

QUÍMICA

PROBLEMAS

IST

2018/2019

☎ 218 419 728
✉ SEBENTAS@AEIST.PT
🌐 WWW.AEIST.PT



QUIGE.PR

ÍNDICE

CONSTANTES FÍSICAS e DADOS

CONSTANTES FÍSICAS	4
FACTORES DE CONVERSÃO	4
ENTALPIAS DE FORMAÇÃO E ENTROPIAS ABSOLUTAS A 298 K	5
SÉRIE ELECTROQUÍMICA A 298 K	6

ENUNCIADOS dos EXERCÍCIOS

CAPÍTULO 0 – REVISÕES: CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES	7
CAPÍTULO 1 – ONDAS E PARTÍCULAS. ELECTRÕES	7
CAPÍTULO 2 – MODELO QUÂNTICO DO ÁTOMO	11
CAPÍTULO 3 – PROPRIEDADES PERIÓDICAS	13
CAPÍTULO 4 – MOLÉCULAS E COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO	15
CAPÍTULO 5 – FORÇAS INTERMOLECULARES	18
CAPÍTULO 6 – POLÍMEROS	20
CAPÍTULO 7 – METAIS	23
CAPÍTULO 8 – COMPOSTOS IÓNICOS	24
CAPÍTULO 9 – TERMODINÂMICA QUÍMICA	25
CAPÍTULO 10 – CINÉTICA E EQUILÍBRIO QUÍMICO	25
CAPÍTULO 11 – ELECTROQUÍMICA E CORROSÃO	31
CAPÍTULO 12 – PROPRIEDADES ELÉCTRICAS	33

SOLUÇÕES dos PROBLEMAS NUMÉRICOS e

<i>SUGESTÕES de RESOLUÇÃO de DIVERSOS EXERCÍCIOS</i>	35
--	----

CONSTANTES FÍSICAS

Constante de Planck (h)	$6.626 \times 10^{-34} \text{ J s (kg m}^2 \text{ s}^{-1})$
Velocidade da luz no vácuo (c)	$2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Carga do electrão (e)	$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Massa do electrão em repouso (m_e)	$9.110 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Massa do protão em repouso (m_p)	$1.672 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Massa do neutrão em repouso (m_n)	$1.674 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Constante de Avogadro (N_A)	$6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday (F)	$9.648 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann (k ou k_B)	$1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Constante dos gases perfeitos (R)	$8.31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 0.0820575 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

FACTORES DE CONVERSÃO

$$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ D} = 3.333 \times 10^{-30} \text{ C m}$$

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

ENTALPIAS DE FORMAÇÃO E ENTROPIAS ABSOLUTAS A 298 K

Substância	ΔH_f^0 (kJ mol ⁻¹)	S^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
H ₂ CO (g)	-108.6	218.8
CH ₃ OH (g)	-200.66	239.8
H ₂ (g)		130.6
CO (g)	-110.53	197.7
C (s)		5.74
H ₂ O (g)	-241.82	188.8
S ₈ (s)		262.4
CH ₄ (g)	-74.81	186.3
H ₂ S (g)	-20.63	205.8
CS ₂ (l)	89.70	151.3
O ₂ (g)		205.1
C ₂ H ₄ (g)	52.26	219.6
C ₂ H ₅ I (g)	-9.2	227.4
HI (g)	26.48	206.6
I ₂ (g)	62.44	260.7
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀ (g)	-208.2	467.2
<i>iso</i> -C ₄ H ₁₀ (g)	-225.0	423.0
NO ₂ (g)	33.2	219.9
N ₂ O ₄ (g)	9.2	304.3
C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-1273	209.2

SÉRIE ELECTROQUÍMICA A 298 K

Reacção de Redução	E ⁰ (V)
$\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{F}^-(\text{aq})$	+2.87
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.78
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.51
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$	+1.36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.33
$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.229
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.800
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.77
$\text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0(\text{s})$	+0.520
$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-(\text{aq})$	+0.402
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0(\text{s})$	+0.34
$\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 8 \text{e}^-$	+0.169
$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0 (por convenção)
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^0(\text{s})$	-0.126
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0(\text{s})$	-0.440
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^0(\text{s})$	-0.762
$2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	-0,828
$\text{Si}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^-$	-0,84
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}^0(\text{s})$	-1.662
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}^0(\text{s})$	-3.040

CAPÍTULO 0 – REVISÕES: CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES

- 0.1.** O enxofre (^{32}S) é um elemento não metálico. Quantos átomos existem em 16.3 g de S?
- 0.2.** Determine a molaridade de uma solução aquosa de NaCl com 11.7 g L^{-1} .
- 0.3.** Calcule a quantidade de cloreto de cobalto hidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a pesar para preparar 50 mL de uma solução 0.010 M em cloreto de cobalto (CoCl_2).
- 0.4.** Qual o volume a pipetar para preparar 10 mL de uma solução $1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a partir da solução preparada em **0.3**? Indique a concentração da solução diluída em ppm.
- 0.5.** O fósforo (^{15}P) tem massa atômica 30.97 u.m.a.
 - a) Qual a massa em g de um átomo de fósforo?
 - b) Qual a massa em g de oxigénio necessária para reagir com 0.930 g de fósforo, formando-se P_4O_{10} ?
- 0.6.** Calcule a concentração de etanol, expressa em molaridade, num vinho com 14% (v/v) de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$). A densidade do etanol é de 0.82.

CAPÍTULO 1 – ONDAS E PARTÍCULAS. ELECTRÕES

- 1.1.** A hipótese de De Broglie constituiu um marco determinante na descrição dos átomos. Diga em que consistiu esta hipótese, como pode ser confirmada experimentalmente, e quais as consequências resultantes no estudo da estrutura dos átomos.
- 1.2.** Calcule o comprimento de onda associado a um electrão, movendo-se a uma velocidade de $4 \times 10^7 \text{ m s}^{-1}$. Discuta o significado físico do resultado.
- 1.3.** Calcule o comprimento de onda associado a uma bola de baseball com massa de 145 g lançada a uma velocidade de 90 km hora^{-1} . Discuta o significado físico do resultado.
- 1.4.** Determine o comprimento de onda associado a uma molécula de hidrogénio com uma velocidade média de 1930 m s^{-1} , a 20°C .
- 1.5.** O efeito fotoeléctrico é observado para o sódio com luz de comprimento de onda inferior a 544 nm. Calcule a energia cinética dos electrões ejectados do sódio metálico irradiado por luz de comprimento de onda 300 nm. Qual a consequência dum aumento da intensidade da luz? Determine o comprimento de onda associado aos electrões ejectados.

- 1.6.** Irradiando uma amostra de níquel metálico com luz de comprimento de onda de 58.43 nm (emitida por uma lâmpada de hélio), obtiveram-se electrões com energia cinética igual a 5.63 eV. Calcule a energia de ligação destes electrões ao metal.
- 1.7.** Na espectroscopia de fotoelectrão (PES) determina-se a energia de ionização de átomos ou moléculas medindo a energia cinética do electrão ejectado por incidência de luz ultra-violeta, de comprimento de onda conhecido, sobre o elemento no estado gasoso. Calcule a energia de ionização do átomo de rubídio, sabendo que luz de 58.4 nm origina electrões com uma velocidade 2450 km s^{-1} .
- 1.8.** Quantos fotões por segundo são emitidos por uma lâmpada de sódio de 50 W ($= 50 \text{ J s}^{-1}$)? O comprimento de onda da risca D do sódio é aproximadamente 589 nm. Suponha o rendimento luminoso unitário.
- 1.9.** 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. Numa das experiências a velocidade dos electrões ejectados duplicou a velocidade na outra experiência. Calcule as 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 "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.*
- 1.10.** Numa experiência de efeito fotoeléctrico com cálcio, observou-se o seguinte: 1º- Quando o comprimento de onda dos fotões incidentes era de 600 nm, não havia ejeção de electrões; 2º- quando o comprimento de onda dos fotões incidentes era de 365 nm, a energia cinética dos electrões ejectados era de 0.5 eV. Explique estas observações. Calcule o valor máximo do comprimento de onda para o qual seria possível observar o efeito.
- 1.11.** 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]. Determine o comprimento de onda de De Broglie associado a uma molécula de C_{60} saída de um forno à temperatura de 900 °C, sabendo que a energia cinética média das moléculas de um gás ideal é dada por $(3/2) \times (k_B T)$, onde k_B é a constante de Boltzmann.

1.12. 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.

Comente os resultados obtidos.

1.13. Comente a frase: "No modelo de Bohr, o electrão numa órbita estacionária do átomo de hidrogénio contraria o princípio de incerteza de Heisenberg".

1.14. Explique por que razão o modelo da partícula livre numa caixa de potencial (a 3 dimensões) não é aplicável ao electrão no átomo de hidrogénio.

1.15. No modelo da partícula numa caixa de potencial a uma dimensão (x), de comprimento L , a função de onda e a energia são dadas, respectivamente, por:

$$\psi(x) = \sqrt{2/L} \sin(n\pi x/L)$$

$$E = n^2 h^2 / (8mL^2)$$

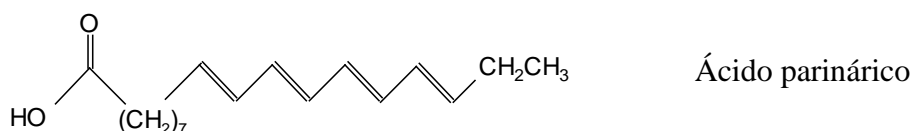
Considere um electrão que se pode mover livremente (energia potencial nula) numa região do espaço de comprimento 9 \AA , fora da qual o potencial é infinito.

- a) Calcule a energia mínima do electrão nessas condições. Por que razão essa energia é positiva? Seria tal valor possível para um electrão numa molécula (por exemplo numa cadeia de ligações π conjugadas)?
 - b) Poderiam existir nessa região outros electrões com a mesma energia? Justifique.
 - c) Dividindo o comprimento da caixa em três partes iguais, discuta se a probabilidade de encontrar o electrão no nível $n = 1$ é igual ou diferente em cada um dos terços, justificando.
- 1.16. a)** De acordo com o modelo da partícula na caixa de potencial a uma dimensão, preveja o comprimento de onda da transição electrónica de menor energia para o seguinte polieno:

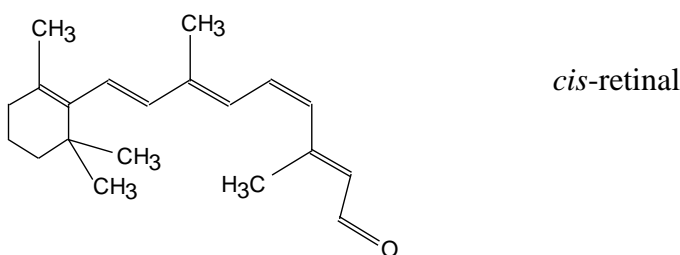


Use para a distância média entre átomos de carbono, $d_{\text{C-C}}$, o valor de 1.41 \AA .

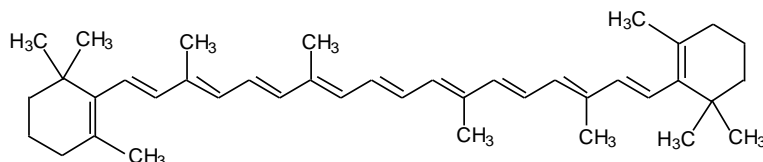
- b) Explique o facto de a previsão anterior não ser muito diferente do valor experimental, apesar de os valores calculados para as energias serem disparatados.
- 1.17.** Com base no modelo da partícula na caixa de energia potencial, preveja o comprimento de onda da transição de menor energia do espectro de absorção no UV-Visível do ácido parinário, e compare-o com o valor experimental, $\lambda_{\text{max}} = 325 \text{ nm}$. Considere $d_{\text{C-C}} = 1.41 \text{ \AA}$.



- 1.18.** Preveja o comprimento de onda do máximo de absorção no UV-Visível do *cis*-retinal com base no modelo da partícula num fosso quadrado de energia potencial. Considere $d_{C-O} \approx d_{C-C} = 1.4 \text{ \AA}$. Diga se o valor obtido é plausível, sabendo que o *cis*-retinal está a ajudar a ler este enunciado: o mecanismo da visão é iniciado pela excitação de um electrão π do *cis*-retinal.



- 1.19.** No laboratório terá oportunidade de determinar o espectro de absorção do β -caroteno, o corante das cenouras. Utilizando o modelo da partícula num fosso quadrado de energia potencial, determine o comprimento de onda associado à transição electrónica de menor energia. O valor calculado é ou não coerente com a cor laranja deste composto?



- 1.20.** Considere um polieno conjugado de cor laranja. Recorrendo ao modelo da partícula num fosso quadrado de energia potencial, preveja se o comprimento de onda da transição de menor energia do ião dipositivo é maior ou menor do que o correspondente para a molécula neutra. A cor deste dicatião será mais amarelada ou mais avermelhada do que a da molécula?
- 1.21.** Indique os principais factores que, não sendo considerados no modelo do fosso quadrado de energia potencial, podem explicar, genericamente, a diferença entre os valores de comprimentos de onda calculados e os determinados experimentalmente.
- 1.22.** Relativamente ao modelo da partícula numa caixa linear de energia potencial, diga quais das seguintes afirmações são verdadeiras ou falsas:
- a) A função de onda $\psi_n(x)$ que descreve o electrão na caixa linear depende de três números quânticos (n , l e m_l), mas l e m_l são ambos nulos.

- b) Para $n = 2$, a função de onda tem valor zero quando $x = L/2$, sendo nula a probabilidade de encontrar o electrão no centro da caixa.
- c) A função de onda $\psi_n(x)$ depende de um só número quântico n e por isso só pode existir um electrão em cada nível de energia E_n .
- d) A função de onda $\psi_n(x)$ depende de um só número quântico n porque só é considerada uma dimensão espacial. O número quântico de spin, m_s , pode ter dois valores, $+1/2$ e $-1/2$, pelo que, atendendo ao princípio de exclusão de Pauli, cada nível n poder ser ocupado por um máximo de dois electrões.
- e) Este modelo pressupõe que as distâncias entre os átomos de carbono envolvidos no sistema π conjugado são todas iguais. Por isso não prevê a desigualdade das distâncias carbono-carbono no 1,3-hexadieno ($d_{C1-C2} = 1.349 \text{ \AA}$ e $d_{C2-C3} = 1.467 \text{ \AA}$) porque, na realidade, a densidade electrónica π não se encontra uniformemente distribuída.
- f) A função de onda $\psi_n(x)$ que descreve o electrão na caixa linear não depende do n° quântico de spin porque no modelo não se considera o dualismo onda-corpúsculo para o electrão.

CAPÍTULO 2 – MODELO QUÂNTICO DO ÁTOMO

- 2.1. Por que razão, nos átomos polieletrónicos, a orbital 2s tem menor energia que a 2p?
- 2.2. Consulte as figuras que representam a parte angular e a parte radial das orbitais do átomo de hidrogénio constantes do capítulo II das folhas teóricas.
 - a) Indique 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 $p(r) = 4\pi r^2 \psi^2(r) dr$ (de facto, $p(r) = 4\pi r^2 \psi^*(r) \psi(r) dr$; ver folhas teóricas, cap.2), indique como varia o n° de máximos relativos com os números quânticos n e l . Como varia a posição do máximo absoluto da função de distribuição radial com l , para um mesmo número quântico principal n ? Que relação existe entre os números quânticos n e l , quando as curvas têm um único máximo?
- 2.3. A função de onda correspondente à orbital 1s do átomo de hidrogénio é dada por:

$$\psi(r) = (1/\sqrt{\pi a_0^3}) \times \exp(-r/a_0)$$

sendo $a_0 = 52.9$ pm o raio da primeira órbita de Bohr para o átomo de hidrogénio (designado por raio de Bohr). A probabilidade radial de encontrar o electrão à distância r do núcleo na camada esférica de espessura dr é: $p(r) = 4\pi r^2 \psi^2(r) dr$.

