

Resolução do Exame de Química Geral Época Específica (2008/09)

1^a Questão

a) Massa molar de $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$

$$39,1 \text{ g mol}^{-1} + 8 \times 12,0 \text{ g mol}^{-1} + 5 \times 1,0 \text{ g mol}^{-1} + 4 \times 16,0 \text{ g mol}^{-1} = 204,1 \text{ g mol}^{-1}$$

Em 4g de $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$ existem $4\text{g} / 204,1 \text{ g mol}^{-1} \square 0,02 \text{ mol}$ de $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$

Da equação que traduz a reacção química do NaOH com $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$,



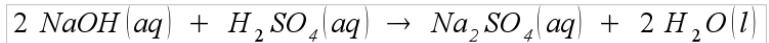
conclui-se que 1 mol de NaOH reage com 1 mol de $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$.

Então o número de moles de NaOH que reagiram na titulação foi 0,02 mol.

b) A molaridade da solução aquosa de NaOH é:

$$M = n / V = 0,02 \text{ mol} / (10 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 2 \text{ mol dm}^{-3} = 2 \text{ mol L}^{-1}$$

c) A equação que traduz a reacção química que ocorre na titulação do H_2SO_4 com NaOH é:



d) Da equação química anterior conclui-se que 2 mol de NaOH reagem com 1 mol de H_2SO_4

$$\text{Nº de moles de NaOH consumidos} = 20 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \times 2 \text{ mol dm}^{-3} = 4 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{Nº de moles de H}_2\text{SO}_4 \text{ consumidos} = 4 \times 10^{-2} \text{ mol} / 2 = 2 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{Volume da solução de H}_2\text{SO}_4 \text{ titulado} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol} / 1 \text{ mol dm}^{-3} = 2 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 = 20 \text{ cm}^3$$

2^a Questão

a) As radiações electromagnéticas são constituídas por ondas que têm origem nas oscilações intrínsecas dos átomos e moléculas. Os osciladores são caracterizados por movimentos periódicos com amplitudes que variam entre um máximo (A) e um mínimo (-A). O tempo decorrido desde executar um máximo de amplitude, passar por um mínimo e voltar a executar um máximo (oscilação completa ou ciclo) designa-se por período da oscilação (T) o qual se exprime em segundos (s). O número de ciclos por segundo designa-se por frequência ($v = 1/T$) a qual se exprime em s^{-1} ou Hertz. As oscilações de átomos e moléculas dão origem, por sua vez, a campos eléctricos e magnéticos oscilantes que se propagam no espaço a uma velocidade constante (c , a velocidade na luz no vácuo) perpendiculares entre si e à direcção de propagação (ondas electromagnéticas). As amplitudes desses campos estão directamente relacionadas com as dos osciladores atómicos e moleculares. Suponhamos que num dado instante a fonte emite um campo eléctrico com um máximo de amplitude (crista da onda). Este propaga-se no espaço à velocidade constante, c . Nos instantes seguintes são emitidos, sucessivamente, campos eléctricos de amplitudes menores até que no instante $t = T$ é emitida outra crista. Nesse instante, a 1^a crista encontra-se a uma distância λ , da nova crista, onde $\lambda = c T$ que não é mais do que a lei dos espaços do movimento uniforme (espaço = velocidade x tempo). Esta distância entre duas cristas sucessivas, denomina-se por comprimento de onda da radiação electromagnética. Exprime-se geralmente em m ou nm. Tendo em conta a definição de frequência é imediato concluir que $\lambda = c/v$.

b) As medições experimentais dos comprimentos de onda das radiações electromagnéticas mostram que os comprimentos de onda diminuem desde as ondas de rádio (máximo de λ) até aos raios γ (mínimo de λ). Donde, tendo em conta a expressão $\lambda = c/v$, os raios γ são as radiações de maior frequência e as ondas de

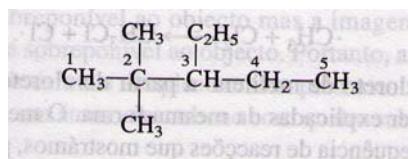
rádio as de menor frequência. No que diz respeito às energias, sabemos, desde os trabalhos de Planck e de Einstein, no início do século XX, que as radiações electromagnéticas são também constituídas por corpúsculos de energia, os fotões, de energia $E = h\nu$, onde h é a constante de Planck. Assim, as radiações mais energéticas são os raios γ e as menos energéticas são as ondas de rádio.

