, o polietilenotereftalato.

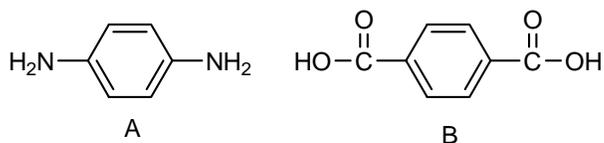
- Esboce a reacção de polimerização.
- Indique, justificando qual o tipo de interacções intermoleculares presentes entre cadeias do polímero.

A.6 O polipropileno e o poli(tereftalato de etileno) são dois polímeros de uso comum. O poli(tereftalato de etileno) é obtido por reacção de condensação do etilenoglicol, $(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})$, com o ácido tereftálico, $(\text{COOH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (nesta fórmula C_6H_4 representa um anel benzénico, que se encontra ligado a dois grupos COOH em posição *para* ou 1,4).

- Esquematize a reacção de condensação e indique qual a unidade repetitiva (mero).
- Qual o monómero e qual o tipo de reacção de formação do polipropileno?



A.7 O Kevlar é um polímero utilizado em coletes à prova de bala ou em capacetes para motociclistas. É obtido através de uma reacção de condensação da *p*-fenilenodiamina (A) com o ácido tereftálico (B), com eliminação de duas moléculas de água.



O polietileno é um polímero de adição obtido a partir do eteno e é usado por ex. em sacos de plástico de supermercado.

- Descreva a estrutura de uma das moléculas (A ou B) à sua escolha, indicando a hibridação dos átomos de carbono, azoto e oxigénio, os ângulos entre as ligações, os tipos de ligação, e os pares de electrões não ligantes quando existam.
- Escreva a fórmula de estrutura das unidades repetitivas de cada um dos polímeros (mero).
- Compare as interacções entre cadeias no polietileno e no Kevlar.

A.8 Numa experiência para medir a massa do polietileno (que consiste em longas cadeias de $\text{---}(\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---})\text{---}$ dissolvem-se 2.2 g de polietileno em tolueno, de modo a perfazer um volume de 100 ml de solução. A pressão osmótica, π , está relacionada com a concentração molar do polímero, M, através da expressão $\pi = MRT$. Foi medida a 25 °C como 1.1×10^{-2} atm (esta pressão corresponde a uma coluna de 13 cm da solução de tolueno).

Calcule a massa molar do polietileno.

PROBLEMAS DO CAPÍTULO 6- METAIS

- 6.1 Considere o sódio que cristaliza numa estrutura cúbica de corpo centrado.
- Calcule a densidade teórica do sódio, sabendo que cristaliza segundo uma estrutura cúbica de corpo centrado e que a aresta da célula unitária é 0.424 nm.
 - Diga qual o número de átomos vizinhos mais próximos de cada átomo de sódio
 - Qual a distância mais curta entre átomos de sódio.
 - Determine a percentagem de volume livre no cristal.
- 6.2 Um metal X cristaliza numa estrutura cúbica de corpo centrado (c.c.c.). A sua densidade absoluta (massa volúmica) é de 1.011 g cm^{-3} e a aresta da célula unitária é 4.23 \AA .
- Determine o raio metálico do elemento X.
 - Determine a sua massa atómica e identifique-o recorrendo à Tabela Periódica.
- 6.3 O cálcio é um metal que cristaliza numa estrutura cúbica de faces centradas. Sabendo que o seu raio metálico é 180 pm, calcule o número de células unitárias existentes em 1 cm^3 .
- 6.4 A platina cristaliza no sistema cúbico, com uma estrutura cúbica de faces centradas de aresta 3.923 \AA .
Uma determinada amostra de platina tem 2% de impurezas de paládio, que cristaliza na mesma estrutura embora com diferente aresta.
- Diga, justificando, se se trata de uma liga intersticial ou substitucional.
 - Calcule a massa volúmica da amostra, admitindo que para esse teor de impurezas considera-se não haver alteração das dimensões da célula unitária (em rigor existe uma variação linear quando as soluções sólidas existem em toda a gama).
- 6.5 O ferro apresenta para temperaturas inferiores a $914 \text{ }^\circ\text{C}$ uma estrutura cúbica de corpo centrado (que se denomina por Fe- α) e para temperaturas entre $914 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1391 \text{ }^\circ\text{C}$ exhibe uma estrutura cúbica de faces centradas (Fe- γ).
O raio metálico do ferro é 1.241 \AA que se admite não variar com a temperatura.
- Calcule a relação existente entre a densidade do Fe- α e a do Fe- γ .
 - A capacidade de introduzir átomos pequenos, como por exemplo o de carbono para a formação de ligas, depende da existência de interstícios. Em qual das estruturas acha possível haver uma maior percentagem de carbono intersticial. Justifique.
 - Por que razão não se conseguem grandes percentagens de carbono intersticial? O limite de solubilidade na fase mais rica em carbono (austenite) é de 2.08% a $1148 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 6.6 O zinco ($Z=30$) cristaliza numa estrutura hexagonal. A célula unitária convencional é um prisma hexagonal, com aresta da base $a = 2.665 \text{ \AA}$ e altura $c = 4.947 \text{ \AA}$.
Calcule a massa volúmica do zinco.
- 6.7 A prata e o cobre são dois dos metais usados na cunhagem de moedas, podendo formar ligas.

