

Resolução do Exame de Química Geral (1ª Data, 18/1/08)

1ª Questão

a) O princípio da incerteza de Heisenberg afirma que “não é possível conhecer simultaneamente, com precisão arbitrária, a posição e o momento linear de uma partícula”. A sua expressão matemática é:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi}$$

onde Δx e Δp_x são, respectivamente, as incertezas das componentes x e p_x dos vectores posição e momento linear, e h é a constante de Planck; para as outras componentes as expressões são análogas. As incertezas podem ser definidas como os desvios padrões de uma série de medidas, da posição e do momento linear, sobre um conjunto de partículas iguais e todas no mesmo estado quântico.

b) O comprimento de onda de de Broglie, λ , associado a uma partícula material é dado pela expressão:

$$\lambda = h/p = h/mv$$

onde m e v são, respectivamente, a massa e a velocidade da partícula. Assim, teremos para a bola de ping-pong e para o electrão, respectivamente:

$$\lambda_{\text{bola}} = \frac{6,63 \times 10^{-34}}{2,5 \times 10^{-3} \times 15,6} = 0,17 \times 10^{-31} \text{ m} = 1,7 \times 10^{-23} \text{ nm}$$

$$\lambda_{\text{elec.}} = \frac{6,63 \times 10^{-34}}{9,109 \times 10^{-31} \times 15,6} = 4,67 \times 10^{-5} \text{ m} = 4,67 \times 10^4 \text{ nm}$$

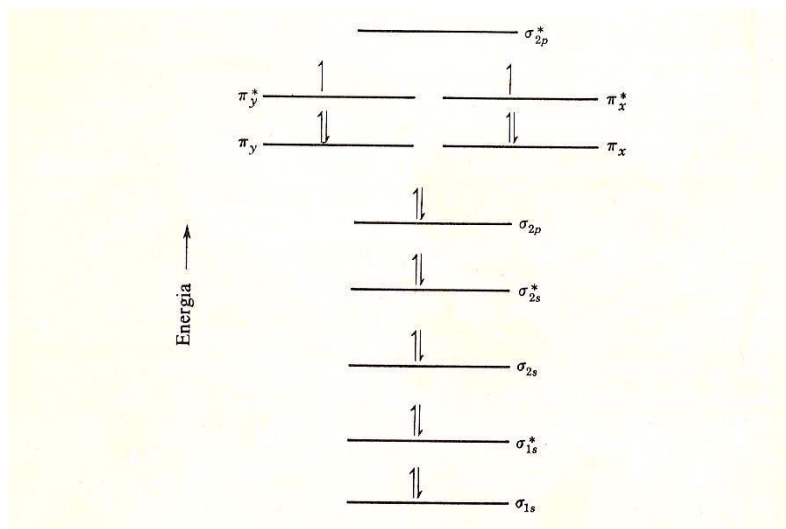
O comprimento de onda da bola é desprezável relativamente ao do electrão. Quanto maior for o comprimento de onda de de Broglie mais importantes serão os efeitos quânticos e, por conseguinte, as limitações impostas pelo princípio da incerteza. Assim, o electrão terá um comportamento essencialmente quântico e a bola um comportamento clássico.

2ª Questão

a) O átomo de oxigénio tem oito electrões, os quais, no estado fundamental do átomo, se distribuem pelas seguintes orbitais atómicas: $1s^2 2s^2 2p^4$. Dado que existem três orbitais $2p$, surgem duas configurações possíveis: $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2$ ou $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$. No entanto, de acordo com a regra de Hund, a última configuração é a mais estável.

b) De acordo com a teoria das orbitais moleculares a combinação de duas orbitais atómicas (uma de cada átomo) dá lugar a duas orbitais moleculares: uma ligante e outra anti-ligante. As resultantes da sobreposição de orbitais atómicas s ou p (estes posicionados de topo) designam-se por orbitais moleculares σ ou σ^* conforme sejam

ligantes ou anti-ligantes, respectivamente; as resultantes da sobreposição de dois orbitais p, em posições paralelas, designam-se por orbitais moleculares π e π^* . Considerando a configuração electrónica dos átomos de oxigénio estabelecida na alínea anterior e a regra de Hund (a qual se observa também nas moléculas), obtém-se a seguinte configuração para a molécula de oxigénio (note-se que a molécula tem 16 electrões):



Dado que a configuração electrónica tem electrões desemparelhados (2) a molécula é paramagnética.