- a) Calcule o valor de r para o qual a probabilidade radial é máxima.
- b) Com base numa representação da probabilidade radial em função de r , diga o que é mais provável: encontrar o electrão no interior de uma esfera de raio a_0 ou fora dessa esfera?
- 2.4. Apenas uma das seguintes frases está correcta para o magnésio, ^{12}Mg . Indique qual, justificando.
- a) 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.
- b) O átomo de magnésio isolado é diamagnético (não tem electrões desemparelhados).
- c) A energia dos electrões 1s é -13.6 eV tal como calculada para o átomo de H.
- d) Os dois electrões de maior número quântico principal têm o mesmo spin.
- 2.5. Escreva a configuração electrónica do elemento 46 de acordo com as regras de Wiswesser. 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 .
- 2.6. Escreva a configuração electrónica do, itríio, ^{39}Y , e indique os números quânticos que caracterizam os electrões de valência deste elemento.
- 2.7. Os seguintes números quânticos caracterizam os electrões de valência de um dado átomo. Identifique o elemento, e diga se ele se apresenta no estado fundamental ou num estado excitado. Justifique as respostas.

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

- 2.8. Indique os números quânticos para os *sete* electrões de valência do manganês (^{25}Mn).

CAPÍTULO 3 – PROPRIEDADES PERIÓDICAS

- 3.1.** Explique a variação do raio atómico ao longo de um grupo e ao longo de um período da Tabela Periódica.
- 3.2.** Os iões Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , F^- , O^{2-} , N^{3-} são isoelectrónicos, ou seja, têm a mesma configuração electrónica. Escreva-a. Ordene-os por ordem crescente de raio iónico, justificando quantitativamente.
- 3.3.** O elemento de transição cobre, ^{29}Cu , aparece em compostos principalmente sob a forma de catiões Cu^+ e Cu^{2+} .
- a) Obtenha a configuração electrónica do átomo de cobre na Tabela Periódica, e mostre quais são as configurações electrónicas dos catiões Cu^+ e Cu^{2+} , justificando quantitativamente.
- b) Qual dos iões (isoelectrónicos) Cu^+ ou Zn^{2+} tem maior raio? Justifique.
- 3.4.** O argon (^{18}Ar) tem uma energia de ionização elevada e uma electroafinidade baixa.
- a) Justifique esta afirmação, efectuando os cálculos apropriados.
- b) Indique se são correctas ou incorrectas as afirmações:
- “O Ar é quimicamente inerte porque a sua energia de ionização é elevada e a sua electroafinidade é baixa”.
- “A electroafinidade do Ar é baixa porque este, sendo um gás raro, é quimicamente inerte”.
- 3.5.** Indique qual dos electrões, 3d ou 4s, do átomo de ^{22}Ti tem menor energia de ionização. Escreva a configuração electrónica do ião Ti^{2+} . Justifique quantitativamente as respostas.
- 3.6.** Explique por que razão a energia de 2ª ionização do sódio, ^{11}Na , é significativamente superior à energia de 3ª ionização do alumínio, ^{13}Al , enquanto nas energias de 1ª ionização se verifica a ordem inversa.
- 3.7.** Dos pares seguintes, escolha o átomo de maior electroafinidade: *i)* ^{16}S e ^{34}Se ; *ii)* ^6C e ^8O ; *iii)* ^{14}Si e ^{15}P ; *iv)* ^6C e ^7N . Justifique, com base nos factores de que depende a electroafinidade.
- 3.8.** Disponha por ordem crescente as energias de ionização e as electroafinidades dos elementos: selénio (^{34}Se), bromo (^{35}Br) e kripton (^{36}Kr). Justifique quantitativamente a resposta.
- 3.9.** Sabendo que a electronegatividade de uma espécie aumenta com a electroafinidade e com a energia de ionização dessa espécie, compare quantitativamente as electronegatividades do Na

e do Cl. Explique como estas propriedades influenciam as ligações químicas que estes elementos estabelecem.

- 3.10.** Explique por cálculo por que razão a 2ª energia de ionização (E_i) do Li é significativamente superior à 2ª E_i do Be, enquanto nas energias de 1ª ionização se verifica a ordem inversa.
- 3.11.** Justifique o facto de, num período da Tabela Periódica, o valor máximo da energia de 1ª ionização e o valor mínimo de electroafinidade corresponderem ao gás raro.
- 3.12.** Ordene a energia de ionização das seguintes espécies: Na, Na⁺, Mg⁺, Mg²⁺, Al. Justifique quantitativamente.
- 3.13.** A energia de 1ª ionização do ³⁷Rb é inferior à do ³⁸Sr. Será que a mesma relação se mantém para as energias de 2ª ionização? Justifique a resposta efectuando os cálculos adequados.
- 3.14.** As energias de 1ª ionização dos seguintes elementos adjacentes na Tabela Periódica são:
 $E_i(\text{Si}) = 787 \text{ kJ mol}^{-1}$; $E_i(\text{P}) = 1060 \text{ kJ mol}^{-1}$; $E_i(\text{S}) = 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$; $E_i(\text{Cl}) = 1255 \text{ kJ mol}^{-1}$.
a) Explique a sequência de valores observados.
b) Qual será o maior raio iónico: o do anião Si⁴⁻ ou do catião Si⁴⁺? Justifique.
- 3.15.** Os valores das energias de 1ª e 2ª ionização do potássio ($Z = 19$) e do cálcio ($Z = 20$) são dados na Tabela seguinte. Explique por que motivo a energia de 1ª ionização é maior para o cálcio e a de 2ª ionização é maior para o potássio.

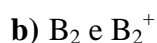
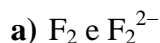
	K	Ca
$E_{i1} \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	418.7	589.5
$E_{i2} \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	3052	1145

- 3.16.** Para qual dos elementos, ¹⁹K ou ¹⁷Cl, a energia libertada na captura de um electrão pelo átomo no estado gasoso (electroafinidade) é maior? Justifique quantitativamente.
- 3.17.** Explique por que razão nos compostos contendo flúor este pode aparecer sob a forma de ião negativo e nunca como ião positivo (F⁻, e não F⁺), e para o lítio se verifica o oposto (Li⁺, e não Li⁻). Justifique quantitativamente a resposta.
- 3.18.** Explique a variação da energia de ionização dos elementos do 4º período da Tabela Periódica.

CAPÍTULO 4 – MOLÉCULAS E COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Moléculas Diatómicas: Teoria das Orbitais Moleculares, TOM

4.1. Esboce o diagrama de energia das orbitais moleculares (OM) para as espécies seguintes e preveja qual a espécie em cada par que apresenta a ligação mais forte.



4.2. Usando diagramas de orbitais moleculares, explique os seguintes comprimentos de ligação:

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

4.3. Considere as espécies químicas NO , NO^+ e NO^- . Qual delas tem energia de ligação mais elevada? Qual ou quais delas são paramagnéticas? Justifique detalhadamente as respostas, recorrendo a um diagrama de energias de orbitais moleculares.

4.4. Esboce o diagrama de orbitais moleculares do HF . Calcule a ordem de ligação nesta molécula. Estime a distância internuclear no HF , sabendo que o momento dipolar experimental tem o valor 1.90 D. Compare com a soma dos raios covalentes. Comente a diferença encontrada.

4.5. Esboce o diagrama de orbitais moleculares do hidreto de sódio (NaH), explicitando as energias de ionização dos átomos constituintes e os tipos de OM (σ , π , δ , etc.) envolvidas. Determine a ordem de ligação e preveja as propriedades magnéticas da molécula. Indique o sentido do momento dipolar da molécula.

4.6. Sabendo que os momentos dipolares experimentais, μ_{HCl} e μ_{HBr} , são, respectivamente, de 1.80 D e 0.79 D, e sendo as distâncias internucleares $d_{HCl} = 1.28 \text{ \AA}$ e $d_{HBr} = 1.41 \text{ \AA}$, calcule a % de carácter iónico da ligação H–X nas duas moléculas. Compare com os valores obtidos com base nas electronegatividades dos átomos em questão. Comente as diferenças encontradas.

4.7. Esboce o diagrama de orbitais moleculares do ião CN^- . O que conclui sobre a ordem de ligação e as propriedades magnéticas deste ião?

- 4.8.** Calcule a % de carácter iónico das ligações seguintes: Cs–F, Si–Cl, O–H, P–Cl, C–H, F–F, S–Cl, Ca–Cl. Para cada ligação, indique os átomos onde estão colocadas as cargas parciais positiva e negativa.

Moléculas Poliatómicas: Teoria do Enlace de Valência, TEV

- 4.9.** Considere as moléculas: dióxido de carbono, CO₂, amoníaco, NH₃, e trifluoreto de boro, BF₃.
- a) Descreva a estrutura das 3 moléculas segundo o modelo da teoria do enlace de valência (TEV), indicando a eventual existência de pares de electrões não partilhados (não ligantes); a hibridação das orbitais atómicas, os ângulos entre as ligações e o tipo de ligações.
- b) Com base nos valores dos momentos dipolares (tabela abaixo), e sabendo que em cada molécula as ligações químicas são todas equivalentes, determine as geometrias moleculares, justificando. Verifique se os valores dos momentos dipolares dados estão de acordo com as suas previsões qualitativas.

Molécula	Momento dipolar (Debye)
CO ₂	0
NH ₃	1.47
BF ₃	0

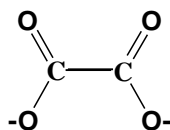
- 4.10.** Considere as moléculas: tricloreto de boro, BCl₃, e piridina, C₅H₅N (composto cíclico).
- a) Indique para cada molécula: a estrutura, hibridações, ângulos de ligação, pares de electrões não ligantes e tipos de ligação. Descreva a eventual existência de orbitais deslocalizadas.
- b) Considerando que o BCl₃ é um aceitador de electrões e que C₅H₅N é um dador, descreva a estrutura do complexo formado por estes dois compostos. Indique os átomos que deverão sofrer alteração de hibridação, no complexo.
- 4.11.** Adoptando o modelo da teoria do enlace de valência (TEV), descreva a geometria do aleno, ou propanodieno, CH₂=C=CH₂: a hibridação de cada um dos átomos de carbono, os ângulos e o tipo de ligações formadas (entre átomos de carbono e entre o carbono e o hidrogénio).
- 4.12.** O fosgénio, COCl₂, é um gás altamente tóxico, utilizado durante a 1ª Guerra Mundial. Represente a sua estrutura molecular e, sobre esta, para cada átomo hibridado, indique: os pares de electrões não partilhados, as hibridações, os ângulos de ligação e os tipos de ligação.

- 4.13.** Represente a estrutura molecular da anilina, $C_6H_5NH_2$, e, sobre esta, para cada átomo hibridado, indique: os pares de electrões não partilhados, as hibridações, os ângulos de ligação e os tipos de ligação. Descreva a eventual existência de orbitais deslocalizadas.
- 4.14.** Represente e descreva a estrutura das seguintes moléculas, indicando: os pares de electrões não partilhados, as hibridações dos átomos (C, N, O), os ângulos de ligação e os tipos de ligação formadas. Nos casos apropriados, descreva a existência de orbitais deslocalizadas.
- | | | |
|------------------------------|---------------------------|------------------------------|
| a) CH_3CHCl_2 | f) CH_3COCH_3 | l) C_6H_5CHO |
| b) CH_2CHCHO | g) $CH_3OCHCHCOOH$ | m) C_6H_5COOH |
| c) $CH_3CH_2COOCH_3$ | h) $HOOCCHCHCOOH$ | n) C_6H_5CN |
| d) $(CH_3)_3CCH_2CHO$ | i) $C_6H_5CHCH_2$ | o) $o-C_6H_4(CH_3)_2$ |
| e) $NH_2CH_2CH_2NH_2$ | j) C_6H_5OH | p) $C_6H_5NNC_6H_5$ |
- 4.15.** Esquematize o vector momento dipolar das moléculas do exercício **4.14**.

Compostos de Coordenação (Complexos)

- 4.16.** Os compostos de coordenação de Co(II) podem apresentar números de coordenação 4 e 6.
- Diga que tipos de estrutura podem formar em cada um destes n^{os} de coordenação.
 - Identifique os isómeros geométricos do complexo diclorotetraaminocobalto(II), através de um desenho de cada um deles.
- 4.17.** O complexo tetracianoniquelato(II) de potássio, $K_2[Ni(CN)_4]$, tem momento magnético nulo.
- Como classifica este complexo quanto às propriedades magnéticas?
 - Recorrendo à Teoria do Enlace de Valência, prove que este complexo adopta uma estrutura quadrangular plana e não tetraédrica.
 - Calcule o momento magnético que este complexo teria numa estrutura tetraédrica.
- 4.18.**
- Indique as geometrias possíveis para o complexo $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.
 - Sabendo que é diamagnético, e recorrendo à Teoria do Enlace de Valência, determine a geometria adoptada pelo complexo.
 - Recorrendo de novo à TEV, esquematize a ligação entre os ligandos e o elemento central, explicitando: as hibridações que ocorrem, as orbitais envolvidas nas várias ligações, os ângulos de ligação e a existência de pares de electrões não partilhados.
 - Desenhe e escreva os nomes dos isómeros geométricos apresentados pelo complexo.

4.19. O composto de coordenação $[\text{Ni}(\text{acetilacetonato})_2]^{2-}$ é diamagnético. Sabendo que o ligando acetilacetonato tem a estrutura representada abaixo, indique, justificando:

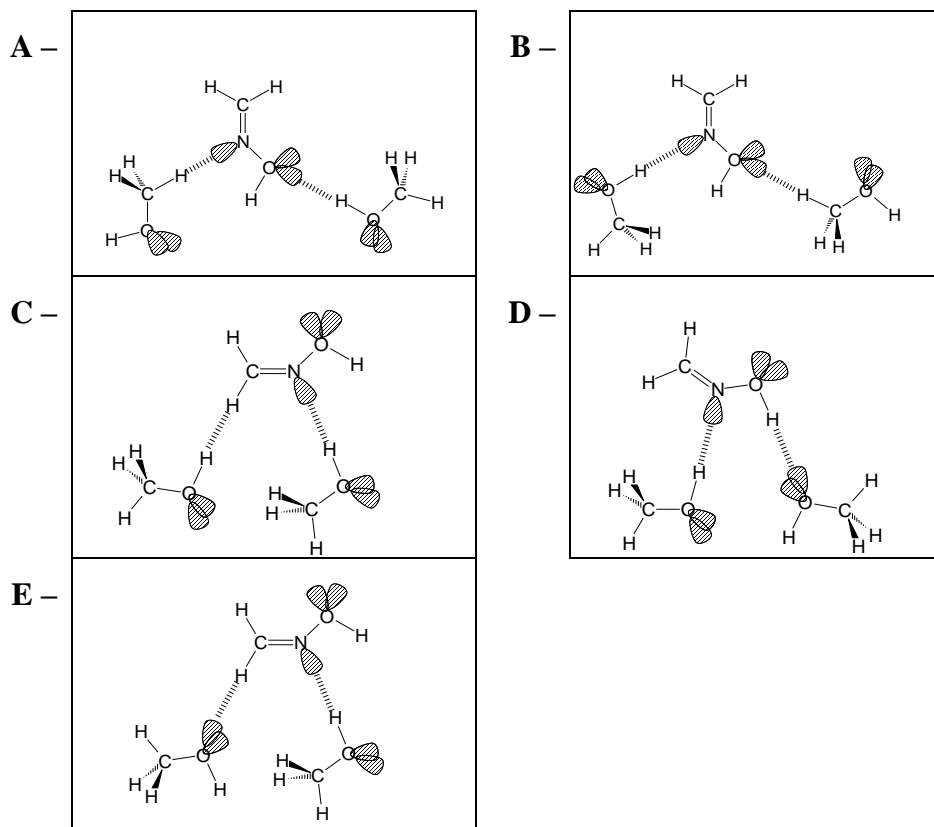


- a) O nº de coordenação do complexo.
 - b) A designação do tipo de ligando envolvido.
 - c) A estrutura do complexo, recorrendo à Teoria do Enlace de Valência.
- 4.20.** a) Justifique o facto de a etilenodiamina ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) ser um ligando bidentado.
- b) Recorrendo à Teoria do Enlace de Valência, explique o diamagnetismo que se observa para o ião complexo tris(etilenodiamina)cobalto(III).
- c) Este complexo pode apresentar isómeros. Desenhe-os e diga de que tipo são.
- 4.21.** a) Indique as geometrias possíveis para o complexo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^{2-}$.
- b) Recorrendo à Teoria do Enlace de Valência, esquematize a ligação entre os ligandos e o elemento central, explicitando: as hibridações que ocorrem, as orbitais envolvidas nas várias ligações, os ângulos de ligação e a existência de pares de electrões não partilhados.
- c) Indique os isómeros geométricos que este complexo possa apresentar.