Uma amostra de prata contém 2% de impurezas de cobre. Ambos os metais cristalizam numa estrutura cúbica de faces centradas (c.f.c.). O parâmetro da malha (aresta da célula unitária) varia linearmente com a composição. O raio metálico da prata é 1.45 Å e o do cobre é 1.28 Å.

- As impurezas de cobre são intersticiais ou substitucionais? Apresente cálculos justificativos.
- Qual a densidade absoluta (também designada por massa volúmica ou massa específica) dessa amostra? Compare com o valor teórico para a prata pura.
- Que percentagem de lacunas daria origem numa amostra de prata pura a uma densidade idêntica à da amostra com 2% de impurezas de cobre?

6.8 Com base no modelo das bandas de energia dos metais, explique:

- Por que é que a temperatura de fusão dos elementos com configuração $ns^2(n-1)d^{10}$ é menor do que a dos elementos que os precedem, enquanto que os de configuração ns^2 têm ponto de fusão maior do que os de configuração ns^1 ?
- Havendo totalidade possível de 18 electrões de valência por período para $n \geq 4$, por que é que os máximos dos pontos de fusão não ocorrem para 9 electrões de valência?
- Siga na tabela periódica a variação das temperaturas de fusão ao longo do 4º período. Com base na observação feita, aponte possíveis razões para as limitações do modelo utilizado. [Note, no entanto, que ele foi satisfatório para as alíneas a) e b)].

PROBLEMAS- ANEXO B: PROPRIEDADES ELÉCTRICAS

B.1 A condutividade eléctrica do cobre puro a 300 K é $5.96 \times 10^2 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ e a sua massa volúmica é 8960 kg/m^3 . Calcule:

- A densidade electrónica.
- O tempo médio entre colisões (também chamado tempo de relaxação).
- O livre percurso médio, admitindo como válida a aproximação do gás de electrões do modelo de Drude.

B.2 O alumínio e o germânio são dois materiais de grande importância na indústria electrónica. A estrutura cristalina do alumínio é cúbica de faces centradas ($a = 4.050 \text{ Å}$) e o germânio tem a estrutura cristalina do diamante, com $a = 5.6575 \text{ Å}$.

- Descreva os tipos de ligação química nestes dois materiais, explicitando claramente as diferenças entre eles.
- Com base no valor da massa volúmica do germânio, que pode ver na tabela periódica, calcule o número de átomos por célula unitária.
- A energia de Fermi para o alumínio é 11.6 eV. Admitindo um modelo quântico do electrão livre (modelo de Sommerfeld), calcule a velocidade dos electrões no nível de Fermi.
- A condutividade eléctrica é dada por $\sigma = (n e^2 \tau)/m$ em que n é a densidade electrónica e τ o tempo de relaxação ou tempo entre colisões. Para o alumínio a 293 K a resistividade eléctrica é $2.82 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$. Faça uma estimativa do livre percurso médio do electrão a essa temperatura usando o modelo de Sommerfeld.
- Se dopar germânio com alumínio, que tipo de semiconductor (p ou n) obtém? Justifique. O efeito do dopante sobre a condutividade do germânio é mais importante a baixa temperatura (250 K) ou a temperatura elevada (350 K)?
- A resistividade do germânio puro, a 300 K, é $0.46 \Omega \text{ m}$. Sabendo que a razão entre a mobilidade dos electrões e a mobilidade dos buracos é 2.05, e que a densidade de portadores de carga negativos é $2.4 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$, calcule as mobilidades dos electrões e dos buracos.

B.3 Duas amostras diferentes de um metal têm resistividades residuais de $5 \times 10^{-12} \Omega \text{ m}$ (amostra A) e de $2 \times 10^{-11} \Omega \text{ m}$ (amostra B). Que conclusões pode tirar dos diferentes valores das resistividades residuais?

B.4 Na tabela seguinte indicam-se os valores de algumas das propriedades físicas do silício e do germânio,

Propriedades físicas a T=300 K	Si	Ge
Hiato (eV)	1.1	0.67
Mobilidade electrónica, μ_n ($\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	0.135	0.39
Mobilidade de buracos, μ_p ($\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	0.048	0.19
Densidade electrónica intrínseca, n (m^{-3})	1.5×10^{16}	2.4×10^{19}
Resistividade intrínseca, ρ ($\Omega \text{ m}$)	2300	0.46
Massa volúmica, (kg m^{-3})	2.33×10^3	5.32×10^3

- Descreva a ligação química entre os átomos nestes materiais (tipo de ligação, ângulos entre ligações, etc.)
- Calcule a condutividade eléctrica silício intrínseco a 400 K.
- O germânio, tipo p, utilizado em transistores tem uma densidade de "buracos" $p = 1.9 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$. Calcule a resistividade do germânio-p a T = 300 K.
- Que elementos se devem adicionar ao germânio para obter germânio-p? Justifique.

B.5 Uma amostra de silício a 300K encontra-se dopada com 1.4×10^{22} átomos de boro por metro cúbico.