- c) A energia total de uma molécula pode ser considerada, em primeira aproximação, como a soma de diferentes contribuições: translacional, rotacional, vibracional, electrónica e nuclear. Cada uma destas contribuições tem frequências “de oscilação” características e únicas, todas representadas no espectro electromagnético. Resumidamente, pode dizer-se que, por exemplo, as micro-ondas têm origem nos graus de liberdade rotacionais, a radiação infravermelha nos graus de liberdade vibracionais, as radiações visíveis e ultravioletas nos graus de liberdade electrónicos (atómicos ou moleculares) e os raios γ nos graus de liberdade nucleares. Ora se as radiações electromagnéticas são emitidas em directa conexão com os diferentes graus de liberdade, então também poderão ser absorvidas pelos mesmos. Assim, surgem as poderosas técnicas de espectroscopia de emissão e de absorção (micro-ondas, infravermelho, visível, ultravioleta, etc.) especialmente dedicadas a explorar os correspondentes graus de liberdade moleculares, atómicos e nucleares, e dando-nos informações variadas: níveis de energia, comprimentos, ângulos de ligação, etc.
- d) As ondas (electromagnéticas ou de qualquer outro tipo) são caracterizadas por fenómenos de difracção e de interferência que obedecem a leis bem conhecidas. Estas, são a base de técnicas experimentais para a medição dos comprimentos de onda das radiações, conforme estudámos ao longo do curso. Em 1924, Louis de Broglie estabeleceu, teoricamente, que uma partícula material de massa m e velocidade u tem associada uma característica ondulatória de comprimento $\lambda = h/mu$. Poucos anos mais tarde, esta expressão foi comprovada experimentalmente por Thomson, Davisson e Germer que realizaram a difracção e interferência de electrões, em tudo semelhantes (e regidas pelas mesmas leis) às das radiações electromagnéticas (luz). Este é um belo exemplo em que a teoria precedeu a experiência. Esta descoberta demonstra que tanto a luz como as partículas materiais têm natureza dual: em determinadas situações manifesta-se o aspecto ondulatório, noutras o aspecto corpuscular.

O poder de resolução dum microscópio óptico, isto é, a capacidade de distinguir claramente dois pontos muito próximos de uma imagem, é da ordem de grandeza de metade do comprimento de onda da luz utilizada. Com luz visível ($\lambda \sim 400$ nm), não é possível distinguir pontos a uma distância menor do que $\sim 2 \times 10^{-5}$ cm. Para aumentar substancialmente o poder de resolução (requerido em diversos estudos, por exemplo, no âmbito das superfícies e biologia molecular) é necessário utilizar comprimentos de onda bastante menores do que os da luz visível. O microscópio electrónico, em vez de luz, utiliza feixes de electrões que, como vimos, têm propriedades ondulatórias semelhantes às da luz. Da expressão de de Broglie, é evidente que quanto maior for a velocidade dos electrões menor será o comprimento de onda associado. Controlando a velocidade dos electrões podem obter-se comprimentos de onda tão pequenos como 0,0004 nm, o que implica poderes de resolução consideravelmente mais elevados do que os dos microscópios ópticos mais vulgares.

3ª Questão

- a) De acordo com as regras de nomenclatura da IUPAC, a fórmula estrutural do 3-etyl-2,2-dimetilpentano é:



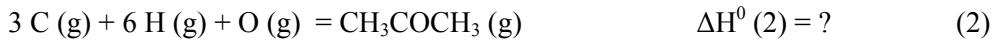
Trata-se de um composto pertencente à família dos *hidrocarbonetos* e grupo dos *alcanos*.