CAPÍTULO 5 – FORÇAS INTERMOLECULARES

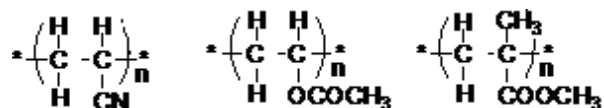
- 5.1.** Identifique as forças intermoleculares presentes nas moléculas do problema **4.15**.
- 5.2.** a) Descreva a estrutura molecular da acroleína, CH_2CHCHO (substância irritante para os olhos, presente no fumo), indicando: os pares de electrões não partilhados, as hibridações dos átomos, os ângulos e os tipos de ligação.
- b) Compare, justificando detalhadamente, a temperatura de ebulição da acroleína e do n-propanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).
- 5.3.** a) Descreva a estrutura molecular do acrilonitrilo, CH_2CHCN (utilizado na síntese de fibras acrílicas), indicando: os pares de electrões não partilhados, as hibridações dos átomos, os ângulos e os tipos de ligação.
- b) Compare, justificando detalhadamente, a temperatura de ebulição do acrilonitrilo e da etilmetilamina, $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{NH}$.

- 5.4.** a) Descreva a estrutura molecular da benzamida, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$, indicando: as hibridações dos átomos, os pares de electrões não partilhados, os ângulos e os tipos de ligação.
b) Compare, justificando detalhadamente, a temperatura de ebulição da benzamida e do benzaldeído, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$.
- 5.5.** a) Descreva a estrutura molecular do ácido láctico, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, indicando: os pares de electrões não partilhados, as hibridações dos átomos, os ângulos e os tipos de ligação.
b) Compare, justificando detalhadamente, a temperatura de ebulição do ácido láctico e do n-pentanal, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$.
c) Compare as solubilidades do ácido láctico em água e em benzeno.
- 5.6.** Diga, justificando, qual das substâncias: diclorometano, CH_2Cl_2 , ou dimetilamina, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, dissolve melhor a trimetilamina, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$.
- 5.7.** Se deixasse cair cera de vela, constituída por estearina $(\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3)$, numa T-shirt, qual seria o solvente mais eficaz para a remover, água ou tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)? Justifique.
- 5.8.** No laboratório efectuou testes de miscibilidade de solventes-teste com líquidos de frascos rotulados, X, Y e Z, com o objectivo de identificar o líquido contido em cada frasco.
a) Construa uma tabela de interacções intermoleculares para avaliar a miscibilidade do etilenoglicol ($\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$) em metanol (CH_3OH). Com base na tabela, indique a condição para que estes dois líquidos sejam miscíveis. A entropia favorece ou não a miscibilidade do etilenoglicol em metanol?
b) Construa uma tabela de interacções intermoleculares para avaliara miscibilidade do éter dietílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) em água. Relacione a intensidade relativa dessas interacções com a observada imiscibilidade do éter em água.
c) O metanol e o n-hexano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$) são imiscíveis em todas as proporções?
- 5.9.** As ligações de hidrogénio entre o metanol (CH_3OH) e a formaldoxima (H_2CNOH) podem ser descritas por uma das seguintes conformações de interacção. Indique qual a correcta:



CAPÍTULO 6 – POLÍMEROS

6.1. O *poliacrilonitrilo*, o *poliacetato de vinilo* e o *polimetacrilato de metilo* são polímeros de adição com as seguintes unidades repetitivas:



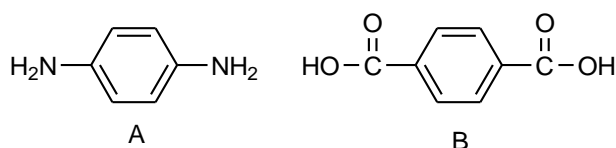
- Identifique os monómeros que originaram a cada um dos polímeros.
- Descreva detalhadamente as estruturas das unidades repetitivas dos polímeros (também designadas *meros*) pela Teoria do enlace de valência. Saliente as diferenças estruturais entre as unidades repetitivas e os monómeros respectivos.

6.2. O *estireno*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$, pode sofrer reacção de polimerização originando o *poliestireno*.

- Classifique a reacção de polimerização.
- Desenhe a fórmula de estrutura da unidade repetitiva do polímero.

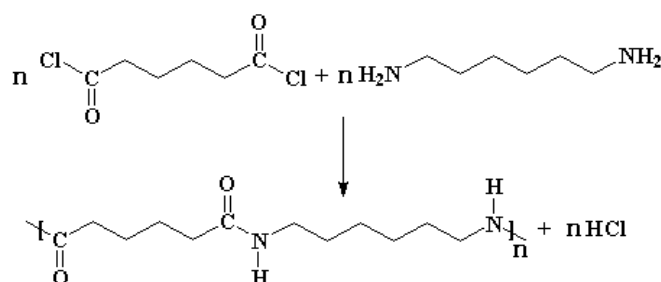
6.3. O *nylon-6,6* é um polímero obtido por condensação da hexametenodiamina, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$, com o ácido adípico, $\text{COOH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$, libertando-se 2 moléculas de água por cada unidade repetitiva formada.

- a) Classifique e esquematize a reacção de polimerização.
- b) Descreva a detalhadamente a estrutura dos monómeros pela Teoria do enlace de valência.
- 6.4.** O *polipropileno*, $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$, e o *poli (tereftalato de etileno)* são dois polímeros de uso comum.
- a) Identifique o monómero e o tipo de reacção de formação do polipropileno.
- b) O *poli (tereftalato de etileno)* é obtido através de uma reacção de condensação do 1,2-etanodiol, $(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})$, com o ácido tereftálico, $(\text{COOH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (onde C_6H_4 representa um anel benzénico, ligado a dois grupos COOH em posição *para*, ou 1,4). Esboce a reacção de polimerização, salientando a unidade repetitiva deste polímero.
- c) Indique, justificando, o tipo de interacções intermoleculares presentes entre as cadeias de cada um dos polímeros. Qual deles apresentará maior temperatura de transição vítrea?
- 6.5.** O *polietileno* é um polímero de adição, obtido a partir do eteno, e é usado por ex. em sacos de plástico de supermercado. O *Kevlar* é um polímero utilizado em coletes à prova de bala e 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.

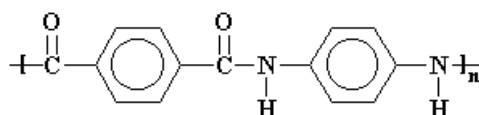


- a) Descreva a detalhadamente a estrutura de uma das moléculas (A ou B, à sua escolha) pela Teoria do enlace de valência.
- b) Escreva a fórmula de estrutura das unidades repetitivas de cada um dos polímeros.
- c) Compare as interacções entre cadeias no polietileno e no Kevlar.
- 6.6.** O *acrilonitrilo*, CH_2CHCN , dá origem a um polímero de fórmula: $-(\text{CH}_2\text{CHCN})_n$. Classifique o polímero quanto à sua reacção de polimerização e identifique as interacções que se estabelecem entre as suas cadeias.
- 6.7.** Classifique os três polímeros seguintes quanto ao tipo de reacção de polimerização e identifique as forças intermoleculares existentes em cada um deles:
- a) $n \text{CH}_2\text{CH}_2 \rightarrow (\text{CH}_2\text{CH}_2)_n$ *polietileno*
- b) $n (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2 \rightarrow (\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)_n + n \text{H}_2\text{O}$ *poli(dimetilsiloxano)*
- c) $n \text{HOCHCH}_2 \rightarrow (\text{HOCHCH}_2)_n$ *álcool polivinílico (PVA)*

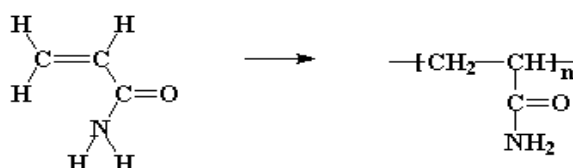
6.8. O *nylon-6,6* pode ser obtido por reacção da hexametilenodiamina com o cloreto de adipóilo:



- a) Classifique o polímero quanto ao tipo de reacção de polimerização. Identifique os tipos de forças intermoleculares presentes, indicando a sua importância relativa.
- b) Explique detalhadamente que polímero deve apresentar maior temperatura de transição vítrea, o *nylon-6,6* ou o *Kevlar* (representado abaixo):

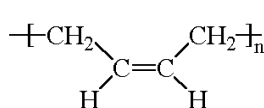


6.9. A polimerização da acrilamida origina a *poliacrilamida*, um polímero solúvel em água. Após ser sujeito a cross-links químicos, o polímero forma um gel por absorção de água, utilizado industrialmente na produção de lentes de contacto flexíveis.

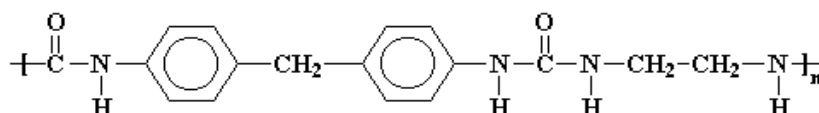


Classifique o polímero quanto à reacção de polimerização. Explique a sua solubilidade em água e a formação de um gel após o estabelecimento de cross-links.

6.10. Indique que polímero deve apresentar maior temperatura de transição vítrea, o *polibutadieno* ou o *poliuretano* (representados abaixo), justificando detalhadamente.



Polibutadieno



Poliuretano

6.11. O álcool polivinílico, PVA, é solúvel em água. Misturando uma solução aquosa a 4% de PVA com uma solução aquosa de bórax formam-se ligações cruzadas (cross-links) entre as cadeias do polímero, formando um gel conhecido por pega-monstros. Explique a solubilidade deste polímero em água e a formação do gel após o estabelecimento de cross-links.

CAPÍTULO 7 – METAIS

- 7.1.** a) Calcule a massa específica do cobre (^{29}Cu), sendo o seu raio metálico de 1.278 Å.
b) A massa específica experimental de uma liga de cobre e níquel (^{28}Ni) é 8.87 g cm⁻³. Calcule a % de Ni presente, supondo que o parâmetro de rede (a) do cobre não se altera.
- 7.2.** a) Diga, justificando, se são possíveis ligas de ^{47}Ag – ^{29}Cu em toda a gama de composições.
b) Calcule a densidade de uma liga de cobre com 10% de prata, sendo $r_{\text{Cu}} = 127,8$ pm e considerando que o parâmetro da rede (a) do cobre não se altera pela introdução da prata.
- 7.3.** Uma liga de ^{79}Au – ^{47}Ag tem uma massa específica de 18.45 g cm⁻³.
a) Classifique a liga e faça uma previsão da gama de solubilidades da prata em ouro.
b) Calcule a percentagem de prata presente, sabendo que $r_{\text{Au}} = 1.442$ Å.
- 7.4.** Uma estátua de bronze é constituída por cobre contendo 10% de ^{50}Sn e 5% de ^{28}Ni .
a) Classifique a liga de bronze, justificando.
b) Estime a massa específica da liga, sendo $r_{\text{Cu}} = 1.278$ Å e considerando que não há alteração do parâmetro de rede (a) do cobre por introdução dos restantes metais.
- 7.5.** Estime a massa específica (ρ) de uma amostra de tungsténio (^{74}W), após ser submetida a uma pressão tão elevada que a sua estrutura passa de CCC (com $\rho = 19.28$ g cm⁻³) a CFC.
- 7.6.** O alumínio (^{13}Al) cristaliza numa estrutura CFC. A densidade experimental duma amostra de Al é 2.695. Sabendo que o parâmetro da rede (a) tem o valor de 4.050 Å e que se trata de Al ultra puro, calcule a densidade teórica da amostra. Se a diferença entre as densidades teórica e experimental for devida à existência de lacunas, determine a percentagem de lacunas presente.
- 7.7.** a) Calcule a massa específica do ferro (^{26}Fe , CCC) cujo raio metálico tem o valor de 1.241 Å.
b) Um aço com estrutura CCC contém 4.5% de vanádio (^{23}V) e 0.5% de carbono. Classifique o tipo de liga deste aço. Estime a sua massa específica, admitindo que não há alteração do parâmetro de rede (a) do ferro por introdução dos restantes metais.
- 7.8.** Esboce o diagrama de bandas de energia do magnésio (^{12}Mg) metálico e indique qual é a fracção da banda que está preenchida.
- 7.9.** a) Esboce o diagrama de bandas de energia do titânio (^{22}Ti) metálico e indique qual é a fracção da banda que está preenchida.
b) Qual dos metais, titânio ou zinco (^{30}Zn), deverá ter maior *compressibilidade*? Justifique.

7.10. Ordene a *temperatura de fusão* nas seguintes séries de compostos:

- a) ^{11}Na , ^{12}Mg e ^{13}Al
- b) ^{56}Ba e ^{57}La
- c) ^{48}Cd e ^{49}In

7.11. Preveja, justificando, o andamento da *temperatura de fusão* dos metais do 5º período.

CAPÍTULO 8 – COMPOSTOS IÔNICOS

8.1. A estrutura da alumina (Al_2O_3) pode ser descrita como uma estrutura CFC de iões O^{2-} em que os catiões Al^{3+} ocupam interstícios octaédricos. Determine a % de interstícios ocupada.

8.2. A estrutura da fluorite (CaF_2) pode ser considerada como uma rede CFC de iões de cálcio em que os iões fluoreto ocupam interstícios tetraédricos. Calcule a % de interstícios preenchida.

8.3. Descreva as estruturas do cloreto de sódio (NaCl) e do sulfureto de zinco ou blenda (ZnS), com base no preenchimento de interstícios de estruturas compactas. Refira a natureza e a percentagem de interstícios preenchidos em cada caso.

8.4. Estime a massa específica do cloreto de sódio (NaCl).

8.5. Estime a densidade do óxido de cálcio (CaO), sabendo que este sal apresenta uma estrutura tipo cloreto de sódio (NaCl).

8.6. A estrutura do óxido de sódio (Na_2O) pode ser descrita como uma estrutura CFC de aniões em que os catiões ocupam os interstícios tetraédricos (estrutura do tipo da fluorite). Sabendo que o parâmetro de rede $a = (4/\sqrt{3}) \times (r_{\text{catião}} + r_{\text{anião}})$, estime a densidade deste sal.

8.7. Ordene a *temperatura de fusão* e a *dureza* nas seguintes séries de compostos:

- a) NaCl , NaI e CaO
- b) CaCl_2 , MgO e CaO
- c) LiF , NaBr e MgCl_2

8.8. Ordene a *compressibilidade* nos seguintes conjuntos de compostos:

- a) NaCl , KCl e MgCl_2
- b) Fe_2O_3 , FeO e $\text{Fe}(\text{OH})_2$
- c) MnO , MnSe e Cr_2O_3

CAPÍTULO 9 – TERMODINÂMICA QUÍMICA

9.1. No laboratório verificou que a dissolução do NH_4Cl em água é endotérmica (endo-entálpica) e que a dissolução do CaCl_2 é exotérmica (exo-entálpica).

a) Calcule as entalpias de dissolução do cloreto de amónio e do cloreto de cálcio.

Dados:

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

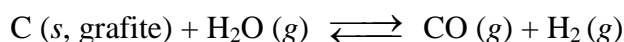
b) Prevê que a dissolução do cloreto de cálcio em água seja mais ou menos favorável do que a dissolução do cloreto de amónio?

c) Como justifica a ocorrência de dissolução do cloreto de amónio em água, apesar de este processo ser endotérmico?