- Admitindo que há completa ionização dos átomos dopantes, e considerando as mobilidades independentes do teor de impurezas, calcule a condutividade eléctrica dessa amostra a 300 K.
- Determine a razão entre o número de átomos de boro e o número de átomos de Si na amostra anterior.

PROBLEMAS DO CAPÍTULO 7: SÓLIDOS IÓNICOS

7.1 O cloreto de lítio (LiCl) e o fluoreto de sódio (NaF) cristalizam numa estrutura cúbica do tipo "cloreto de sódio".

Nos cristais iónicos, consideram-se os iões como esferas rígidas que ficam tangentes umas às outras num arranjo que depende dos tamanhos relativos dos aniões e catiões. A "estrutura do cloreto de sódio" é frequentemente descrita como uma estrutura compacta cúbica de faces centradas (cfc) dos aniões, ocupando os catiões os interstícios octaédricos, de forma análoga à das impurezas intersticiais nas estruturas compactas dos metais.

Raios iónicos (Å)

Li^+	Na^+	F^-	Cl^-
0.60	0.95	1.36	1.81

- Determine as arestas das células unitárias do LiCl e do NaF.

b) Qual dos dois compostos tem maior ponto de fusão? Justifique

Nota: Considere que o expoente n na expressão de Max Born que dá a energia de repulsão das nuvens electrónicas, obtido por medidas de compressibilidade, é idêntico para ambos os compostos ($n = 7$).

7.2 O sulfureto de magnésio, MgS , é uma substância iónica que cristaliza no sistema cúbico, com uma estrutura do tipo cloreto de sódio.

Sabe-se que a distância entre os centros dos iões S^{2-} e Mg^{2+} é 2.60 \AA .

- Qual é a aresta da célula unitária?
- Calcule a densidade do sulfureto de magnésio.
- A energia reticular do sulfureto de magnésio é maior ou menor do que a do cloreto de sódio? Justifique.

7.3 A fluorite (CaF_2) cristaliza no sistema cúbico com uma célula unitária representada nas suas folhas teóricas

- Quantas unidades de fórmula química CaF_2 existem por célula unitária.
- Quais os números de coordenação dos iões fluoreto (F^-) e cálcio (Ca^{2+})?
- Qual a aresta do cubo, sabendo que a massa volúmica do composto (densidade absoluta) é de 3.180 g cm^{-3} .
- Sabendo que o raio iónico do anião fluoreto é 1.33 \AA , determine o raio iónico do catião Ca^{2+} (admita que os iões são esferas que ficam em contacto umas com as outras).

7.4 O brometo, de prata é um sólido iónico, que cristaliza com a estrutura do cloreto de sódio, com aresta da célula unitária de 5.7745 \AA .

- Determine a distância mais próxima entre: (i) Um catião e um anião. (ii) Dois catiões.
- O fluoreto de prata, AgF , cristaliza com o mesmo tipo de estrutura do brometo, de prata. Diga, justificando, qual deles tem maior energia reticular.

7.5 O cloreto de céσιο é uma substância iónica que cristaliza numa estrutura cúbica simples. Pode-se escolher a célula unitária de modo aos iões cloreto ocuparem os vértices do cubo e o ião Cs^+ o centro do cubo ou vice-versa. Sabendo que a distância internuclear mais curta catião-anião, é 3.571 \AA , determine:

- A aresta da célula unitária.
- A densidade absoluta (massa volúmica) do cloreto de céσιο.

PROBLEMAS DO CAPÍTULO 8: TERMODINÂMICA QUÍMICA

8.1 O benzeno (C_6H_6) tem uma temperatura de fusão $T_{\text{fb}} = 5.5 \text{ }^\circ\text{C}$ e uma entalpia de fusão $\Delta H_{\text{fb}} = 10.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ao passo que a água congela a $T_{\text{fa}} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ e tem uma entalpia de fusão $\Delta H_{\text{fa}} = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$. Imagine que uma mistura de 1 mole de gelo e 1 mole de água líquida a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ é posta em contacto térmico com uma mistura de 1 mole de benzeno sólido com 1 mole de benzeno líquido a $5.5 \text{ }^\circ\text{C}$ (sem que haja mistura entre o sistema água e o sistema benzeno). Descreva o que então acontece e caracterize qualitativamente a situação final.

8.2 A entalpia de formação do sólido iónico óxido de magnésio (MgO) a partir dos elementos é $\Delta H^{\circ}_{\text{f}} = -601.70 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Calcule a energia reticular do MgO, sendo conhecidos os seguintes dados:

Energia da primeira ionização do magnésio: $+736 \text{ kJ mol}^{-1}$

Energia da segunda ionização do magnésio: $+1450 \text{ kJ mol}^{-1}$

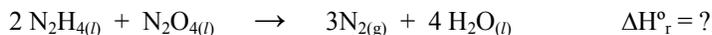
Varição de entalpia para o processo $\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{O}^-$ $\Delta H = -141 \text{ kJ mol}^{-1}$

Varição de entalpia para o processo $\text{O}^- + \text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ $\Delta H = +844 \text{ kJ mol}^{-1}$

