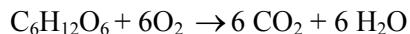


Resolução do Exame de Química Geral (Época Especial, 4/9/08)

1^a Questão

a) Trata-se da glucose e a equação certa é:



$$\text{Massa molar (C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 6 \times 12,01\text{g} + 12 \times 1,01\text{g} + 6 \times 16,00\text{g} = 180,2\text{g}$$

$$\text{Massa molar (CO}_2) = 12,01\text{g} + 2 \times 16,00\text{g} = 44,01\text{g}$$

Da equação, conclui-se que 180,2g de glucose produzem $6 \times 44,01 = 264,06\text{g}$ de CO_2 . Assim, a massa de CO_2 produzida por 856g de glucose será:

$$856 \times 264,06 / 180,2 = 1,25 \times 10^3\text{g}$$

b) O número de moles de H_2SO_4 (o soluto) que devem estar contidos em 500 mililitros (0,5 litros) da solução 1,75 M pretendida é $1,75 \times 0,5 = 0,875$. Este número número de moles está presente em $0,875 / 8,61 = 0,102$ litros (102 ml) da solução 8,61 M original. Assim, tudo o que há a fazer é diluir 102 ml desta solução com a água suficiente, num balão volumétrico de 500 ml.

c) Ácidos: HClO_4 (perclórico), HClO_3 (clórico), HClO_2 (cloroso) e HClO (hipocloroso).

Sais: NaClO_4 (perclorato de sódio), NaClO_3 (clorato de sódio), NaClO_2 (clorito de sódio) e NaClO (hipoclorito de sódio).

2^a Questão

a) O efeito fotoeléctrico é um fenómeno em que electrões (denominados *fotoelectrões*) são emitidos pela superfície de determinados metais quando expostos a radiações electromagnéticas com uma frequência apropriada, igual ou superior a um valor mínimo (denominada *frequência limiar* ou *frequência crítica*), característica de cada metal.

b) Albert Einstein, em 1905, assumiu que qualquer radiação electromagnética é constituída por um feixe de corpúsculos de energia (*fotões*), cada um com valor $h\nu$ (h é constante de Planck e ν é a frequência da radiação). Estes corpúsculos não são mais do que os quanta de energia estabelecidos por Max Planck em 1900.

Segundo Einstein, quando um fotão colide com um electrão do metal, uma parte da energia do fotão é utilizada para libertar o electrão do metal (EL é a respectiva energia de ligação, característica de cada metal) e a outra parte é convertida em energia cinética do fotoelectrão (EC):

$$h\nu = EC + EL \text{ (equação de Einstein)}$$

Da equação anterior é evidente que só haverá libertação de fotoelectrões quando $h\nu \geq EL$, ou seja, quando a frequência da radiação $\nu \geq \nu_0 = EL/h$, onde ν_0 é a frequência crítica. Assim, a energia cinética máxima dos fotoelectrões depende directamente da frequência da radiação electromagnética. Além disto, a intensidade da radiação está directamente relacionada com o número de fotões no feixe de radiação e é independente da sua frequência. Ou seja, um aumento da intensidade da radiação incidente, com um

valor fixo da frequência, apenas tem como consequência o aumento do número de fotoelectrões emitidos.

A interpretação dada ao fenómeno fotoeléctrico por Einstein foi comprovada experimentalmente e valeu-lhe a atribuição do Prémio Nobel da Física em 1921.

c) A energia dum fotão é $E_{\text{fotão}} = h\nu$. Por sua vez, a frequência da radiação $\nu = c/\lambda$, onde c é a velocidade da luz e λ o comprimento de onda. Então:

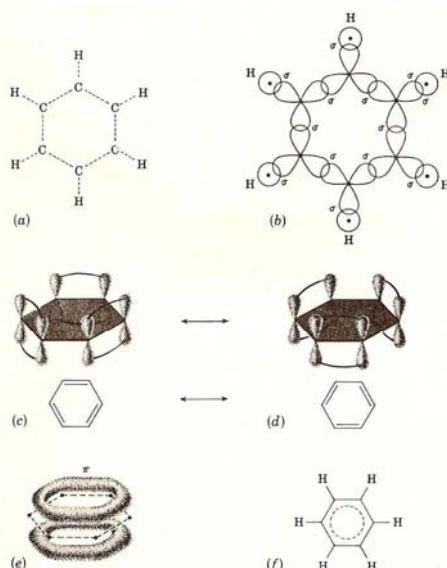
i) Energia do fotão do infravermelho:

$$E_{\text{fotão}} = h \frac{c}{\lambda} = \frac{(6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}) \times (3,00 \times 10^8 \text{ ms}^{-1})}{5,00 \times 10^4 \times 10^{-9} \text{ m}} = 3,98 \times 10^{-21} \text{ J}$$

ii) Energia do fotão de raios X:

$$E_{\text{fotão}} = h \frac{c}{\lambda} = \frac{(6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}) \times (3,00 \times 10^8 \text{ ms}^{-1})}{5,00 \times 10^{-2} \times 10^{-9} \text{ m}} = 3,98 \times 10^{-15} \text{ J}$$

3^a Questão



A estrutura da molécula de benzeno, C_6H_6 : (a) Posição dos núcleos; (b) a rede σ ; (c,d) as duas estruturas de ressonância mostrando as ligações π localizadas; (e) a nuvem π deslocalizada; (f) a fórmula estrutural clássica indicando os elétrons π deslocalizados por um círculo tracejado.

a) A molécula do benzeno é cíclica e planar formando ângulos de ligação de 120° (ver figura a). Admite-se uma hibridação sp^2 para o carbono. Cada átomo de carbono terá, então, 3 orbitais híbridos planares formando ângulos de 120° e uma orbital p não-híbrida perpendicular ao plano da molécula. As orbitais híbridas dão lugar a orbitais moleculares σ entre os átomos de carbono e de hidrogénio (figura b). As orbitais p dão lugar a orbitais moleculares π . No entanto, existem várias possibilidades (dois exemplos estão nas figuras c e d) que se denominam *estruturas de ressonância*, caracterizadas por ligações π localizadas. Qual delas se deve escolher? Aparentemente são equivalentes e, como tal, pode descrever-se a verdadeira estrutura do benzeno não por uma dessas

estruturas em particular, mas como um *híbrido de ressonância* de todas as estruturas possíveis com ligações C=C localizadas. Recorde-se, contudo, que isso não significa que a estrutura molecular transite, ao longo do tempo, de uma estrutura para outra, mas sim que a verdadeira estrutura tem, simultaneamente, as características de cada uma das estruturas ressonantes possíveis. “A mula é um híbrido entre o cavalo e o burro, mas num instante não é cavalo e noutro burro”.

b) Um outro modo mais elegante, e porventura mais realista, de descrever a molécula do benzeno decorre da equidistância entre as orbitais p do carbono perpendiculares ao plano da molécula. De facto, parece plausível admitir que todas as orbitais p se podem sobrepor simultaneamente dando lugar a orbitais π deslocalizadas e conferindo ao benzeno uma estrutura em “sanduiche” em que duas nuvens electrónicas deslocalizadas envolvem a rede σ (figuras e e f)

c) Escolhendo uma das estruturas de ressonância (figura c ou d) vemos que existem 6 ligações simples σ (C-H), 3 ligações simples σ (C-C) e 3 ligações duplas (C=C, uma σ e outra π). Considerando as energias médias para essas ligações, a estimativa da entalpia da reacção de atomização do benzeno é:

$$\Delta H^0 \text{ (estimada)} = 6 \times 413 + 3 \times 348 + 3 \times 614 = 5364 \text{ kJmol}^{-1}$$

Uma vez que a entalpia de atomização experimental é ΔH^0 (experimental) = 5535 kJmol^{-1} , conclui-se que a verdadeira estrutura do benzeno tem uma estabilidade adicional de $5535 - 5364 = 171 \text{ kJmol}^{-1}$ relativamente às estruturas de ressonância das figuras c ou d. Essa estabilidade adicional pode então ser interpretada como uma consequência da ressonância de diferentes estruturas ou da deslocalização das orbitais π discutidas nas alíneas anteriores.