CAPÍTULO 10 – CINÉTICA E EQUILÍBRIO QUÍMICO

Equilíbrio em Fase Gasosa, Aquosa e Heterogénea

10.1. A síntese do combustível sintético conhecido como “gás de água” é efectuada pela reacção:



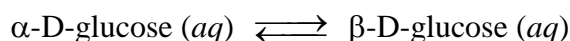
a) Calcule a quantidade de calor envolvida na reacção de 100 g de grafite, a 300 K.

b) Determine a constante de equilíbrio para esta reacção a 300 K.

c) Num reactor de 1000 L introduziram-se 8 mol de vapor de água e excesso de carvão.

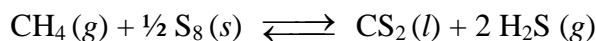
Calcule a composição da mistura reaccional quando se atinge o equilíbrio térmico a 300 K.

10.2. A reacção de isomerização:



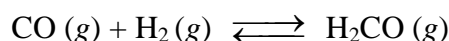
tem uma constante de equilíbrio de 1.75, a 25 °C. Partindo de uma solução 5×10^{-2} M no isómero α , obtenha as concentrações de equilíbrio dos dois açúcares, à mesma temperatura.

10.3. A síntese de disulfureto de carbono a partir de gás natural (metano) é dada pela reacção:



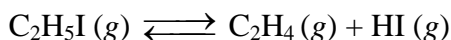
- a) Calcule a quantidade de calor libertada quando reagem 230 g de enxofre.
- b) Determine a constante de equilíbrio da reacção a 298 K.
- c) Num reactor de 2 m³ introduziram-se 10 mol de metano e excesso de enxofre. Obtenha a composição da mistura reaccional quando se atinge o equilíbrio térmico a 298 K.

10.4. A síntese de formaldeído é dada pela reacção:



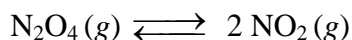
- a) Determine a constante de equilíbrio da reacção a 298 K.
- b) Calcule a quantidade de calor envolvida na reacção de 30 L de H₂, a 2 atm e 298 K.
- c) Indique a evolução do sistema se, após o estabelecimento do equilíbrio, lhe adicionarmos um gás inerte. Justifique, em termos termodinâmicos.
- d) Num reactor de 0.1 m³ introduziram-se 6 mol de H₂ e 3 mol de CO. Obtenha a composição da mistura reaccional quando se atinge o equilíbrio térmico a 298 K.

10.5. O iodeto de etilo, C₂H₅I, decompõe-se em etano e ácido iodídrico:



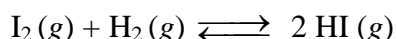
Num reactor de 1000 L introduziram-se 5 mol de C₂H₅I a 100 °C. Calcule a composição da mistura reaccional no equilíbrio. Indique as aproximações necessárias aos cálculos.

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



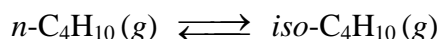
Calcule a composição no equilíbrio do gás contido num reservatório de 100 L, no qual se introduziram 5 mol de N₂O₄ a 298 K.

10.7. A síntese do HI a partir dos seus elementos é dada pela reacção:



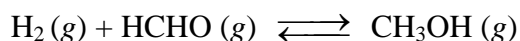
Num reactor à pressão total de 1 atm introduziram-se 0.30 mol de H₂, 0.40 mol de vapor de iodo e 0.20 mol de HI. Determine a composição da mistura reaccional quando se atinge equilíbrio térmico a 298 K.

10.8. Considere a reacção de isomerização entre o *n*-butano e o *iso*-butano:



Calcule a constante de equilíbrio da reacção a 80 °C. Determine a composição de equilíbrio à mesma temperatura, obtida num reactor a volume constante em que se introduziram 5 mol de *n*-butano. Indique as aproximações necessárias aos cálculos.

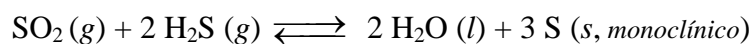
10.9. A síntese de metanol a partir de hidrogénio e formaldeído é descrita pela reacção:



Num reactor de 1 m³ introduziram-se 8 mol de H₂ e 2 mol de HCHO. Calcule a composição da mistura reaccional em condições de equilíbrio térmico a 298 K.

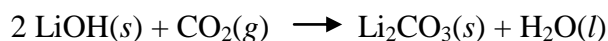
10.10. Um dos passos do catabolismo dos aminoácidos (ciclo da ureia) consiste na conversão aspartato–fumarato. A constante de equilíbrio para esta reacção é 7.4×10^{-3} a 29 °C e 2.6×10^{-2} a 39 °C. Calcule a constante de equilíbrio a 37 °C. Indique as aproximações usadas.

10.11. O enxofre monoclinico é formado em regiões vulcânicas por reacção entre o SO₂ e o H₂S:

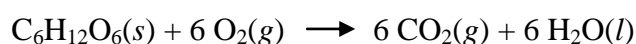


Sabendo que, a 25°C, $\Delta H_f^0(\text{SO}_2, g) = -297.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{S}, g) = -20.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}, l) = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_f^0(\text{S}_{\text{monoclínico}}) = +0.33 \text{ kJ mol}^{-1}$, e $K_p = 6.0 \times 10^{15}$, calcule a constante de equilíbrio da reacção a 50 °C. Verifique se esta reacção pode ser utilizada para remover o SO₂ formado num processo industrial, num reactor de 1 m³ a 50 °C, em que se introduziu 1 mol de SO₂ e 4 mol de H₂S; considere que o processo é adequado se a concentração de SO₂ no equilíbrio for $\leq 10^{-6} \text{ M}$.

10.12. O dióxido de carbono expelido pelos astronautas durante a respiração pode ser removido da nave através da reacção com hidróxido de lítio:



Cada astronauta necessita, em média, de 10500 kJ de energia por dia, obtida (para efeitos de cálculo) da combustão da glucose (C₆H₁₂O₆), que dá origem ao dióxido carbono expelido:



Calcule a massa de glucose que cada astronauta tem de consumir diariamente. Determine a quantidade diária de hidróxido de lítio necessária por cada astronauta.

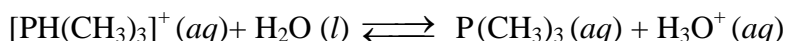
Equilíbrios Ácido–Base, Solubilização–Precipitação e Oxidação–Redução, em Meio Aquoso

10.13. A constante de equilíbrio, K_a , para a reacção seguinte, de ionização do ácido acético em água, tem os valores de 1.8×10^{-5} e 3.0×10^{-4} , a 25 °C e a 75 °C, respectivamente.



- a) Determine a energia de Gibbs padrão (ΔG^0) desta reacção a 25 °C.
- b) Calcule a entalpia padrão (ΔH^0) e a entropia padrão (ΔS^0) da mesma reacção a 25 °C.
Refira as eventuais aproximações feitas.
- c) Discuta o significado do sinal positivo ou negativo dos valores calculados em a) e b).
- d) Calcule o pH de uma solução 0.2 M em HCl (ácido forte) a 25 °C.
- e) Calcule o pH de uma solução 0.2 M em ácido acético a 25 °C.

10.14. Para a seguinte reacção, em água a 25 °C, $\Delta G^0 = 49.35 \text{ kJ mol}^{-1}$.



- a) Classifique a reacção.
- b) Calcule o pH de uma solução em que a concentração inicial de $[\text{PH}(\text{CH}_3)_3]^+$ é 10^{-2} M .

10.15. Calcule o pH duma solução 0.35 M em ácido cianídrico, HCN. $K_a(\text{HCN}) = 4.9 \times 10^{-10}$.

10.16. A nicotina, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$, é uma base cuja constante de basicidade é $K_b = 1.0 \times 10^{-6}$ a 25 °C. Calcule o pH duma solução aquosa 0.003 M em nicotina, à mesma temperatura.

10.17. No laboratório foi discutido o efeito do dióxido de carbono (CO_2) sobre o pH de águas naturais, tendo sido descritos os equilíbrios químicos relevantes que se estabelecem quando o CO_2 se dissolve em água pura. Com base nesses equilíbrios, como justifica que uma água destilada no laboratório não possua um pH = 7? Se a concentração de CO_2 na água, em equilíbrio com a atmosfera, atingir $2 \times 10^{-3} \text{ M}$, qual o pH esperado?

10.18. O pH medido para as águas do Luso, Vimeiro e Pedras, foi de 6.6, 8.1 e 6.2, respectivamente.

- a) O teor de bicarbonato (HCO_3^-) deverá ser maior para a água do Luso ou do Vimeiro? Justifique.
- b) Como justifica que a água das Pedras, tendo um pH inferior ao da água do Luso, tenha um teor de bicarbonato muito mais elevado?

- 10.19.** O pH de uma água destilada é ou não alterado quando ela é colocada em contacto com calcário? Justifique.
- 10.20.** O bicarbonato de magnésio, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, é um constituinte activo de anti-ácidos para o estômago. Recorrendo aos equilíbrios referidos para a dissolução de CO_2 em água, descreva o efeito do $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ sobre a acidez do estômago.
- 10.21.** Calcule o pH de uma água pura (livre de CO_2) a 25°C , a que foi adicionado HCl (ácido forte, totalmente dissociado), sendo 10^{-6} M a concentração final de HCl .
- 10.22.** O produto de solubilidade, K_s , do hidróxido de níquel, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, é 6.0×10^{-16} , a 25°C .
- a) Calcule a massa de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ que se pode dissolver, sem precipitação, em 1000 mL de água a 25°C , bem como a energia de Gibbs padrão (ΔG^0) desta reacção, a 25°C .
- b) Determine o pH de uma solução saturada neste sal, a 25°C .
- 10.23.** A solubilidade, s , do sulfato de bário, BaSO_4 , em água a 25°C , é 1.854 mg L^{-1} . Calcule o produto de solubilidade deste sal à mesma temperatura.
- 10.24.** O produto de solubilidade, K_s , do iodeto de chumbo, é 7.1×10^{-9} , a 25°C . Calcule a massa de PbI_2 que não se dissolve quando se adiciona 1g de PbI_2 a 250 mL de água.
- 10.25.** O produto de solubilidade, K_s , do sulfato de prata, Ag_2SO_4 , é 1.5×10^{-5} , a 25°C . Calcule a massa de Ag_2SO_4 que não se dissolve quando se adicionam 2.5 g de sal a 450 mL de água.
- 10.26.** O produto de solubilidade do hidróxido de cádmio, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, é 6.0×10^{-15} , a 25°C . Calcule:
- a) O pH duma solução aquosa saturada neste sal.
- b) A massa de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ não dissolvida quando se adicionam 0,5 g de sal a 500 mL de água.
- 10.27.** O produto de solubilidade do hidróxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a 298 K é 5.5×10^{-6} . Calcule:
- a) O pH de uma solução aquosa $1 \times 10^{-3}\text{ M}$ de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a 298 K.
- b) O produto de solubilidade a 398 K. Refira as eventuais aproximações feitas.

	$\Delta H_f^0 / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$	-986.59
$\text{OH}^-(\text{aq})$	-229.99
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	-542.83

10.28. Determine os números de oxidação do cloro nas espécies químicas seguintes:

- a) cloro gasoso, Cl_2 b) ácido clorídrico, HCl
 c) ácido hipocloroso, HClO d) ácido cloroso, HClO_2
 e) ácido clórico, HClO_3 f) ácido perclórico, HClO_4

10.29. Determine os números de oxidação do enxofre nas espécies químicas seguintes:

- a) enxofre ortorrômbico, S_8 b) anidrido sulfuroso, SO_2
 c) anidrido sulfúrico, SO_3 d) ácido sulfuroso, H_2SO_3
 e) ácido sulfúrico, H_2SO_4 f) ácido sulfídrico, H_2S

10.30. Verifique se as reacções seguintes são ou não reacções de oxidação–redução:

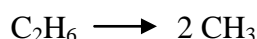
- a) $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$
 b) $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HI}$
 c) $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_3$
 d) $2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$

Cinética

10.31. Determine as constantes de velocidade das seguintes reacções elementares:

- a) $\text{A} \longrightarrow \text{B}$, sabendo que $[\text{A}](t) = [\text{A}](0)/2$ para $t = 1000 \text{ s}$.
 b) $2 \text{A} \longrightarrow \text{B} + \text{C}$, sabendo que $[\text{A}](0) = 0.05 \text{ M}$ e $[\text{B}](t) = 0.015$ para $t = 120 \text{ s}$.

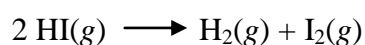
10.32. Obtiveram-se os seguintes dados para a reacção de formação do radical metilo a partir do etano:



t / s	0	1000	2000	3000	4000
$[\text{C}_2\text{H}_6] / \text{mM}$	1.59	0.92	0.53	0.31	0.18

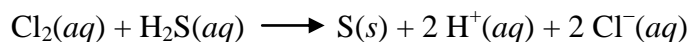
- a) Represente graficamente os dados da Tabela e confirme que a reacção é de 1ª ordem.
 b) Da sua representação gráfica, determine a constante de velocidade da reacção.

10.33. Determine a energia de activação da reacção de decomposição do HI:

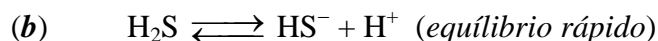
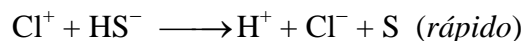


para a qual a constante de velocidade (k) é de $2.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ a 575 K e $6.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a 630 K .

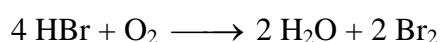
10.34. A seguinte reacção não elementar segue a lei cinética $v = k [\text{Cl}_2][\text{H}_2\text{S}]$:



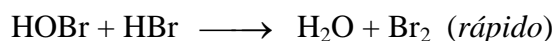
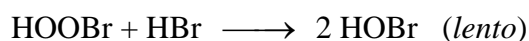
Verifique se algum dos seguintes mecanismos é consistente com esta lei cinética:



10.35. A seguinte reacção não elementar segue uma lei de velocidades $v = k [\text{HBr}] [\text{O}_2]$:



Verifique se o seguinte mecanismo é compatível com esta lei de velocidades:



CAPÍTULO 11 – ELECTROQUÍMICA E CORROSÃO

Electroquímica

11.1. Para a célula galvânica (pilha) seguinte, $E^0(\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0) = -1.66 \text{ V}$ e $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0) = -0.44 \text{ V}$:



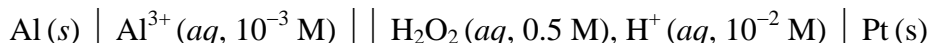
- Calcule a força electromotriz da pilha, a 25°C .
- Identifique o cátodo e o ânodo.
- Escreva as reacções parciais de eléctrodo e a reacção global da pilha.

11.2. Para a célula galvânica (pilha) seguinte, $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0) = -0.44 \text{ V}$ e $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = +0.34 \text{ V}$:



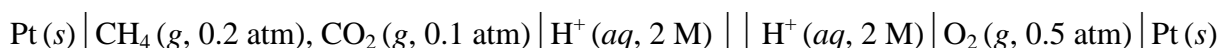
Calcule a força electromotriz da pilha, a 25°C . Identifique o cátodo e o ânodo. Escreva as reacções parciais de eléctrodo e a reacção global da pilha.

11.3. Calcule a força electromotriz da seguinte pilha, a 25 °C, para a qual $E^0(\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0) = -1.66 \text{ V}$ e $E^0(\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) = +1.78 \text{ V}$:



11.4. As pilhas de combustível convertem directamente energia química em energia eléctrica sem a intervenção de processos térmicos pouco eficientes.

Calcule a força electromotriz da seguinte pilha, a 25 °C, em que o combustível é o metano, sendo $E^0(\text{CO}_2, \text{H}^+/\text{CH}_4) = +0.169 \text{ V}$ e $E^0(\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) = +1.229 \text{ V}$:



11.5. Calcule a força electromotriz da seguinte pilha de combustível, a 25 °C, em que o combustível é o hidrogénio, sendo $E^0(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, \text{OH}^-) = -0.83 \text{ V}$ e $E^0(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) = +0.40 \text{ V}$:



11.6. Os eléctrodos de silício numa célula fotoelectroquímica são oxidados pela água, sendo esta reduzida a hidrogénio. Sendo $E^0(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, \text{OH}^-) = -0.83 \text{ V}$ e $E^0(\text{SiO}_2, \text{H}^+/\text{Si}^0, \text{H}_2\text{O}) = -0.84 \text{ V}$, escreva a reacção entre o silício e a água e calcule a respectiva constante de equilíbrio a 25 °C.