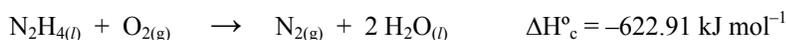
Energia de dissociação da ligação $\text{O}=\text{O}$: $+146 \text{ kJ mol}^{-1}$

Entalpia de sublimação do magnésio: $+147.7 \text{ kJ mol}^{-1}$

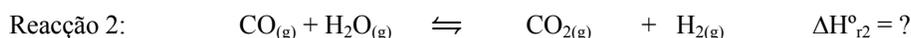
- 8.3 A hidrazina (N_2H_4) é utilizada na propulsão de foguetes juntamente com o tetróxido, de diazoto (N_2O_4). A reacção entre os dois reagentes no estado líquido origina produtos de reacção não poluentes



Conhecem-se os seguintes dados termodinâmicos do $\text{N}_2\text{O}_{4(l)}$: $\Delta H^\circ_f = -19.564 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta G^\circ_f = +97.521 \text{ kJ mol}^{-1}$ e a entalpia de combustão da hidrazina é



- O que significa o facto de a energia de Gibbs de formação padrão do $\text{N}_2\text{O}_{4(l)}$ ser positiva?
 - Calcule a variação de entalpia, ΔH°_r , para a reacção da $\text{N}_2\text{H}_{4(l)}$ com o $\text{N}_2\text{H}_{4(l)}$ a 298.15 K e 1 atm .
 - Sabendo que a entalpia de formação padrão da água líquida é $\Delta H^\circ_f = \Delta H^\circ_f = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, calcule a entalpia de formação padrão da hidrazina líquida.
- 8.4 Considere as duas reacções seguintes, ambas, no estado gasoso, e os dados termodinâmicos a 298.15 K :



Dados termodinâmicos:

$$\Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = -241.82 \text{ kJ mol}^{-1}$$

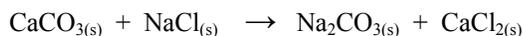
$$S^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = 188.83 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S^\circ (\text{CO}_{(g)}) = 197.65 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S^\circ (\text{CO}_{2(g)}) = 213.74 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S^\circ (\text{H}_{2(g)}) = 130.68 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

- Ache a variação de entalpia para a reacção 2 no sentido directo, a 298.15 K
 - Calcule a variação de energia de Gibbs padrão e a constante de equilíbrio para a reacção 2, à mesma temperatura.
 - Habitualmente a reacção 2 processa-se a $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Indique o efeito do aumento de temperatura.
- 8.5 O carbonato de sódio, Na_2CO_3 , é um reagente utilizado na produção de vidro. Tem de ser preparado a partir de dois compostos muito abundantes na Natureza, o carbonato de cálcio, CaCO_3 , e o cloreto de sódio, NaCl . O processo consta de várias etapas, mas a reacção global é



A partir dos dados termodinâmicos apresentados abaixo conclua se:

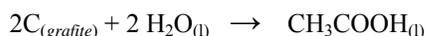
- A reacção é ou não espontânea nas condições padrão e a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- A reacção é endotérmica ou exotérmica nas condições padrão e a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

- c) Calcule a variação da entropia total (sistema + vizinhança exterior) para a reacção nas condições referidas.
 d) Explique se o aumento de temperatura favorece ou desfavorece a reacção pretendida.

Dados termodinâmicos (25 °C)

Composto	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/mol K)
CaCO _{3(s)}	-1 206.9	-1 128.8	92.9
NaCl _(s)	-411.0	-384.0	72.38
Na ₂ CO _{3(s)}	-1 130.9	-1 047.67	135.98
CaCl _{2(s)}	-794.96	-750.19	113.8

- 8.6 a) Calcule ΔH° para a reacção



a partir das entalpias de combustão padrão da grafite ($\Delta H_c^\circ = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) e do ácido acético ($\Delta H_c^\circ = -874.2 \text{ kJ mol}^{-1}$).

- b) Diga se a reacção é espontânea ou não nas condições padrão.

Dados:

	$C_{(grafite)}$	$H_2O_{(l)}$	$CH_3COOH_{(l)}$
S° (J/mol K)	5.69	69.96	160.00

- 8.7 O N₂O é usado em anestesia e não reage com o oxigénio, ao contrário do óxido de azoto, NO, também chamado óxido nítrico, e que é um poluente com efeitos nocivos para o ambiente. Para este, sabe-se que, a 25 °C,



- a) Diga, justificando, se a reacção 2 é favorecida no Continente Antártico por causa das temperaturas extremamente negativas ou nos gases de escape dos motores de automóveis e aviões por causa das temperaturas muito altas a que estão os gases oxigénio e azoto?
 b) Pretende-se saber se o óxido de diazoto poderá ser um poluente indirecto, convertendo-se no segundo composto, o NO.



Com base nas reacções anteriores e nos dados abaixo, mostre, recorrendo à função de estado termodinâmica adequada para o efeito, se a reacção 3 é ou não espontânea a 25 °C.