4^a Questão

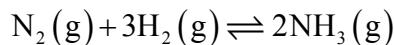
a) As concentrações molares das substâncias no instante considerado, t, são:

$$[N_2]_t = 0,249 / 3,50 = 0,0711 \text{ mol l}^{-1}$$

$$[H_2]_t = 3,21 \times 10^{-2} / 3,50 = 9,17 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$$

$$[NH_3]_t = 6,42 \times 10^{-4} / 3,50 = 1,83 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$$

Para determinar se o sistema está em equilíbrio é necessário determinar o quociente reaccional, Q_C , da reacção:



e compará-lo com a constante de equilíbrio, $K_C = 1,2$:

$$Q_C = \frac{[NH_3]_t^2}{[N_2]_t [H_2]_t^3} = \frac{(1,83 \times 10^{-4})^2}{(0,0711)(9,17 \times 10^{-3})^3} = 0,611$$

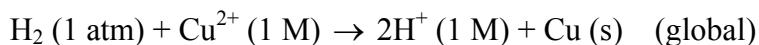
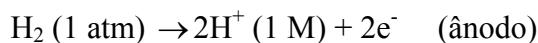
Como o quociente reaccional é menor do que a constante de equilíbrio o sistema não se encontra em equilíbrio, e a reacção irá evoluir no sentido da produção de mais amoníaco de modo a aumentar a sua concentração e diminuir as concentrações de azoto e hidrogénio, até que $Q_C = K_C$.

b) Uma vez que a entalpia padrão de formação do amoníaco (que neste caso é igual à entalpia padrão da reacção de síntese) é negativa, a reacção é exotérmica. Logo, de acordo com o princípio de Le Chatelier, um aumento de temperatura, nas condições padrão, não favorecerá a produção de amoníaco (reacção directa), mas sim a reacção inversa que é endotérmica.

c) De acordo com o mesmo princípio, uma diminuição de pressão sobre o sistema, a uma dada temperatura, também não favorecerá a produção de amoníaco. O sistema tenderá a deslocar-se no sentido da produção de maior número de moléculas (reacção inversa) para aumentar o número de colisões moleculares, por unidade de tempo e área, com as paredes do recipiente (isto é, aumentar a pressão) de forma a anular a perturbação.

5^a Questão

a) A célula é constituída por um eléctrodo de hidrogénio e por um eléctrodo de cobre, ambos em condições padrão, cujos potenciais padrão de redução são, respectivamente, 0V e +0,34V. Portanto, a reacção de oxidação ocorre no eléctrodo de hidrogénio (ânodo) e a de redução no eléctrodo de cobre (cátodo). A corrente eléctrica passa do ânodo para o cátodo. Assim, as semi-reacções e a reacção global são:



b) A força electromotriz padrão da célula é:

$$\Delta E^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ânodo}}^0 = +0,34 - 0 = +0,34\text{ V}$$

c) O potencial padrão de redução de um eléctrodo é a força electromotriz da célula galvânica (nas condições padrão) constituída por esse eléctrodo e por um eléctrodo de referência ao qual se atribui, convencionalmente, o potencial zero. Se o eléctrodo em questão funcionar como cátodo (reacção de redução espontânea, em relação ao eléctrodo de referência onde se dará, então, a reacção de oxidação) atribui-se ao potencial o sinal +; se, pelo contrário, funcionar como ânodo atribui-se-lhe o sinal -. A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) convencionou o eléctrodo padrão de hidrogénio, $Pt(s) | H_2 (1\text{ atm}) | H^+ (1\text{ M})$, como eléctrodo de referência, portanto o seu potencial é, por definição, zero.