Corrosão

11.7. Explique *sucintamente* o que entende por:

- a) Protecção catódica.
- b) Protecção anódica.
- c) Protecção por ânodo de sacrifício.
- d) Protecção por corrente imposta.
- e) Passivação.

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

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

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

- 11.10.** Na aula de laboratório estudou-se o processo de corrosão do ferro, usando pregos, sendo o meio corrosivo constituído por um gel de agar-agar, contendo cloreto de sódio, ferricianeto de potássio (para detecção de iões Fe^{2+}) e fenolftaleína (indicador de pH). Por que razão o gel em torno da zona catódica de um prego adquire uma cor avermelhada?
- 11.11.** Uma das montagens efectuadas no laboratório consiste num prego de ferro parcialmente mergulhado no gel.
- a) Por que razão a corrosão ocorre preferencialmente na parte mais afastada da superfície?
 - b) A localização da cor avermelhada mais próximo da superfície do gel permite concluir se a redução do O_2 é mais ou menos favorável do que a redução do H^+ ? Justifique.
- 11.12.** Na montagem constituída por uma barra de Zn e um prego de Fe, ambos parcialmente mergulhados no gel e ligados por um fio metálico, verifica-se que o prego não sofre corrosão, ficando o gel em seu redor com cor avermelhada. De que método de protecção se trata? Explique-o, indicando as reacções de eléctrodo que ocorrem à superfície do zinco e do prego. Se a barra de zinco fosse retirada do gel, mas mantendo a sua ligação pelo fio metálico ao prego, este continuaria protegido? Justifique.
- 11.13.** Justifique a distribuição de cores (azul e vermelha) no gel em torno do prego dobrado, totalmente submerso no gel. Explique por que razão aparecem simultaneamente as duas cores, e não apenas uma delas. Quais as reacções de eléctrodo que ocorrem à superfície do prego que estão associadas a cada cor?
- 11.14.** Explique por que razão se usa um gel e não uma solução aquosa. Diga qual a função do cloreto de sódio adicionado ao gel.

CAPÍTULO 12 – PROPRIEDADES ELÉCTRICAS

- 12.1.** Compare, num mesmo gráfico, e justificando adequadamente, a variação com a temperatura da resistividade eléctrica do ouro puro e de ouro com 1% em peso de prata.
- 12.2.** A resistividade a 300 K de três ligas de cobre-níquel com composições 1.12, 2.16 e 3.32 % (% em peso de níquel) é, respectivamente, 3.2×10^{-8} , 4.5×10^{-8} e $5.8 \times 10^{-8} \text{ S}^{-1} \text{ m}$. Calcule:
- a) A condutividade do cobre puro a 300 K.
 - b) A resistividade residual de uma liga com 2.00 % de níquel.

- 12.3.** A razão $\rho_{298}/\rho_{4.2}$ de uma liga de cobre contendo 1.12 % em peso de níquel é 2.308. Calcule a condutividade a 298 K de uma liga contendo 2.16 % em peso de níquel, sabendo que à mesma temperatura as resistividades de duas ligas de cobre-silício com 0.05 e 0,10 % em peso de silício de são, respectivamente, 2.0×10^{-8} e $2.3 \times 10^{-8} \text{ S}^{-1} \text{ m}$.
- 12.4.** Uma liga de $^{29}\text{Cu}-^{25}\text{Mn}$ com 0.05 % em peso de Mn apresenta uma razão $\rho_{298}/\rho_{4.2} = 11$. Determine a composição de uma liga Cu-Mn para a qual esta razão apresenta o valor 23.
- 12.5.** O cobre e o silício são dois materiais de grande importância na indústria electrónica. Explique as principais diferenças entre as propriedades eléctricas destes materiais, referindo-se em particular à variação da resistividade (ou da condutividade) com a temperatura.
- 12.6.** Esquematize *no mesmo diagrama de energia* as bandas de valência e condução do diamante (Csp_3), do silício (Si), do germânio (Ge) e do estanho metálico (Sn). Explique as diferenças encontradas. Compare qualitativamente a condutividade eléctrica destas substâncias.
- 12.7.** Um semiconductor intrínseco apresenta uma resistividade eléctrica, ρ , de $1.20 \text{ S}^{-1} \text{ cm}$ a 293 K e de $0.97 \text{ S}^{-1} \text{ cm}$ a 323 K. Calcule o valor aproximado, em eV, da diferença de energia, ΔE , entre a banda de valência e a banda de condução.
- 12.8.** Classifique os semicondutores: silício (Si), arsenieto de gálio (GaAs) e selenieto de cádmio (CdSe). Coloque-os por ordem crescente de largura da banda proibida, justificando.
- 12.9.** Um semiconductor de silício (Si) contém 0.1 % de alumínio (Al).
- Classifique-o e esboce o respectivo diagrama de bandas.
 - Represente qualitativamente, *num mesmo gráfico*, o logaritmo da condutividade, $\ln \sigma$, do semiconductor anterior e do silício puro, em função do inverso da temperatura.
- 12.10.** Represente, *num mesmo gráfico*, as curvas de variação da condutividade, $\ln \sigma$, em função de $1/T$ para os seguintes semicondutores, comparando-as detalhadamente entre si:
- Germânio contendo 10^{12} átomos de arsénio por cm^3
 - Silício contendo 10^{12} átomos de arsénio por cm^3
 - Germânio contendo 10^9 átomos de arsénio por cm^3
 - Germânio contendo 10^9 átomos de boro por cm^3 .
- 12.11** a) Esboce *num mesmo gráfico* os diagramas de bandas do germânio dopado com impurezas tri e pentavalentes.
- b) Esboce o diagrama de bandas da junção p-n obtida com estes semicondutores.

SOLUÇÕES DOS PROBLEMAS NUMÉRICOS e SUGESTÕES DE RESOLUÇÃO DE DIVERSOS EXERCÍCIOS

CAPÍTULO 0 – REVISÕES: CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES

- 0.1. 3.06×10^{23}
- 0.2. 0.200 M
- 0.3. 0.12 g
- 0.4. 1.5 mL; 195 ppm
- 0.5. 5.14×10^{-23} g; 1.2 g
- 0.6. 2.5 M

CAPÍTULO 1 – ONDAS E PARTÍCULAS. ELECTRÕES

- 1.1. A hipótese de De Broglie postula que qualquer partícula tem associada uma onda cujo comprimento λ está relacionado com o seu momento linear $p = mv$ pela equação $\lambda = h/p$, onde h é a constante de Planck. A difracção (fenómeno característico das ondas) de partículas confirma experimentalmente esta hipótese. Desta hipótese resultou o modelo quântico do átomo.

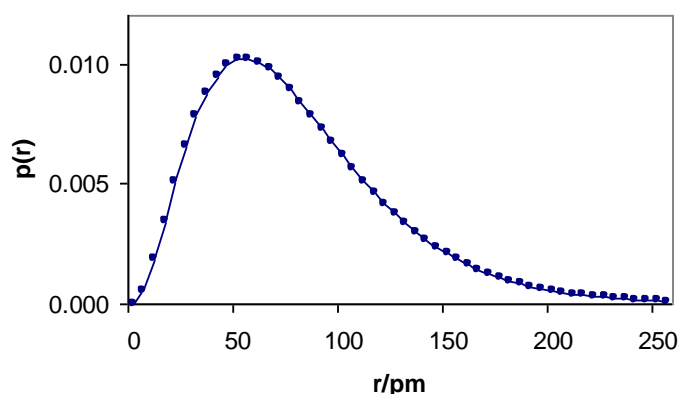
Curiosidade: J. J. Thomson recebeu o Nobel em 1906 por ter mostrado que o electrão é uma partícula, e o seu filho, G. Thomson, mereceu o mesmo prémio 31 anos mais tarde por ter mostrado que o electrão é uma onda!

- 1.2. $\lambda_{\text{electrão}} = 1.82 \times 10^{-11} \text{ m} = 18.2 \text{ pm}$
- 1.3. $\lambda_{\text{bola}} = 1.83 \times 10^{-34} \text{ m}$
- 1.4. $\lambda = 1.03 \times 10^{-10} \text{ m} \cong 1.0 \text{ Å}$
- 1.5. $E_{\text{cin}} = 2.97 \times 10^{-19} \text{ J}$ ($v = 8.08 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}$); O nº de fotoelectrões irá aumentar; $\lambda = 9.01 \times 10^{-10} \text{ m} \cong 9.0 \text{ Å}$
- 1.6. $W = 2.50 \times 10^{-18} \text{ J} \cong 1505 \text{ kJ mol}^{-1}$
- 1.7. $W = 6.675 \times 10^{-19} \text{ J} \cong 402 \text{ kJ mol}^{-1}$
- 1.8. $1.48 \times 10^{20} \text{ fotões/s}$
- 1.9. $W = 3.09 \times 10^{-19} \text{ J}$; $\nu_{300 \text{ nm}} = 2 \times \nu_{500 \text{ nm}} = 8.8 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}$
- 1.10. Fotões de 600 nm não têm energia suficiente para arrancar electrões ao cálcio; $\lambda_0 = 427 \text{ nm}$
- 1.11. $\lambda = 2.75 \times 10^{-12} \text{ m} = 2.75 \text{ pm}$
- 1.12. a) $\Delta x > 1.93 \times 10^{-10} \text{ m}$ b) $\Delta x > 2.28 \times 10^{-37} \text{ m}$

- 1.13.** Porque o conceito de órbita (conjunto das posições ocupadas em sucessão ao longo do tempo) pressupõe o conhecimento exacto da posição e velocidade do electrão em cada instante.
- 1.14.** Porque o modelo, assumindo energia potencial nula, despreza a atracção do núcleo.
- 1.15. a)** $E_1 = 7.44 \times 10^{-20}$ J. Porque o modelo assume que o electrão tem apenas energia cinética, e esta é sempre positiva. Não, a energia de um electrão numa molécula é sempre negativa.
- b)** Poderia existir outro electrão com a mesma energia nessa zona do espaço, com spin oposto.
- c)** Para $n = 1$, a probabilidade de encontrar o electrão nos 2 terços laterais (0–3 Å; e 6–9 Å) seria igual, e menor do que a probabilidade de encontrar o electrão na zona central (3–6 Å).
- 1.16. a)** $\lambda = 207$ nm
- b)** Os valores absolutos das energias calculados são absurdos porque assumem que a energia potencial de um electrão numa molécula é zero. A previsão do comprimento de onda assenta no cálculo da diferença de energias entre dois estados, pelo que, se a energia potencial não for muito diferente nos dois estados, o erro é, em grande parte, cancelado.
- 1.17.** $\lambda = 467$ nm. Dadas as aproximações simplistas do modelo, a concordância com o valor experimental ($\lambda = 325$ nm) é bastante boa (ver **1.16. b)**).
- 1.18.** $\lambda = 724$ nm. É um valor plausível, pois situa-se no limiar do IV próximo; o valor real deverá situar-se a menor comprimento de onda, na zona do visível.
- 1.19.** $\lambda = 1380$ nm. O valor de λ calculado situa-se na zona do IV, não sendo concordante com a cor laranja do β -caroteno. Na realidade, composto absorve no visível, por volta de 450 nm.
- 1.20.** O dicatão de um polieno conjugado deverá absorver a menores energias do que a molécula neutra, uma vez que tem menos dois electrões e, consequentemente, a transição ΔE_{00} dá-se de $(n-1) \rightarrow n$, em vez de $n \rightarrow (n+1)$, sendo n o último nível ocupado na molécula neutra. Absorverá a um λ_{00} mais elevado (mais para o verde) e apresentará uma cor mais avermelhada do que a molécula neutra.
- 1.21.** O desvio entre os valores calculados e os experimentais deve-se principalmente ao facto de o modelo não contemplar a atracção nuclear nem a repulsão interelectrónica.
- 1.22. a)** Falsa
- b)** Verdadeira
- c)** Falsa
- d)** Verdadeira
- e)** Falsa
- f)** Falsa.

CAPÍTULO 2 – MODELO QUÂNTICO DO ÁTOMO

- 2.1. Porque, com 2 ou mais electrões presentes no átomo, o potencial $V(x,y,z)$ da equação de Schrödinger irá depender não apenas da carga nuclear mas também das repulsões interelectrónicas; assim, a degenerescência de energia (que se verificava nos átomos hidrogenóides para o mesmo n° quântico n) deixa de existir, passando a energia a depender, para além de n , do n° quântico azimutal, l .
- 2.2. a) A parte angular da função de onda é semelhante nas três orbitais; analisando a parte radial, verifica-se que a orbital 1s não apresenta nodos, a orbital 2s apresenta um nodo, e a orbital 3s dois nodos.
- b) A mesma análise aplica-se às orbitais 2p e 3p: semelhança na parte radial; a orbital 2p não apresenta nodos e a orbital 3p apresenta um nodo.
- c) O número de máximos relativos é igual a $n-l$. Para o mesmo n , o máximo absoluto aparece a distâncias mais curtas quando l aumenta. As curvas apresentam um único máximo quando $n-l=1$.
- 2.3. a) A probabilidade radial é máxima para $r = a_0$.
- b) É maior no exterior da esfera de raio $a_0 = 52.9$ pm.



- 2.4. Apenas está correcta a frase **b)**. A configuração electrónica do Mg no estado fundamental é: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, logo o átomo isolado é diamagnético.
- 2.5. O elemento 46 é o paládio. De acordo com as regras de Wiswesser, $^{46}\text{Pd} \equiv 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^8$. Na realidade (ver T.P.), $^{46}\text{Pd} \equiv [\text{Kr}] 4d^{10} \equiv 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10}$. Outra excepção é, por ex, o ^{41}Nb , com configuração $[\text{Kr}] 4d^4 5s^1$. A ordem de energia das orbitais não segue estritamente a regra de Wiswesser. Há dependência desta ordem em relação ao número atómico Z .
- 2.6. $^{39}\text{Y} \equiv [\text{Kr}] 4d^1 5s^2 \equiv 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^1$

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

- 2.7.** Trata-se do titânio, ^{22}Ti , pois tem 4 electrões de valência, $3d^2 4s^2$, sendo a sua configuração electrónica no estado fundamental: $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$. A configuração dada corresponde a um estado excitado, pois não é obedecida a 2ª regra de Hund: no estado fundamental, os electrões 3d deveriam apresentar o mesmo número quântico de spin, tal como se apresenta no quadro seguinte:

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

- 2.8.** $^{25}\text{Mn} \equiv 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2 \equiv [\text{Ar}] 3d^5 4s^2$

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

CAPÍTULO 3 – PROPRIEDADES PERIÓDICAS

- 3.1.** Qualitativamente, o raio atómico, r , depende do número quântico principal, n , e do número atómico efectivo Z_{ef} ($r \propto n^2/Z_{\text{ef}}$) do electrão mais exterior do átomo. Depende ainda do número quântico azimutal (tipo de orbital) e do grau de preenchimento das orbitais.

Ao longo de um Período, $n = \text{constante}$ e $Z_{\text{ef}} = Z - S$ aumenta da esquerda para a direita, porque, de um elemento para o seguinte, $\Delta Z = 1$ e $\Delta S < 1$ ($= 0.65$ ou 0.15). Consequentemente, r diminui em geral da esquerda para a direita, no Período. As excepções ao andamento geral devem-se aos restantes dois factores (tipo e grau de preenchimento das orbitais).

Ao longo de um Grupo, n aumenta de uma unidade e Z_{ef} aumenta de um valor inferior à unidade ou mantém-se constante. Portanto, r aumenta em geral ao longo de um Grupo.

- 3.2.** Configuração electrónica dos seis iões: $1s^2 2s^2 2p^6$.