Dados termodinâmicos a 25 °C e 1 atm:

Entalpias de formação padrão:	NH ₄ NO _{3(s)}	-365.56 kJ mol ⁻¹
	H ₂ O _(g)	-242 kJ mol ⁻¹
Entropias padrão:	NO _(g)	+210.6 J K ⁻¹ mol ⁻¹
	N ₂ O _(g)	+220 J K ⁻¹ mol ⁻¹
	O _{2(g)}	+205 J K ⁻¹ mol ⁻¹

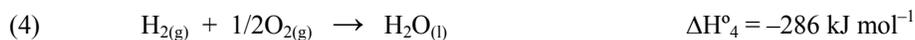
- 8.8 A cal viva é o nome comum do óxido de cálcio, CaO, e é obtida por decomposição do calcário (carbonato de cálcio, CaCO₃)



A reacção do óxido de cálcio com água dá hidróxido de cálcio, de acordo com a reacção



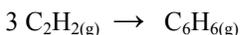
Conhecem-se também as entalpias das seguintes reacções:



(Os valores das variações de entalpia padrão são a 25 °C)

- Calcule a entalpia de formação padrão do hidróxido de cálcio sólido a 25 °C, $\Delta H^\circ_f(\text{Ca(OH)}_{2(s)})$.
- Explique por que é que na preparação da cal, a reacção (1) é feita em fornos a alta temperatura e com chaminé para exaustão de gases.

8.9 O benzeno, pode ser obtido em laboratório por uma reacção em que o reagente é o acetileno (ou etino) na presença de catalisadores.



A variação de entropia para esta reacção a 25 °C e condições padrão é $\Delta S^\circ = -333.51 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Conhecem-se a essa temperatura e condições padrão, as entalpias de combustão tanto do acetileno como do benzeno gasosos (produtos de reacção: dióxido de carbono gasoso e água líquida):

$$\Delta H^\circ_c(\text{C}_2\text{H}_{2(g)}) = -1299.58 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_c(\text{C}_6\text{H}_{6(g)}) = -2530.48 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Com base nestes dados, responda às seguintes questões:

- Qual a variação de entalpia padrão para a reacção dada, a 25 °C?
- Nas condições dadas, a reacção é ou não espontânea? Apresente os cálculos justificativos.
- A que temperatura a entropia do acetileno é igual à do benzeno? Justifique.

8.10 Fazendo a aproximação de considerar independentes da temperatura a entalpia e a entropia de reacção, utilize os dados termodinâmicos das Tabelas, para determinar a temperatura a que é possível decompor o $\text{CaCO}_{3(s)}$, à pressão de 1 atm.

Tabela:	$\Delta H^\circ_f(\text{CaCO}_{3(s)}) = -1206.9 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ(\text{CaCO}_{3(s)}) = 92.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
	$\Delta H^\circ_f(\text{CaO}_{(s)}) = -635.09 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ(\text{CaO}_{(s)}) = 39.75 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
	$\Delta H^\circ_f(\text{CO}_{2(g)}) = -393.51 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ(\text{CO}_{2(g)}) = 213.74 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

PROBLEMAS DO CAPÍTULO 9: EQUILÍBRIO QUÍMICO

9.1 Num recipiente fechado de 50 l são colocados 90 g de água e 112 g de monóxido de carbono. O recipiente é aquecido a 1000 °C e permanece a esta temperatura o tempo suficiente para se atingir o seguinte equilíbrio:

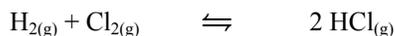


A essa temperatura, a constante de equilíbrio é $K_p=K_c = 2/3$

Considere desprezável a variação de volume do recipiente.

- Qual a pressão a que se deu a reacção?
- Qual o número de moles de cada substância presentes no equilíbrio?
- Qual o efeito do aumento de temperatura sobre o equilíbrio? Justifique.

9.2 Considere a reacção de síntese do HCl gasoso, a 25 °C:



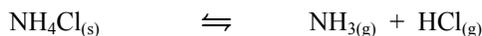
a) Determine a energia de Gibbs de formação padrão do HCl gasoso, a 25 °C.

Dados	$\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{Cl}_{2(\text{g})}$	$\text{HCl}_{(\text{g})}$
ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	–	–	–92.31
S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	130.68	223.07	186.91

b) Se, num determinado instante, as pressões parciais de cada um dos 3 gases, H_2 , Cl_2 e HCl , forem de 0.25 atm, diga em que sentido irá evoluir espontaneamente a reacção, a 25 °C.

9.3 As energias de Gibbs de formação padrão a 25 °C para o $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{s})}$, $\text{NH}_{3(\text{g})}$ e $\text{HCl}_{(\text{g})}$, são: –202.87 kJ mol⁻¹ para o $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{s})}$, –16,45 kJ mol⁻¹ para o $\text{NH}_{3(\text{g})}$ e –95,30 kJ mol⁻¹ para o $\text{HCl}_{(\text{g})}$.

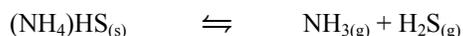
a) Calcule a energia de Gibbs padrão, a 25 °C, para a seguinte reacção:



b) Calcule a constante de equilíbrio para esta decomposição, a 25 °C.

c) Calcule a pressão parcial de equilíbrio do HCl sobre a amostra sólida, à mesma temperatura.