A ordem de ligação (OL) define-se como:

$$OL = \frac{1}{2} (\text{n}^\circ \text{ de electrões ligantes} - \text{n}^\circ \text{ de electrões anti-ligantes})$$

o que, no caso presente, conduz a $OL = \frac{1}{2} (10-6) = 2$.

3ª Questão



início	1 mol	1 mol	0 mol
equilíbrio	1-x	1-x	2x

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(2x/2)^2}{[(1-x)/2][(1-x)/2]} = \frac{4x^2}{(1-x)^2} = 55,3$$

Tem de resolver-se, então, a seguinte equação do 2º grau:

$$51,3 x^2 - 110,6 x + 55,3 = 0$$

Recordando (nunca é demais!) a respectiva fórmula resolvente, e considerando a raiz positiva (a única, neste caso, com significado físico):

$$x = \frac{-b \mp \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \Rightarrow x_+ = \frac{110,6 - 29,746}{102,6} = 0,788$$

Assim, o nº de moles, n, em equilíbrio para as diferentes espécies é:

$$n(\text{H}_2) = (1-x) = 0,212; \quad n(\text{I}_2) = (1-x) = 0,212; \quad n(\text{HI}) = 2x = 1,576$$

b) O princípio de Le Chatelier afirma: “quando se perturba externamente um sistema em equilíbrio, o sistema ajusta-se de forma a minimizar a perturbação”. Se a constante de equilíbrio da reacção diminui quando a temperatura aumenta, então, a reacção directa é exotérmica, e a reacção inversa é endotérmica. Assim, o sistema ajusta-se no sentido da reacção endotérmica de modo a minimizar o aumento da temperatura. Isto é, o aumento de temperatura desfavorece a formação de HI.

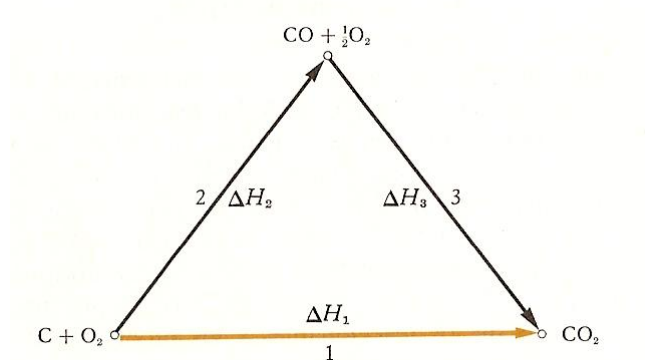
4ª Questão

a) A entalpia padrão de formação de um composto, ΔH_f^0 , é a variação de entalpia envolvida na formação de 1 mol do composto no estado normal a partir dos seus elementos no estado normal (ou estado padrão). O estado normal identifica-se com a forma física mais estável da substância à pressão de 1 bar e a uma temperatura especificada, geralmente 25°C. A cada elemento no seu estado normal atribui-se, convencionalmente, a entalpia zero.

A lei de Hess afirma: “a variação de entalpia de uma reacção química é independente do número de passos ou do processo pelos quais a reacção se realize”. Isto é, essa variação apenas depende dos estados inicial (reagentes) e final (produtos).

b) Com base na lei de Hess, o cálculo pode efectuar-se por dois caminhos equivalentes (qualquer deles é aceite na classificação do exame).

Um dos caminhos é através de um ciclo de Born-Haber:

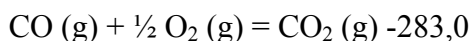
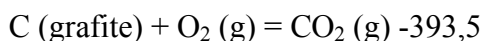


onde:

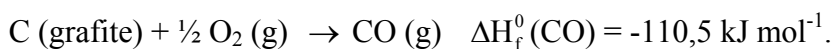
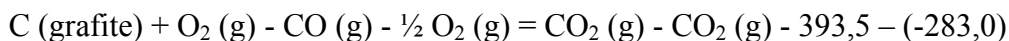
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

donde: $\Delta H_2 \equiv \Delta H_f^0(\text{CO}) = -393,5 - (-283,0) = -110,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

O outro caminho, é considerar que as reacções químicas, sob o ponto de vista dos cálculos entálpicos podem ser tratadas (apenas formalmente, entenda-se) como equações matemáticas. Isto é:



Assim, “subtraindo”, membro a membro, a 2ª equação da 1ª, eliminando e rearranjando os termos:

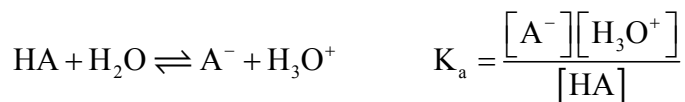


Nota

Alguns alunos estranharam designar-se a entalpia da 1ª reacção por ΔH_f^0 , a da 2ª reacção por ΔH^0 (sem o índice “f”, o qual significa “formação”) e a entalpia pedida na questão por ΔH_f^0 . Repare-se que, de facto, a entalpia da 2ª reacção não é a entalpia padrão de *formação* do CO_2 , mas a entalpia padrão de uma reacção que produz CO_2 . No entanto, as outras entalpias padrão são as de formação do CO_2 e do CO , portanto a sua designação deve conter o índice “f”.

5ª Questão

a) Reacção de ionização, em água, do ácido HA e respectiva constante de ionização (constante do ácido, K_a):



Reacção de ionização, em água, da base base conjugada A^- (constante da base, K_b):



Multiplicando, membro a membro, as expressões das constantes e eliminando os termos iguais:

$$K_a \times K_b = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

b) $1.8 \times 10^{-5} \times K_b = 10^{-14}$, donde $K_b = 5,6 \times 10^{-10}$.

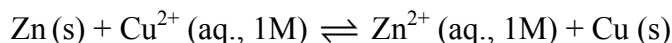
6ª Questão

a) Os potenciais padrão de redução, estabelecidos em relação ao eléctrodo padrão de hidrogénio, indicam a espontaneidade relativa das reacções de redução nas semi-células. Isto é, quanto menor for o potencial de redução menos espontânea é a respectiva reacção de redução e, por conseguinte, mais espontânea será a reacção inversa, ou seja, a reacção de oxidação. Dado que o zinco tem um potencial padrão menor do que o do

cobre, o eléctrodo de zinco oxida-se (ânodo) e o de cobre reduz-se (cátodo). Assim, a corrente eléctrica passa do zinco para o cobre. A f.e.m. padrão da célula é:

$$\Delta E^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ânodo}}^0 = +0,34 - (-0,76) = +1,10 \text{ V}$$

A reacção global na célula é:



b) Sabe-se da termodinâmica que a constante de equilíbrio de uma reacção, K_C está relacionada com a respectiva variação da energia de Gibbs padrão, ΔG^0 , através da relação:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C \quad (1)$$

onde R é a constante dos gases perfeitos, T a temperatura absoluta e \ln o logaritmo natural. A variação da energia de Gibbs, por sua vez, é igual ao trabalho eléctrico máximo que a célula pode realizar sobre o exterior. Portanto:

$$\Delta G^0 = -n F \Delta E^0 \quad (2)$$

onde n é o número de moles de electrões transferidos e F é a constante de Faraday (a carga eléctrica correspondente a 1 mol de electrões).

Substituindo ΔG^0 , dado pela equação (1), na equação (2) obtém-se:

$$RT \ln K_C = n F \Delta E^0 \Rightarrow K_C = e^{\frac{n F \Delta E^0}{RT}} = e^{\frac{2 \times 96485 \times 1,10}{8,314 \times 298}} = 1,62 \times 10^{37}$$

Da equação (1):

$$\Delta G^0 = -8,314 \times 298 \ln(1,62 \times 10^{37}) = -212,27 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Outro modo mais directo de chegar aos mesmos resultados é calcular ΔG^0 a partir da equação (2): $\Delta G^0 = -2 \times 96485 \times 1,10 = -212,27 \text{ kJ mol}^{-1}$ e a constante de equilíbrio a partir da inversa da equação (1):

$$K_C = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}} = e^{\frac{212,27 \times 1000}{8,314 \times 298}} = 1,62 \times 10^{37}$$

O valor negativo da energia de Gibbs e o valor positivo da f.e.m. padrão significam que a reacção global da célula, escrita acima, é espontânea no sentido directo. O valor da constante de equilíbrio indica que a reacção é praticamente completa.

c) Com base na interpretação dos potenciais padrão de redução referida acima, o zinco pode, em princípio e em geral, proteger electroquimicamente (formando ânodos sacrificiais) os metais cujos potenciais de redução sejam superiores a -0,76 V.