O raio iónico é proporcional à razão n^2/Z_{ef} , com $Z_{\text{ef}} = Z - S$. Sendo isoelectrónicos, tanto n como a blindagem, S , são iguais para os seis iões, e apenas Z aumenta na série: N^{3-} , O^{2-} , F^- , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} . Logo, o raio iónico irá aumentar na série inversa: Al^{3+} , Mg^{2+} , Na^+ , F^- , O^{2-} , N^{3-} .

- 3.3. a)** $\text{Cu}^+ \equiv [\text{Ar}] 3d^{10}$; $\text{Cu}^{2+} \equiv [\text{Ar}] 3d^9$. Para a resolução ver exercício 3.5.
- b)** O raio iónico é proporcional a n^2/Z_{ef} do electrão mais exterior do átomo. Como as espécies são isoelectrónicas, n e S são constantes e $Z(\text{Zn}^{2+}) > Z(\text{Cu}^+)$, logo $r(\text{Zn}^{2+}) < r(\text{Cu}^+)$. (Ver 3.2.)
- 3.4. a)** $^{18}\text{Ar} \equiv 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$; $E_i \propto (Z_{\text{ef}}(3s, 3p)/n)^2$; $E_a \propto (Z_{\text{ef}}(4s)/n)^2$. Portanto:
 $Z_{\text{ef}}(3s^2 3p^6) = Z - S = 18 - 11.25 = 6.75 \rightarrow E_i \propto (6.75/3)^2 = 5.06$ (valor elevado).
 $Z_{\text{ef}}(4s^1) = Z - S = 18 - 16.8 = 1.20 \rightarrow E_a \propto (1.20/4)^2 = 0.09$ (valor baixo).
- b)** “O Ar é quimicamente inerte porque a sua energia de ionização é elevada e a sua electroafinidade é baixa”. Correcto: se a E_i é alta tem dificuldade em perder electrões, e se a E_a é baixa não tem tendência a captar electrões. Logo não forma ligações, dado que estas implicam a partilha (cedência ou captura) de electrões. “A electroafinidade do Ar é baixa porque este, sendo um gás raro, é quimicamente inerte”. Incorrecto: relação causa-efeito invertida.
- 3.5.** Configuração electrónica do Ti $\equiv [\text{Ar}] 3d^2 4s^2$. O problema consiste em saber qual dos electrões 3d ou 4s é ionizado, ou seja, comparar a razão $(Z_{\text{ef}}/n)^2$ para ambos, e determinar qual o electrão que sai; com a configuração do Ti^+ , repetir os cálculos. (Está resolvido nas folhas teóricas, pág. 3.22.)
- 3.6.** A energia de ionização das espécies referidas segue a ordem das razões $(Z_{\text{ef}}/n)^2$:
 $(Z_{\text{ef}}/n)^2 (3s, \text{Na}) = 0.54$; $(Z_{\text{ef}}/n)^2 (2p, \text{Na}^+) = 11.73$;
 $(Z_{\text{ef}}/n)^2 (3p, \text{Al}) = 1.36$; $(Z_{\text{ef}}/n)^2 (3p, \text{Al}^{2+}) = 1.96$.
A ordem é portanto a indicada no enunciado.
- 3.7. i)** $(Z_{\text{ef}}/n)^2 (3p, \text{S}^-) = 2.89$; $(Z_{\text{ef}}/n)^2 (4p, \text{Se}^-) = 2.72 \rightarrow E_a(\text{S}) > E_a(\text{Se})$
- ii)** $(Z_{\text{ef}}/n)^2 (2p, \text{C}^-) = 2.10$; $(Z_{\text{ef}}/n)^2 (2p, \text{O}^-) = 4.41 \rightarrow E_a(\text{O}) > E_a(\text{C})$
- iii)** $(Z_{\text{ef}}/n)^2 (3p, \text{Si}^-) = 1.60$; $(Z_{\text{ef}}/n)^2 (3p, \text{P}^-) = 2.20$. No entanto, $E_a(\text{Si}) > E_a(\text{P})$ porque o electrão captado pelo Si vai preencher uma orbital 3p vazia, enquanto o electrão captado pelo P vai preencher uma orbital 3p semipreenchida; e as regras de Slater não contemplam o grau de preenchimento das orbitais.
- iv)** $(Z_{\text{ef}}/n)^2 (2p, \text{C}^-) = 2.10$; $(Z_{\text{ef}}/n)^2 (2p, \text{N}^-) = 3.15$. Mas $E_a(\text{C}) > E_a(\text{N})$, pelas mesmas razões de **iii**).
- 3.8.** $(Z_{\text{ef}}/n)^2 (4p, \text{Se}^-) = 2.72$; $(Z_{\text{ef}}/n)^2 (4p, \text{Se}) = 3.02$
 $(Z_{\text{ef}}/n)^2 (4p, \text{Br}^-) = 3.29$; $(Z_{\text{ef}}/n)^2 (4p, \text{Br}) = 3.61$
 $(Z_{\text{ef}}/n)^2 (5s, \text{Kr}^-) = 0.09$; $(Z_{\text{ef}}/n)^2 (4p, \text{Kr}) = 4.25$
 $E_a(\text{Kr}) \ll E_a(\text{Se}) < E_a(\text{Br})$; $E_i(\text{Se}) < E_i(\text{Br}) < E_i(\text{Kr})$
- 3.9.** $^{11}\text{Na} \equiv 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; $(Z_{\text{ef}}/n)^2 (3s, \text{Na}) = 0.54$; $(Z_{\text{ef}}/n)^2 (3s, \text{Na}^-) = 0.38$
 $^{17}\text{Cl} \equiv 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$; $(Z_{\text{ef}}/n)^2 (3p, \text{Cl}) = 4.13$; $(Z_{\text{ef}}/n)^2 (3p, \text{Cl}^-) = 3.67$

O sódio apresenta uma energia de ionização e uma electroafinidade muito baixas. Consequentemente, apresentará uma electronegatividade baixa. Assim, em termos de ligação química, o sódio forma ligações metálicas ou iónicas, nestas últimas na forma de Na^+ . O cloro apresenta uma energia de ionização e uma electroafinidade elevadas, e portanto uma electronegatividade elevada. Em termos de ligação química, o cloro forma ligações covalentes ou iónicas, nestas últimas na forma de Cl^- .

$$3.10. \quad {}^3\text{Li} \equiv 1s^2 2s^1: \quad (Z_{\text{ef}}/n)^2 (2s, \text{Li}) = 0.42; \quad (Z_{\text{ef}}/n)^2 (1s, \text{Li}^+) = 7.29$$

$${}^4\text{Be} \equiv 1s^2 2s^2: \quad (Z_{\text{ef}}/n)^2 (2s, \text{Be}) = 0.95; \quad (Z_{\text{ef}}/n)^2 (2s, \text{Be}) = 1.32$$

A ordem é portanto a indicada no enunciado.

3.11. Qualitativamente, a energia de ionização, E_i , depende do número quântico principal n e do número atómico efectivo Z_{ef} ($E_i \propto (Z_{\text{ef}}/n)^2$) do electrão a ser removido. Depende ainda do número quântico azimutal (tipo de orbital) e do grau de preenchimento das orbitais. Ao longo de um Período, $n =$ constante e $Z_{\text{ef}} = Z - S$ aumenta da esquerda para a direita, porque, de um elemento para o seguinte, $\Delta Z = 1$ e $\Delta S = < 1$ ($= 0.65$ ou 0.15). Isto é, ao longo de um período, E_i aumenta (excluindo as excepções decorrentes dos factores tipo de orbital e grau de preenchimento), atingindo o seu máximo no gás raro.

A electroafinidade, E_a , depende dos factores indicados para a energia de ionização mas referentes ao electrão captado. Assim, o andamento da E_a ao longo de um período (com as excepções referidas) é semelhante ao andamento da E_i , mas atinge o seu máximo no halogéneo. O electrão adicionado a um gás raro entra para uma orbital com n' superior em uma unidade ($n' = n+1$) pertencente a um grupo de Slater mais exterior. Assim, $(Z_{\text{ef}}/n)^2$ para esse electrão é muito baixo, porque Z_{ef} diminui e n aumenta.

$$3.12. \quad (Z_{\text{ef}}/n)^2 (3s, \text{Na}) = 0.54 \quad (Z_{\text{ef}}/n)^2 (2p, \text{Na}^+) = 11.73$$

$$(Z_{\text{ef}}/n)^2 (2p, \text{Mg}^+) = 1.14 \quad (Z_{\text{ef}}/n)^2 (2p, \text{Mg}^{2+}) = 15.4$$

$$(Z_{\text{ef}}/n)^2 (3p, \text{Al}) = 1.36$$

$$E_i(\text{Mg}^{2+}) > E_i(\text{Na}^+) \gg E_i(\text{Al}) > E_i(\text{Mg}^+) > E_i(\text{Na}) \quad (\text{Porém, na TP, } E_i(\text{Al}) < E_i(\text{Mg}^+) \dots)$$

$$3.13. \quad (Z_{\text{ef}}/n)^2 (4p, \text{Rb}^+) = 6.19; \quad (Z_{\text{ef}}/n)^2 (5s, \text{Sr}^+) = 0.41; \quad \rightarrow \quad E_i^2(\text{Rb}^+) \gg E_i^2(\text{Sr}^+)$$

3.14. a) Para os 4 elementos, Si, P, S e Cl, adjacentes na T.P., as E_i calculadas pelas regras de Slater seriam sempre crescentes. A inversão observada, ($E_i(\text{S}) < E_i(\text{P})$), resulta de o electrão removido no ${}^{16}\text{S} \equiv [\text{Ne}] 3s^2 3p^4$ deixar as orbitais 3p semi-preenchidas (configuração particularmente estável); e o electrão removido no ${}^{15}\text{P} \equiv [\text{Ne}] 3s^2 3p^3$ desfazer essa mesma configuração estável.

b) ${}^{14}\text{Si}^{4+} \equiv [\text{Ne}]; \quad {}^{14}\text{Si}^{4+} \equiv [\text{Ne}] 3s^2 3p^6 \equiv [\text{Ar}]$. Tendo os dois iões a mesma carga nuclear, $Z = 14$, e tendo o catião 8 electrões a menos do que o anião, a atracção exercida pelo núcleo aos electrões mais exteriores será muito maior no catião do que no anião. O catião será o ião de menor raio.

$$3.15. \quad {}^{19}\text{K} \equiv 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 \equiv [\text{Ar}] 4s^1; \quad {}^{20}\text{Ca} \equiv 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 \equiv [\text{Ar}] 4s^2$$

$E_{i1}(4s, K) < E_{i1}(4s, Ca)$, porque é mais fácil retirar o electrão 4s do potássio (fica com a configuração particularmente estável do árgon) do que um dos electrões 4s do cálcio (fica ainda com 1 electrão 4s).

$E_{i2}(4s, Ca) < E_{i2}(3p, K)$, porque é mais fácil retirar o 2º electrão 4s do cálcio (fica com a configuração do árgon) do que um dos electrões 3p do potássio, que iria destruir a configuração estável do árgon.

3.16. $^{19}K^- \equiv 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$; $^{17}Cl^- \equiv 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

$Z_{ef}(4s, K^-) = 1.85$; $(Z_{ef}/n)^2(4s, K^-) = 0.21 \rightarrow E_a$ muito baixa, metal alcalino;

$Z_{ef}(3p, Cl^-) = 5.75$; $(Z_{ef}/n)^2(3p, Cl^-) = 3.67 \rightarrow E_a$ muito elevada, halogéneo.

3.17. $(Z_{ef}/n)^2(2p, F) = 6.76 \propto E_i(F)$; $(Z_{ef}/n)^2(2p, F^-) = 5.88 \propto E_a(F)$;

$(Z_{ef}/n)^2(2s, Li) = 1.32 \propto E_i(Li)$; $(Z_{ef}/n)^2(2s, Li^-) = 0.23 \propto E_a(Li)$

$E_i(F)$ e $E_a(F)$ são ambas elevadas; o flúor tem tendência a captar 1 electrão, não a perdê-lo.

$E_i(Li)$ e $E_a(Li)$ são ambas baixas; o lítio tem tendência a perder 1 electrão, não a captá-lo.

3.18. Ver resolução do exercício **3.11** na parte que se refere à variação de E_i ao longo de um Período da T.P.

CAPÍTULO 4 – MOLÉCULAS, POLÍMEROS E COMPLEXOS

Moléculas Diatómicas: Teoria das Orbitais Moleculares, TOM

4.1. A energia de uma ligação depende fundamentalmente: (i) da ordem de ligação, OL ; (ii) da electronegatividade dos átomos envolvidos; e (iii) da % de carácter iónico da ligação (em ligações heteronucleares). Nos casos presentes apenas a OL é relevante, já que, em cada par, os átomos são os mesmos (mesma electronegatividade) e a % de carácter iónico é nula. A OL é calculada por:

$$OL = (n^\circ \text{ de electrões ligantes} - n^\circ \text{ de electrões antiligantes})/2$$

e pode ser obtida do diagrama de orbitais moleculares (OM) das várias espécies. O diagrama qualitativo de OM a esboçar em ambas as alíneas é o típico de uma molécula diatómica homonuclear (ver folhas teóricas), variando apenas o número de electrões a distribuir.

a) No caso do flúor, $OL(F_2) = 1$ (ligação simples); e $OL(F_2^{2-}) = 0$ (esta última espécie não existe).

Terá portanto o F_2 a ligação mais forte.

b) No caso do boro, $OL(B_2) = 1$ (ligação mais forte); $OL(B_2^+) = 0.5$.

4.2. A distância internuclear de equilíbrio (ou comprimento de ligação), d , depende dos raios dos átomos envolvidos e da energia da ligação, a qual, neste caso, depende apenas da ordem de ligação, OL . Justifica-se assim que as distâncias d indicadas na Tabela variem na ordem inversa da energia de ligação, e, portanto, da OL : $OL(O_2^+) = 2.5 > OL(O_2) = 2 > OL(O_2^-) = 1.5 > OL(O_2^{2-}) = 1$.

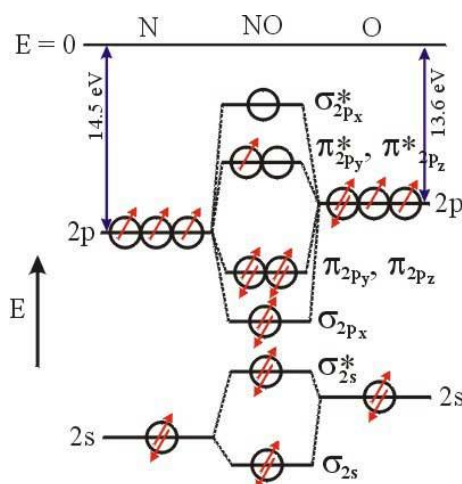
4.3. As espécies NO, NO⁺ e NO⁻ são diatómicas heteronucleares. Note-se que, na construção do diagrama de OM se representam **apenas** as orbitais atómicas (OA) de valência, mas **todas** as OA de valência, de acordo com as respectivas configurações electrónicas:

Azoto: ${}^7\text{N} \equiv 1s^2 2s^2 2p^3$; Electrões de valência: $2s^2 2p^3$

Oxigénio: ${}^8\text{O} \equiv 1s^2 2s^2 2p^4$; Electrões de valência: $2s^2 2p^4$

Representam-se, em primeiro lugar, as energias das orbitais atómicas (OA) de maior energia preenchidas de cada um dos átomos, usando as respectivas energias de ionização: $E_i(\text{N}) = 14.5 \text{ eV}$ (orbital 2p do N) e $E_i(\text{O}) = 13.6 \text{ eV}$ (orbital 2p do O). Sendo $E_i(\text{N}) > E_i(\text{O})$, as OA 2p do azoto têm menor energia. As restantes OA de valência dos dois átomos (orbitais 2s) têm energias inferiores às das orbitais 2p e são representadas arbitrariamente. Em seguida, combinam-se linearmente as OA dos dois átomos constituintes, duas a duas, utilizando os critérios de semelhança de energias e sobreposição espacial dessas OA (ver folhas teóricas).