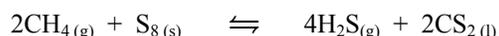
9.4 A decomposição do hidrogenossulfureto de amónio processa-se de acordo com a seguinte reacção



Colocaram-se num recipiente fechado de 2 dm³, onde previamente se fizera o vácuo, 2.500 g de sólido a 298 K. Quando se atingiu o equilíbrio, verificou-se que ainda havia sólido por reagir. O volume do recipiente foi então aumentado de forma muito lenta. Idealmente pode admitir-se que após cada incremento de volume, suposto infinitesimal, a reacção atinge sempre o equilíbrio.

Calcule a constante de equilíbrio K_p desta reacção a 298 K, sabendo que quando o volume atingiu 3.37 dm³, decompôs-se a última quantidade (também infinitesimal) de hidrogenossulfureto de amónio.

9.5 Considere a reacção do gás metano com enxofre a 25 °C, para dar sulfureto de hidrogénio e sulfureto de carbono, dá-se de acordo com a seguinte equação química:

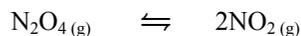


Conhecem-se os seguintes dados termodinâmicos:

$\text{CH}_4_{(\text{g})}$	$\Delta H_f^\circ = -74.81 \text{ kJ mol}^{-1}$
	$\Delta G_f^\circ = -50.72 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$	$\Delta H_f^\circ = -20.63 \text{ kJ mol}^{-1}$
	$\Delta G_f^\circ = -33.56 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{CS}_2_{(\text{l})}$	$\Delta H_f^\circ = +89.70 \text{ kJ mol}^{-1}$
	$\Delta G_f^\circ = +65.27 \text{ kJ mol}^{-1}$

- Determine a constante de equilíbrio K_p para a reacção.
- O aumento de temperatura favorece a reacção no sentido directo ou no sentido inverso?

9.6 A variação de entalpia padrão da reacção de decomposição:



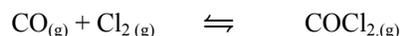
é 54.4 kJ mol^{-1} a 25°C .

- Calcule a variação de entalpia de formação padrão do N_2O_4 a 25°C .
- Determine a percentagem de decomposição quando 1 mole de N_2O_4 se decompõe a 46°C , num recipiente que se pode considerar rígido (não expansível nem compressível), sabendo que a pressão inicial era de 0.5 atm .
- Diga, justificando qualitativamente, qual o efeito da temperatura e da pressão na extensão da reacção de decomposição do N_2O_4 .

Dados: $\Delta H_f^\circ(\text{NO}_2(\text{g})) = +33.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $T = 25^\circ\text{C}$.
 $K_p = 0.66$ a $T = 46^\circ\text{C}$.

9.7 Introduziu-se num recipiente de 40 litros, à temperatura constante de 682 K , 0.686 mol de monóxido de carbono e 0.728 mol de cloro, tendo o recipiente sido selado logo após estas adições. Verificou-se que a pressão no interior do recipiente descia lentamente até estabilizar em 1.22 atm .

Sabendo que se dá a reacção de síntese do fosgénio, COCl_2



calcule :

- a composição molar da mistura no equilíbrio.
- a constante de equilíbrio K_p para a reacção a 682 K .

9.8 O pH de uma solução de ácido nitroso (HNO_2) 0.015 M é 2.63 .

- Determine K_a .
- Uma solução de idêntica concentração de ácido nítrico, que é um ácido forte, que pH teria?
- Um volume de 50 ml dessa solução de ácido nitroso vai ser titulado com uma solução de hidróxido de potássio 0.06 M . Que volume desta solução se gasta para atingir o ponto de equivalência.
- Qual o pH da solução quando se atinge o ponto de equivalência?

9.9 Duas soluções a 25°C , respectivamente de ácido clorídrico HCl e de ácido cloroso HClO_2 , têm a mesma concentração molar, mas o pH é de 1.00 para a primeira e de 1.55 para a segunda.

- Qual é essa concentração molar?
- Determine o K_a para o HClO_2

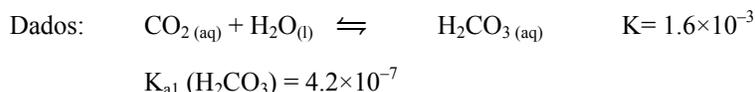
9.10 Preparou-se uma solução 0.1 M em ácido fluorídrico a 25°C (num recipiente de plástico uma vez que HF ataca o vidro). Verificou-se que o pH da solução era 2.24 .

- Diga, justificando, se se trata de um ácido fraco ou forte.
- Determine a constante de dissociação ácida do ácido fluorídrico a 25°C .

9.11 Como sabe, as águas naturais provenientes de nascentes em terrenos graníticos têm valores de pH menores do que 7, à temperatura de 25 °C, tipicamente cerca de 5.

- Qual é a razão para esse facto?
- Suponha que alguém teve a ideia de engarrafar água recém destilada, mas queria que o produto engarrafado tivesse pH=5 a 25 °C, pelo que decidiu adicionar ácido acético, um produto natural existente no vinagre. Sabendo que a constante de acidez do ácido acético é $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$, qual teria de ser a concentração de ácido acético nessa água?