- b) O composto pertence à família das *cetonas*, que é caracterizada pelo grupo fuctional *carbonilo* ($\text{C}=\text{O}$) e o seu nome é *propanona* (IUPAC) ou *acetona* (nome vulgar). É utilizado, em geral, como solvente orgânico e, em particular, para retirar o verniz das unhas.

c) A entalpia padrão de formação dum composto, ΔH_f^0 , é a variação de entalpia envolvida na formação do composto *a partir dos seus elementos no estado padrão (estado físico mais estável à pressão de 1 bar e a uma temperatura determinada, geralmente, 25°C)*. Assim, para a propanona (CH_3COCH_3) e considerando que, de acordo com a Lei de Hess, as equações químicas podem manipular-se, formalmente, como equações matemáticas, pode escrever-se (as entalpias são expressas em kJ mol^{-1}):



Para o cálculo pedido, necessitamos saber em 1º lugar a entalpia da reacção:

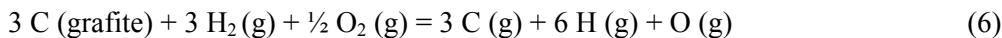


que não é mais do que a inversa da reacção de atomização da propanona.

São-nos dadas as energias de ligação da grafite, hidrogénio e oxigénio, donde as respectivas atomizações são:

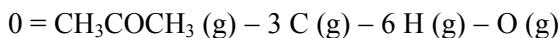


Somando, membro a membro, as equações (3), (4) e (5):



cuja entalpia é $\Delta H^0(6) = \Delta H^0(3) + \Delta H^0(4) + \Delta H^0(5) = 3706$

Subtraindo, membro a membro, a equação (6) da equação (1):



que é precisamente a equação (2). Assim:

$$\Delta H^0(2) = \Delta H_f^0(1) - \Delta H^0(6) = -3924,5$$

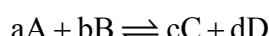
Como vimos, a equação (2) é a inversa da reacção de atomização, portanto para atomizar a propanona são necessários $+3924,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Donde:

$$3924,5 = 6 \times D(\text{C-H}) + 2 \times D(\text{C-C}) + D(\text{C=O}) = 3174 + D(\text{C=O})$$

Finalmente, $D(\text{C=O}) = 750,5 \text{ kJ mol}^{-1}$

4ª Questão

a) O quociente reaccional num instante t , Q_C , e a constante de equilíbrio, K_C , para a reacção:

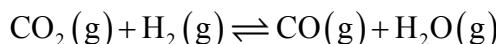


definem-se como:

$$Q_C = \frac{[C]_t^c [D]_t^d}{[A]_t^a [B]_t^b} \quad K_C = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$

Se, no instante t , $Q_C < K_C$, então o sistema ainda não se encontra em equilíbrio e a sua evolução será no sentido dos produtos de modo a aumentar as suas concentrações e diminuir as dos reagentes, até que o valor de K_C seja atingido. A evolução do sistema será no sentido dos reagentes se $Q_C > K_C$, de modo a diminuir as concentrações dos produtos e aumentar as dos reagentes até alcançar o equilíbrio. Se $Q_C = K_C$ o sistema já se encontra em equilíbrio e as concentrações dos reagentes e produtos permanecerão invariantes se o sistema não for perturbado.