Na molécula de NO existem 11 electrões de valência, a distribuir pelas orbitais moleculares (OM) seguindo os Princípios e Regras de preenchimento habituais. O diagrama de OM será então:



A ordem de ligação no NO será: $OL = (8 - 3)/2 = 2.5$. No anião NO⁻, existem 12 electrões de valência, sendo $OL = (8 - 4)/2 = 2$. No catião NO⁺, existem 10 electrões de valência, sendo $OL = (8 - 2)/2 = 3$. Consequentemente, a energia de ligação mais elevada será a do NO⁺.

Propriedades magnéticas: A molécula NO tem 1 electrão desemparelhado (em π_{2py}^*): é *paramagnética*. O anião NO⁻ tem 2 electrões desemparelhados (um em π_{2py}^* , outro em π_{2px}^*): é *paramagnético*. O catião NO⁺ não tem electrões desemparelhados: é *diamagnético*.

4.4. HF: $OL = 1$ (ligação simples).

Electronegatividades: $\chi_{\text{H}} = 2.20$ e $\chi_{\text{F}} = 3.98 \rightarrow \Delta\chi = 1.78$, a que corresponde (lido na T.P.) uma % de carácter iónico, % CI, de 55%;

Momento dipolar: $\mu_{\text{HF}} = e \times d_{\text{HF}} \times \% \text{CI}/100 = 1.90 \text{ D} = 1.90 \times 3.33 \times 10^{-30} \text{ C m} \rightarrow d_{\text{HF}} = 0.72 \text{ \AA}$;

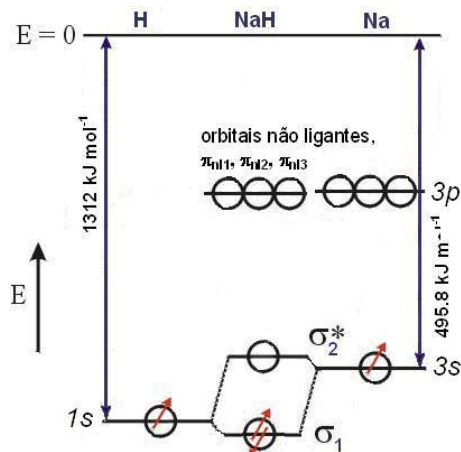
d_{HF} é inferior à soma dos raios covalentes (ver T.P.): $r_{\text{cov}}(\text{H}) + r_{\text{cov}}(\text{F}) = (30 + 72) \times 10^{-12} \text{ m} = 1.02 \text{ \AA}$.

4.5. NaH:

Hidrogénio: $^1\text{H} \equiv 1s^1$ (electrão de valência)

Sódio: $^{11}\text{Na} \equiv 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^0$; Electrão de valência: $3s^1$

$E_i(1s, \text{H}) = 1312 \text{ kJ mol}^{-1}$; $E_i(3s, \text{Na}) = 495.8 \text{ kJ mol}^{-1}$. O diagrama de OM será então:

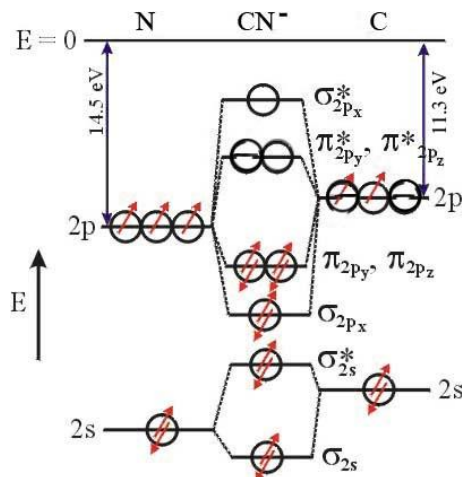


$OL(\text{NaH}) = 1$. Molécula diamagnética. Na: centro de carga positiva; H: centro de carga negativa.

4.6. $\%CI(\text{HCl}) = 29.3$; $\%CI(\text{HBr}) = 11.7$ 4.7. Azoto: $^7\text{N} \equiv 1s^2 2s^2 2p^3$; Electrões de valência: $2s^2 2p^3$

Carbono: $^6\text{C} \equiv 1s^2 2s^2 2p^2$; Electrões de valência: $2s^2 2p^2$

$E_i(\text{N}) = 14.5 \text{ eV}$; $E_i(\text{C}) = 11.3 \text{ eV} \rightarrow E_i(\text{N}) > E_i(\text{C})$. O diagrama de OM será então o seguinte:



$OL = (8 - 2)/2 = 3$. A molécula é diamagnética.

4.8. Percentagens de carácter iónico, $\% CI$: $(\text{Cs-F}) = 92$; $(\text{Si-Cl}) = 33$; $(\text{O-H}) = 32$; $(\text{P-Cl}) = 22$; $(\text{C-H}) = 3$; $(\text{F-F}) = 0$; $(\text{S-Cl}) = 9$; $(\text{Ca-Cl}) = 70$. Cargas parciais positivas e negativas: A ligação F-F é apolar. Nas restantes ligações, a carga parcial negativa situa-se no elemento mais electronegativo, ou seja, pela ordem de ligações apresentada acima, no F, Cl, O, Cl, C, Cl, Cl, respectivamente.

Moléculas Poliatômicas: Teoria do Enlace de Valência, TEV

4.9. a) No CO_2 o carbono apresenta hibridação sp (2 orbitais híbridas sp), fazendo ligações σ com os oxigénios, hibridados em sp_2 (3 orbitais híbridas sp_2). As orbitais p_z e p_y do carbono que não entraram na hibridação estabelecem ligações π com as correspondentes orbitais p dos oxigénios. O ângulo das ligações $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ é de 180° . Os 2 pares de electrões não partilhados de cada oxigénio ocupam orbitais híbridas sp_2 . No NH_3 o azoto apresenta hibridação sp_3 , em que 3 das 4 orbitais híbridas estabelecem ligações σ com as orbitais $1s$ dos hidrogénios e na orbital restante existe 1 par de electrões não partilhado. Os ângulos de ligação $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ são de $\sim 109^\circ$ (na realidade, próximos de 107°). No BF_3 o boro hibrida em sp_2 (3 orbitais híbridas), estabelecem ligações σ com as orbitais $2p$ do flúor, e fazendo as 3 ligações $\text{F}-\text{B}-\text{F}$ ângulos de 120° . A orbital $2p_z$ do boro está vazia.

b) O CO_2 apresenta geometria *linear*, o NH_3 geometria *piramidal trigonal*, e o BF_3 geometria *triangular plana*. Estas geometrias estão de acordo com a equivalência espacial de todas as ligações e com os momentos dipolares apresentados. O momento dipolar (μ) de uma molécula é a resultante dos momentos dipolares associados às ligações constituintes: nos casos do CO_2 e BF_3 , os momentos dipolares associados às ligações $\text{C}-\text{O}$ e $\text{B}-\text{F}$, respectivamente, anulam-se nas geometrias indicadas; para o NH_3 apenas uma geometria piramidal é consistente com $\mu \neq 0$.

4.10. a) No BCl_3 o boro hibrida em sp_2 (3 orbitais híbridas), estabelecendo ligações σ com as orbitais $3p$ dos cloros, fazendo as 3 ligações $\text{Cl}-\text{B}-\text{Cl}$ ângulos de 120° . A orbital $2p_z$ do boro está vazia.

Na piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, os 5 carbonos e o azoto (que formam um anel) hibridam em sp_2 (3 orbitais híbridas por átomo): cada carbono liga-se às orbitais sp_2 de 2 carbonos (ou de 1 carbono e do azoto) e à orbital $1s$ de um hidrogénio, fazendo as 3 ligações (σ) ângulos de $\sim 120^\circ$; o azoto forma ligações σ com as orbitais sp_2 dos 2 carbonos vizinhos (sendo o ângulo $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ de $\sim 120^\circ$) e tem um par de electrões não ligantes na 3ª orbital sp_2 . Há ainda 6 OA $2p_z$ dos carbonos e do azoto, com 1 electrão cada, que formam 6 OM (π) deslocalizadas sobre toda a molécula: 3 OM ligantes (π), preenchidas com os 6 electrões disponíveis, e 3 OM antiligantes (π^*) vazias.

b) O complexo, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}:\rightarrow\text{BCl}_3$, é formado através de uma ligação dativa do par não ligante do azoto a uma orbital vazia do boro. Para isso, a hibridação sp_2 do boro no BCl_3 terá de passar para sp_3 no complexo, pois o boro passará a fazer 4 ligações, com os 3 cloros e o azoto. Os carbonos e o azoto não alteram a sua hibridação, mantendo-se a deslocalização de carga no anel da piridina.

4.11. Propanodieno, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$: O carbono central (C_2) hibrida em sp (2 orbitais sp), fazendo ligações σ com os outros 2 carbonos (C_1 e C_3) e ângulos de ligação de 180° (geometria linear nos 3 carbonos); fica ainda com 2 OA disponíveis, p_y e p_z (considerando o eixo dos 3 carbonos como x). Os outros 2 carbonos, fazendo ligações σ ao carbono central e a 2 hidrogénios cada um, hibridam em sp_2 (3 orbitais sp_2), com ângulos de ligação de $\sim 120^\circ$; cada um deles fica ainda com 1 electrão disponível, em

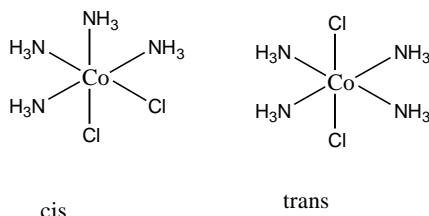
p_y ou p_z . Cada ligação dupla C=C será assim formada pela ligação σ já descrita (segundo x) mais uma ligação π , resultante da coalescência lateral das OAs $2p_y-p_y$ (por ex., em C_1-C_2) ou $2p_z-p_z$ (em C_2-C_3). Assim, a molécula não é plana devido à posição ortogonal dos 4 hidrogénios, dois a dois. O propanodieno não tem pares de electrões não ligantes (no C nunca existem!), nem deslocalização de carga (pois as ligações π são ortogonais, π_y e π_z).

4.12. a 4.15. Estes exercícios serão resolvidos, em grande parte, nas aulas teóricas e de problemas. Deixa-se aos alunos a resolução dos restantes.

Compostos de Coordenação (Complexos)

4.16. a) Com nº de coordenação 4, podem apresentar duas estruturas (geometrias) diferentes: *tetraédrica* e *quadrangular plana*. Com nº de coordenação 6, surgem geralmente como complexos *octaédricos*.

b) O diclorotetraaminocobalto(II) (octaédrico) pode apresentar isómeros geométricos (*cis* e *trans*).



4.17. a) Diamagnético.

b) Ao adoptar a estrutura quadrangular plana, o Ni(II) terá uma hibridação dsp^2 . O ião Ni(II) tem a configuração electrónica: $[Ar] 3d^2 3d^2 3d^2 3d^1 3d^1$; se emparelharmos os 2 electrões que se encontram nas duas últimas orbitais ficamos com: $[Ar] 3d^2 3d^2 3d^2 3d^2 3d^0$, deixando a última orbital d livre para formar, juntamente com a orbital 4s e 2 orbitais 4p, 4 orbitais híbridas dsp^2 ; desta forma todos os electrões ficarão emparelhados e o composto será diamagnético.

c) Se fosse tetraédrico, a hibridação seria sp^3 ; neste caso formavam-se 4 orbitais híbridas envolvendo a orbital 4s e as 3 orbitais 4p, e a molécula teria 2 electrões desemparelhados, um em cada orbital 5d. O momento magnético é calculado pela expressão: $\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ MB}$ (Magnetões de Bohr), em que n é o nº de electrões desemparelhados. Teríamos portanto: $\mu = 2.83 \text{ MB}$.

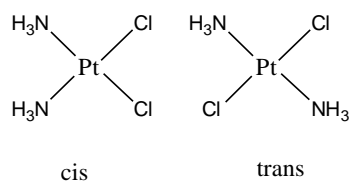
4.18. a) Quadrangular plana e tetraédrica.

b) Se adoptar a estrutura *quadrangular plana*, a Pt(II) terá uma hibridação dsp^2 ; se for *tetraédrico*, a hibridação será sp^3 . O ião Pt(II) tem a configuração electrónica: $[Xe] 4f^{14} 5d^2 5d^2 5d^2 5d^1 5d^1$; caso se formassem 4 orbitais híbridas sp^3 (envolvendo a orbital 6s e as 3 orbitais 6p), o complexo teria 2 electrões desemparelhados nas orbitais 5d, logo seria paramagnético; de onde se conclui que a geometria não é tetraédrica. No entanto, se emparelharmos os 2 electrões que se encontram nas 2 últimas orbitais 5d, o ião Pt(II) passará a ter a configuração electrónica: $[Xe] 4f^{14} 5d^2 5d^2 5d^2 5d^2 5d^0$,

deixando a última orbital d livre para formar, juntamente com a orbital 6s e 2 das orbitais 6p, 4 orbitais híbridas dsp_2 ; desta forma, todos os electrões ficam emparelhados e o composto é diamagnético. Conclui-se então que a geometria do complexo é quadrangular plana.

c) As 4 orbitais híbridas dsp_2 , vazias, vão formar 4 ligações simples covalentes dativas com 4 orbitais sp_3 dos ligandos, com 2 electrões cada: dois NH_3 , em que o azoto está hibridado em sp_3 e dispõe de uma orbital com um par de electrões; e dois Cl^- , nos quais as orbitais da camada de valência estão hibridadas em 4 orbitais sp_3 cada uma com um par de electrões. As ligações Pt– NH_3 e Pt–Cl formam entre si 4 ângulos de 90° .

d) Esta molécula pode apresentar dois isómeros geométricos: o *cis* e o *trans*:

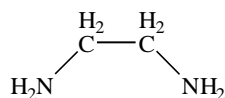


4.19. a) Cada acetilacetato liga-se ao Ni pelos dois O^- , encontrando-se o Ni ligado a 4 átomos, apresentando assim um n° de coordenação 4.

b) Trata-se de um ligando bidentado (liga-se ao elemento central por dois átomos).

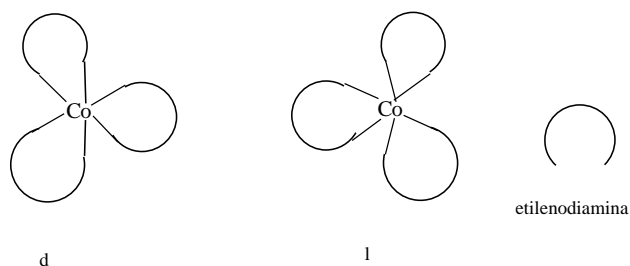
c) Se adoptar a estrutura *quadrangular plana*, o Ni(II) terá uma hibridação dsp_2 ; se for *tetraédrico*, a hibridação será sp_3 . O ião Ni(II) tem a configuração electrónica: $[Ar] 3d^2 3d^2 3d^2 3d^1 3d^1$; se emparelhamos os 2 electrões que se encontram nas duas últimas orbitais, ficamos com: $[Ar] 3d^2 3d^2 3d^2 3d^0$, deixando a última orbital d livre para formar, juntamente com a orbital 4s e 2 orbitais 4p, 4 orbitais híbridas dsp_2 ; desta forma todos os electrões ficarão emparelhados e o complexo será diamagnético. Se fosse tetraédrico, a hibridação seria sp_3 ; neste caso formavam-se 4 orbitais híbridas, envolvendo a orbital 4s e as três orbitais 4p, e o complexo teria 2 electrões desemparelhados, um em cada orbital 5d, logo seria paramagnético.

4.20. a) A etilenodiamina ($NH_2CH_2CH_2NH_2$) coordena-se ao elemento central pela doação dos dois pares electrónicos não partilhados, contidos em orbitais sp_3 de cada um dos seus dois azotos.



b) Trata-se de um complexo octaédrico, em que o Co(III) tem uma hibridação d_2sp_3 , ou seja passa da configuração electrónica normal do Co(III): $[Ar] 3d^2 3d^1 3d^1 3d^1 3d^1$ para a forma hibridada: $[Ar] 3d^2 3d^2 3d^2 d_2sp_3^0 d_2sp_3^0 d_2sp_3^0 d_2sp_3^0 d_2sp_3^0 d_2sp_3^0$, com todos os electrões do cobalto emparelhados (diamagnético) e 6 orbitais híbridas vazias, prontas a aceitar pares de electrões dos ligandos.