9.12 Calcule a concentração de CO₂ (em g por litro) dissolvido numa água destilada que, após equilíbrio com o ar, a 25 °C, apresenta um pH de 5.60.



9.13 A constante de equilíbrio para a solubilidade do sulfato de prata em água (também chamada produto de solubilidade) a 25 °C é 1.2×10^{-5} . Calcule a solubilidade em mol/dm³ do Ag₂SO₄ em água a essa temperatura.

9.14 Recorrendo aos dados termodinâmicos indicados na tabela abaixo, determine o produto de solubilidade do brometo de prata a 25 °C.

Explique, com base nos dados da tabela, se o produto de solubilidade aumenta ou diminui com o aumento de temperatura.

Dados termodinâmicos (25 °C) :

Substância	ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	ΔG_f° (kJ mol ⁻¹)	S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
AgBr _(s)	-100.4	-96.9	107.1
Ag ⁺ _(aq)	+105.58	+77.11	72.68
Br ⁻ _(aq)	-121.55	-103.96	82.4

9.15 O produto de solubilidade do cloreto de prata, AgCl, em água é 1.69×10^{-10} a 25 °C.

- Qual a solubilidade do cloreto de prata em água expresso em g/litro
- Se se acrescentar AgCl sólido a uma solução 0.55 M em NaCl, quantos gramas de AgCl se dissolverão por litro dessa solução?

9.16 O nitrato de prata, AgNO₃, e o cloreto de sódio, NaCl são ambos electrólitos fortes solúveis em água.

- A mistura de 20 ml de uma solução de AgNO₃ 0.020 M com 80 ml de uma solução de NaCl 0.010 M dá ou não origem à precipitação do sólido AgCl? Dado: O produto de solubilidade para o AgCl é $K_{ps} = 1.69 \times 10^{-10}$ a 25 °C.
- Após a mistura e eventual formação de precipitado, qual dos iões, Ag⁺, Cl⁻, Na⁺ ou NO₃⁻ tem maior concentração em solução? E qual tem menor? Justifique.

PROBLEMAS DO CAPÍTULO 10: ELECTROQUÍMICA E CORROSÃO

10.1 A equação química dada abaixo, traduz a reacção global de uma célula voltaica.

a) Determine a f.e.m. (força electromotriz) da célula, pilha quando as concentrações são as indicadas.

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0.050 \text{ M}, [\text{Ni}^{2+}] = 1.40 \text{ M}$$

b) Calcule a constante de equilíbrio para a reacção: $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Ni}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$

10.2 Uma pilha voltaica tem um eléctrodo de zinco em contacto com uma solução na qual a concentração de Zn^{2+} é 0.5 mol/l e o outro eléctrodo é de cobre em contacto com uma solução de Cu^{2+} de concentração desconhecida. A 25 °C a f.e.m. da pilha é 0.98 V. Determine a concentração da solução de Cu^{2+} .

10.3 Quando, em células galvânicas, os pares redox estão em fase líquida ou gasosa, usam-se eléctrodos inertes de platina ou de grafite.

Uma dada célula é constituída por um eléctrodo de grafite em contacto com uma solução aquosa de Ce^{4+} 0.01 M e Ce^{3+} 0.001 M em meio de ácido nítrico 1 M. Esse compartimento encontra-se ligado por uma ponte salina a um outro onde existem em solução iões Fe^{2+} e Fe^{3+} em concentrações desconhecidas, no qual mergulha um eléctrodo de platina. A temperatura é de 25 °C. A força electromotriz da pilha é 1.0 V.

a) Escreva as reacções parciais de eléctrodo da pilha, indicando qual é o ânodo e qual é o cátodo.

b) Determine a razão das concentrações $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$

c) Determine a constante de equilíbrio para a reacção global a 25 °C.

10.4 Uma célula electroquímica é constituída por dois compartimentos ligados por uma ponte salina. No primeiro compartimento, um eléctrodo de ferro está mergulhado numa solução aquosa de Fe^{2+} . No segundo compartimento, existe uma solução aquosa Fe^{2+} e Fe^{3+} , onde mergulha um eléctrodo de platina. Verificou-se num determinado instante que a concentração em Fe^{2+} nos dois compartimentos era igual, com o valor 1.0×10^{-2} M. Nesse instante, a força electromotriz da pilha era 1.179 V.

a) Qual era nesse instante a concentração de Fe .

b) Deixa-se a pilha a funcionar (circuito fechado). Passado algum tempo, em qual dos compartimentos a concentração de Fe^{2+} será maior?

10.5 O eléctrodo padrão de AgCl/Ag é formado por um fio de prata e $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ em contacto com uma solução 1 M em iões Cl^- .

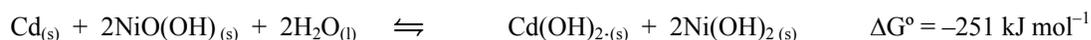
A força electromotriz de uma pilha formada por este eléctrodo e por um eléctrodo de Cu^{2+}/Cu é de 0.070 V, a 25 °C.

a) Identifique o cátodo e o ânodo e escreva as reacções parciais de eléctrodo da pilha. Determine a força electromotriz padrão da pilha.

b) Determine a concentração molar de iões Cu^{2+} .

c) Determine a constante de equilíbrio para a reacção global da pilha.