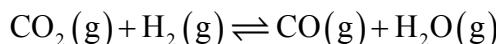
b) Para a reacção:



(i) A constante de equilíbrio é:

$$K_C = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]} = \frac{0,050 \times 0,040}{0,086 \times 0,045} = 0,52$$

(ii) O equilíbrio foi perturbado por adição de CO_2 , portanto:



Início	0,50	0,045	0,050	0,040
Reequilíbrio	0,50 -x	0,045 -x	0,050+x	0,040+x

onde:

$$0,52 = \frac{(0,050+x)(0,040+x)}{(0,50-x)(0,045-x)} = \frac{0,002 + 0,090x + x^2}{0,0225 - 0,545x + x^2}$$

Rearranjando, obtém-se a equação do 2º grau:

$$-0,48x^2 - 0,3734x + 0,0097 = 0$$

cujas soluções são: $x_1 = 0,0251$ e $x_2 = -0,803$. Como a raiz negativa não tem significado físico, as novas concentrações dos gases são:

$$[CO_2] = 0,475 \text{ M}; [H_2] = 0,0199 \text{ M}; [CO] = 0,075 \text{ M}; [H_2O] = 0,065 \text{ M}$$

$$(iii) \Delta G^0 = -RT \ln K_C = -8,31441 \times (686 + 273,15) \times \ln 0,52 = +5,215 \text{ kJ mol}^{-1}$$

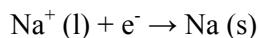
O valor positivo da energia de Gibbs indica-nos que a reacção directa não é favorecida relativamente à reacção inversa. Este resultado é totalmente compatível com o valor de $K_C < 1$, o qual, só por si, mostra o baixo rendimento da reacção directa.

5^a Questão

- a) Numa célula galvânica realiza-se uma reacção redox espontânea com o objectivo de gerar uma diferença de potencial entre os eléctrodos. Assim, uma célula galvânica constitui uma fonte de energia eléctrica. No entanto, existem muitas reacções redox que não são espontâneas, mas que é muito importante efectuar especialmente sob o ponto de vista industrial (produção de metais e hidrogénio, recobrimento de certos metais por outros para evitar a corrosão, purificação de metais, etc.). A não espontaneidade dessas reacções implica que para sua efectivação seja forçoso aplicar uma fonte de energia eléctrica exterior aos sistemas, realizando o que se designa por *electrólise*. Este é, precisamente, o objectivo das células electrolíticas.
- b) O potencial padrão de redução de um eléctrodo é a força electromotriz da célula galvânica nas condições padrão ($p = 1$ bar, $T = 298$ K e concentrações das espécies = 1 M) constituída por esse eléctrodo e por um eléctrodo de referência (o eléctrodo de hidrogénio) ao qual se atribui, convencionalmente, o potencial zero. Se o eléctrodo em questão funcionar com cátodo (reacção de redução espontânea) em relação ao eléctrodo de referência (onde se dará, então, a reacção de oxidação, constituindo o ânodo) atribui-se ao potencial o sinal +; se, pelo contrário, funcionar como ânodo atribui-se-lhe o sinal -. No caso particular do sódio, $E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 = -2,71$ V, o que significa que funciona como ânodo, isto é, a semi-reacção espontânea é $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$. O sódio é dos metais com menor potencial padrão de redução, portanto, é pouco provável encontrá-lo, na Natureza, em abudância na forma metálica, dada a sua elevada tendência para se oxidar. A sua forma mais provável é Na^+ formando diferentes compostos. Assim, como a reacção de redução de Na^+ não é espontânea, é necessário induzi-la para obter sódio na forma metálica, o que pode fazer-se através da electrólise.
- c) A quantidade de carga eléctrica, Q , que passa no circuito da célula electrolítica nas condições indicadas é:

$$\begin{aligned} Q \text{ (Coulombs)} &= \text{Intensidade (Amperes)} \times \text{Tempo (segundos)} = \\ &= 0,50 \times 1,5 \times 3600 = 2700 \text{ C} \end{aligned}$$

Da estequiometria da reacção de redução:



conclui-se que 1 mol de sódio será produzido por 1 mol de electrões (1 F), donde a massa de sódio obtida é:

$$m(\text{Na}) = 22,99 \times 2700 / 96500 = 0,643 \text{ g}$$

(Nota: esta resolução foi posta na net no dia 16/7/2009)