10.6 As pilhas comerciais de cádmio-níquel são muito utilizadas em equipamentos electrónicos e em pequenas ferramentas eléctricas. O electrólito é uma solução aquosa de hidróxido de potássio. Têm ainda a particularidade de serem recarregáveis. A reacção global da pilha a 25 °C é a seguinte:



a) Escreva as semi-reacções do ânodo e do cátodo.

b) Determine a força electromotriz padrão da pilha.

c) Sabendo que o cádmio, é o reagente limitante, do qual existem 10 g numa pilha, calcule o tempo necessário para recarregar uma pilha que estava completamente descarregada, se a carga (durante a qual a pilha funciona como célula electrolítica) for feita sob uma corrente constante de 0.55 A.

10.7 Uma pilha de combustível usa os gases metano e oxigénio a 25 °C, que borbulham respectivamente nos compartimentos anódico e catódico. O electrólito é uma solução de hidróxido de potássio, KOH. A reacção global é



a) Escreva as semi-reacções do ânodo e do cátodo.

b) Calcule a f.e.m. padrão da célula, sendo dado o valor de ΔG° para a reacção global, $\Delta G^\circ = -818.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

c) Qual seria a f.e.m. padrão se a reacção se desse em meio ácido?

d) Se a corrente debitada pela pilha for de 9 A, qual terá de ser a taxa de alimentação de metano no compartimento do ânodo em kg/hora?

10.8 Uma pilha de combustível usa os gases etano e oxigénio que borbulham respectivamente nos compartimentos anódico e catódico. O electrólito é uma solução de um ácido forte.

A reacção global é $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + 7/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Substância	$\Delta H_f^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta G_f^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-84.5	-32.9
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.51	-394.36
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.8	-237.2

a) A partir dos dados termodinâmicos, determine a força electromotriz ou potencial da pilha, admitindo que a pressão de alimentação dos gases é 1 atm.

c) Escreva as semi-reacções de oxidação e de redução e indique os respectivos potenciais de redução padrão.

10.9 A electrolise da água para dar oxigénio e hidrogénio é feita acidificando-a e utilizando eléctrodos inertes (p.ex. de platina) que são ligados aos pólos positivo e negativo de uma fonte de alimentação. A reacção global da electrolise é



a) Escreva as semi-reacções do ânodo e do cátodo (lembre-se que o meio é ácido).

b) Durante quanto tempo a célula de electrolise deveria funcionar com a corrente de 0.10 A, de modo a produzir-se 100 litros de hidrogénio à pressão de 1 atm e a 25 °C?

10.10 A corrosão do ferro em meio ácido pode ser descrita pelas seguintes reacções de eléctrodo:



Qual é a f.e.m. da pilha espontânea assim formada se a concentração de Fe^{2+} for 10^{-4} M e o oxigénio for proveniente do ar onde existe numa percentagem em volume de 20.9%, a 25 °C e 1 atm., e o meio aquoso tiver $\text{pH} = 3$.

- 10.11 Quando uma peça de zinco ligada a uma de ferro se mergulham em água, em qual delas se inicia o processo de corrosão?
Indique as reacções de oxidação e redução que podem ocorrer.
- 10.12 Explique a razão por que a estanhagem do ferro não é um processo eficaz contra a corrosão se o meio for abrasivo e húmido.
- 10.13 Uma das práticas de protecção contra a corrosão consiste na utilização de ânodos de sacrifício.
- Porque razão não se utilizam eléctrodos de sódio ou de prata como ânodos de sacrifício contra a corrosão do ferro? (Exclua as considerações de carácter económico).
 - Qual é o valor máximo da corrente eléctrica (supondo-a constante ao longo do tempo) que flui entre o ânodo de sacrifício e o ferro, se pretender que um eléctrodo de magnésio com 100 g tenha um tempo de vida útil de 5 anos?
- 10.14 Indique, justificando, se as seguintes afirmações são verdadeiras ou falsas.
- A - A corrosão de uma peça de ferro ocorre com igual velocidade se ela for imersa em água destilada ou em água do mar, desde que o teor de oxigénio dissolvido for igual.
- B - A corrosão de uma peça de ferro imersa numa água desarejada (sem oxigénio dissolvido) é mais, favorável se o pH aumentar de 4 para 6.
- 10.15 Uma das montagens efectuadas na aula de laboratório, consistiu em ligar um prego de ferro a uma barra de zinco com um fio metálico e mergulhar ambas as peças num gel que continha dois indicadores: fenolftaleína que indica um excesso de OH^- relação a H_3O^+ pela passagem de incolor a carmim, e ferricianeto de potássio que passa de amarelo a azul quando há Fe^{2+} em solução.
- Justifique por que razão nesta experiência não aparece cor azul em torno do prego.
 - O que aconteceria se a barra de zinco fosse retirada totalmente para fora do gel, embora mantendo o contacto eléctrico com o prego através do fio metálico? Justifique.