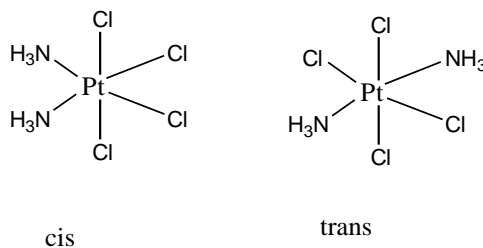
c) Este complexo pode apresentar isómeros ópticos *d* e *l*:



4.21. a) O complexo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^{2-}$ tem n° de coordenação 6, ou seja, tem geometria octaédrica.

b) Neste complexo, a $\text{Pt(II)} \equiv [\text{Xe}] 4f^{14} 5d^2 5d^2 5d^1 5d^1$ sofre uma hibridação d_2sp_3 , passando a: $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^2 5d^2 5d^2 d_2sp_3^0 d_2sp_3^0 d_2sp_3^0 d_2sp_3^0 d_2sp_3^0 d_2sp_3^0$, com 6 orbitais híbridas vazias, prontas a aceitar pares de electrões dos ligandos. Formam-se assim 6 ligações simples covalentes dativas com 6 orbitais sp_3 com 2 electrões cada, pertencentes a cada um dos 6 ligandos: dois NH_3 , em que o azoto está hibridado em 4 orbitais sp_3 , uma delas dispondo de um par de electrões; e quatro Cl^- , nos quais as orbitais da camada de valência estão hibridadas em 4 orbitais sp_3 , cada uma com um par de electrões. As ligações Pt-NH_3 e Pt-Cl formam entre si ângulos de 90° .

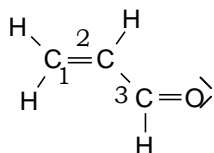
c) Este complexo pode formar isómeros geométricos *cis* e *trans*:



CAPÍTULO 5 – FORÇAS INTERMOLECULARES

5.1.

5.2. a) Acroleína, CH_2CHCHO :



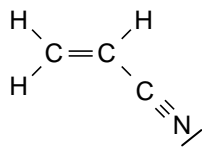
Os átomos de carbono e o oxigénio apresentam hibridação sp_2 .

Todos os ângulos de ligação são de $\sim 120^\circ$. As ligações σ C–H são estabelecidas por sobreposição frontal das orbitais sp_2 do carbono com as orbitais $1s$ do hidrogénio. A ligação dupla $\text{C}_1=\text{C}_2$ é assegurada por uma ligação σ entre orbitais sp_2 e por uma ligação

π formada por sobreposição lateral das orbitais p_z . A ligação C_2-C_3 é do tipo σ , entre orbitais sp_2 . Finalmente, a ligação dupla $\text{C}_3=\text{O}$ é formada por uma ligação σ entre orbitais sp_2 e por uma ligação π entre orbitais p_z . Há 2 pares de electrões não ligantes em orbitais sp_2 no oxigénio.

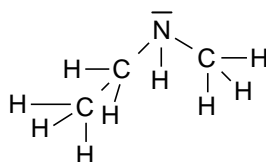
b) A acroleína e o n-propanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) são ambos polares, logo apresentam todas as interacções (forças) de van der Waals (Keesom, Debye e London). A polarizabilidade de ambos é semelhante, pelo que devem apresentar forças de London comparáveis. Dado que só o n-propanol estabelece ligações de hidrogénio, é a espécie que apresenta maior temperatura de ebulição.

5.3. a) Acrilonitrilo, CH_2CHCN (estrutura abaixo):



Os 2 carbonos mais à esquerda ($\text{C}=\text{C}$) apresentam hibridação sp_2 , com ângulos entre as ligações de $\sim 120^\circ$. O 3º carbono e o azoto ($\text{C}\equiv\text{N}$) apresentam hibridação sp , com ângulos de ligação de 180° . O azoto tem um par de electrões não ligantes. Há *duas* ligações π *deslocalizadas* sobre toda a molécula, ou seja, as orbitais $2p_z$ dos 3 carbonos e do azoto formam um sistema π deslocalizado, constituído por 4 OMs: 2 ligantes (π_z), preenchidas com os 4 electrões disponíveis, e 2 antiligantes (π_z^*) vazias. Na ligação tripla $\text{C}\equiv\text{N}$, a OM π_y (ortogonal à OM π_z) está *localizada* entre o C e o N.

b) O acrilonitrilo e a etilmetilamina ($\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{NH})\text{CH}_3$; estrutura abaixo) são ambos polares, logo apresentam todas as interacções de van der Waals (Keesom, Debye e London). A polarizabilidade de ambos é semelhante, pelo que devem apresentar forças de London comparáveis. A espécie com maior temperatura de ebulição será a etilmetilamina, a única que estabelece ligações de hidrogénio.

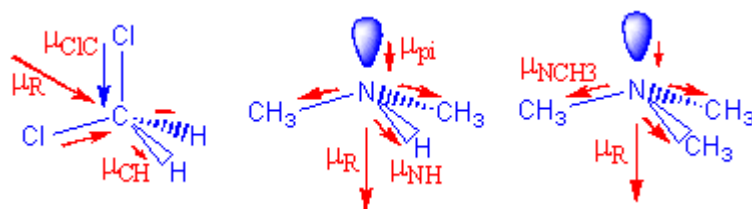


5.4. a) Na benzamida ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$) todos os carbonos e o oxigénio apresentam hibridação sp_2 , e os ângulos das ligações estabelecidas entre estes átomos são de $\sim 120^\circ$. O azoto hibrida em sp_3 , com ângulos de ligação de $\sim 109^\circ$. O oxigénio tem 2 pares de electrões não ligantes, e o azoto 1 par. Há 4 ligações π deslocalizadas sobre o anel benzénico e o C e o O do grupo amida (CONH_2), ou seja, as 8 OA $2p_z$ dos átomos de carbono e oxigénio formam um sistema π deslocalizado, constituído por 8 OM: 4 ligantes (π), preenchidas com os 8 electrões disponíveis, e 4 antiligantes (π^*) vazias.

b) A benzamida ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$) e o benzaldeído ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$) são ambos polares, logo apresentam todas as interacções de van der Waals (Keesom, Debye e London). A polarizabilidade de ambos não difere muito, pelo que devem apresentar forças de London comparáveis. Só a benzamida estabelece ligações de hidrogénio, apresentando a temperatura de ebulição mais elevada.

5.5. Este exercício (análogo aos anteriores mas mais completo) será resolvido numa aula.

5.6. Estruturas, dipolos moleculares e pares de electrões isolados das 3 moléculas:



	nº electrões	Keesom	Debye	London	ligações H
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	34	+	(+)	+++	N
CH_2Cl_2	42	+	(+)	++++	N
$(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{CH}_2\text{Cl}_2$		+	(+)	+++	N
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	34	+	(+)	+++	N
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	26	+	(+)	++	++
$(\text{CH}_3)_3\text{N} + (\text{CH}_3)_2\text{NH}$		+	(+)	++	+

Ambos os solventes devem dissolver bem a trimetilamina, porque as forças intermoleculares são comparáveis nos compostos isolados e nas misturas.

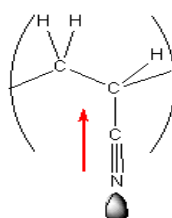
5.7. Seria o tolueno. (Para a resolução/justificação, ver, por analogia, o exercício **5.6.**)

5.8. e 5.9: Ver Folhas Teóricas, cap. 5, e trabalho T2A (Solubilidade e Miscibilidade) do Guia de Laboratórios.

CAPÍTULO 6 – POLÍMEROS

6.1. a) Os 3 polímeros são homopolímeros de adição. O monómero do *poliacrilonitrilo*, por ex., é o acrilonitrilo, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{C}\equiv\text{N})$, que tem a mesma fórmula química da unidade repetitiva, mas com uma ligação dupla (em vez de simples) entre os 2 carbonos que irão originar a cadeia longa do polímero. (Os casos do *poliacetato de vinilo* e do *polimetacrilato de metilo* são semelhantes.)

b) Para o *poliacrilonitrilo*, por ex., a estrutura da unidade repetitiva (mero) pode representar-se como:



No *mero*, os 2 carbonos pertencentes à cadeia longa do polímero hibridam em sp_3 , fazendo ângulos de ligação de $\sim 109^\circ$, com geometria tetraédrica; as ligações são todas σ . No *monómero*, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{C}\equiv\text{N})$, os mesmos carbonos hibridam em sp_2 , com ângulos de ligação de $\sim 120^\circ$ e geometria trigonal plana; a ligação $\text{C}=\text{C}$ é dupla, $\sigma + \pi$. No *mero*, o carbono e o azoto do grupo $\text{C}\equiv\text{N}$ (grupo lateral do polímero) mantêm-se hibridados em sp (tal como no *monómero*), fazendo as ligações $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ ângulos de 180° (geometria linear); há 1 par de electrões não ligante no azoto; a ligação tripla $\text{C}\equiv\text{N}$ é do tipo $\sigma + 2\pi$.

6.2. a) *Poliestireno*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)_n$: Polimerização de adição.

b) Deixa-se aos alunos a resolução desta alínea. [Ter em conta que o anel aromático, C_6H_5 , é muito mais estável (mais difícil de quebrar) do que a ligação dupla $\text{C}=\text{C}$].

6.3. a) Polimerização por policondensação. Este exercício será resolvido numa aula.

b) Deixa-se aos alunos a resolução desta alínea.

6.4. a) Monómero: *propileno*, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$. Reacção de adição.

b) Unidade repetitiva do *poli(tereftalato de etileno)*: $-(\text{CO})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CO})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$

c) *Polipropileno*: é apolar ($\mu \cong 0$). Tem interacções de London, apenas.

Poli(tereftalato de etileno): tem vários grupos polares (2 grupos $\text{C}=\text{O}$ e 2 grupos $-\text{O}-$ por mero). Tem todas as interacções de van der Waals (Keesom, Debye e London). Não tem pontes de hidrogénio.

Será, portanto, o *poli(tereftalato de etileno)* que apresentará maior T_v .

6.5. a) Deixa-se aos alunos a resolução desta alínea.

b) Unidade repetitiva do *polietileno*: $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$

Unidade repetitiva do *Kevlar*: $-(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-(\text{CO})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CO})-)-$

c) O *polietileno* é apolar: só tem interacções de London. O *Kevlar* tem diversos grupos polares ($\text{N}-\text{H}$ e $\text{C}=\text{O}$), pelo que apresenta todas as interacções de van der Waals (Keesom, Debye e London) entre as suas cadeias; e ainda estabelece pontes de hidrogénio, entre os grupos $\text{C}=\text{O}$ de uma cadeia e $\text{N}-\text{H}$ de uma cadeia adjacente. Estas interacções explicam a diferente utilização destes polímeros.

6.6. Polimerização de adição, formando-se o *poliacrilonitrilo* (ver **6.1**). Como os grupos $\text{C}\equiv\text{N}$ são polares, apresenta todas as interacções de van der Waals (London, Keesom e Debye) entre cadeias adjacentes.

6.7. a) *Polietileno*: Polimerização de adição. É apolar, só apresenta interacções de London.

b) *Poli(dimetilsiloxano)*: Polimerização de condensação. O polímero apresenta todas as interações de van der Waals (London, Keesom e Debye). Não forma pontes de hidrogénio.

c) *Álcool polivinílico*: Polimerização de adição. O polímero apresenta todas as interações de van der Waals (London, Keesom e Debye); e ainda pontes de hidrogénio, através dos grupos OH .

6.8. a) *Nylon-6,6*: Polimerização por condensação (liberta-se HCl). O polímero apresenta todas as forças de van der Waals (London, Keesom e Debye); e ainda pontes de hidrogénio, através dos grupos NH e CO .

b) O *Kevlar* tem os mesmos tipos de forças intermoleculares que o *nylon-6,6*, mas os grupos polares (NH e CO , responsáveis pelo estabelecimento de pontes de hidrogénio entre cadeias adjacentes) estão mais próximos do que no *nylon-6,6*. Terá assim maior T_v do que o *nylon-6,6*.

6.9. A *poliacrilamida* é um homopolímero de adição. É polar, estabelecendo-se entre as cadeias todas as forças de van der Waals e ligações de hidrogénio. A água é polar, apresentando todas as interacções de van der Waals e ligações de hidrogénio, que são as determinantes das propriedades físicas da água. Quando se dissolve acrilamida em água, estabelecem-se interacções de van der Waals entre as cadeias

poliméricas e a água, e fortes ligações de hidrogénio entre o grupo amida ($-\text{CONH}_2$) e a água. Após a formação de cross-links no polímero, que são ligações químicas entre as cadeias, já não é possível dissolver (separar as cadeias) o polímero em água; mas entre as cadeias de polímero inserem-se moléculas de água (ligadas por pontes de hidrogénio), formando o referido gel.

- 6.10. Polibutadieno:** É um polímero apolar, só apresenta interacções de London. Embora fortes, estas interacções permitem o deslizamento entre as cadeias poliméricas: será um polímero amorfo, com uma temperatura de transição vítrea (T_v) baixa. Já o *poliuretano* contém diversos grupos polares (N-H e C=O), apresentando assim todas as interacções de van der Waals (London, Keesom e Debye); tem ainda capacidade de formação de pontes de hidrogénio, entre o N-H de uma cadeia e o C=O de outra cadeia adjacente, ou entre grupos N-H de 2 cadeias adjacentes. Consequentemente, o deslizamento entre as cadeias no poliuretano irá iniciar-se a uma T_v mais elevada do que no polibutadieno.
- 6.11.** Quer o *álcool polivinílico* (ver **6.7. c**) quer a *água*, sendo polares, apresentam todas as interacções de van der Waals (London, Keesom e Debye); e ainda pontes de hidrogénio, através dos grupos OH (do polímero, ou da água). Na dissolução do PVA em água estabelecem-se todas as interacções de van der Waals entre as cadeias poliméricas e a água, bem como pontes de hidrogénio entre os grupos OH (do polímero e da água). Após a formação de cross-links no polímero, deixa de ser possível dissolver o polímero em água; mas entre as cadeias inserem-se moléculas de água (por ligações de hidrogénio), formando o referido gel.

CAPÍTULO 7 – METAIS

- 7.1. a)** $\rho_{\text{Cu}} = 8.94 \text{ g cm}^{-3}$ **b)** % Ni = 9.9% (ou 10%)
- 7.2. a)** Os raios metálicos da prata e do cobre diferem menos de 15% ($r_{\text{Cu}} = 1.278 \text{ \AA}$; $r_{\text{Ag}} = 1.445 \text{ \AA}$), condição para que estes 2 metais possam formar *ligas de substituição*. Além disso, os metais têm a mesma estrutura de cristalização (CFC), pertencem ao mesmo grupo da T.P. (i.e., têm configurações electrónicas de valência semelhantes) e têm electronegatividades quase idênticas: podem, assim, formar ligas em toda a gama de composições (0 a 100 %). **b)** $d = 9.56$
- 7.3. a)** Liga de substituição; serão solúveis em toda a gama de composições. **b)** Ag: 9,5% (ou 10%)
- 7.4. a)** Liga de substituição. **b)** $\rho_{\text{bronze}} = 9.68 \text{ g cm}^{-3}$
- 7.5.** $\rho_{(\text{W,CFC})} = 21.0 \text{ g cm}^{-3}$
- 7.6.** $d_{\text{teor, Al}} = 2.698$; % lacunas = 0.11%
- 7.7. a)** $\rho_{\text{Fe}} = 7.88 \text{ g cm}^{-3}$ **b)** $\rho_{\text{aço}} = 7.85 \text{ g cm}^{-3}$

7.8. $^{12}\text{Mg} \equiv [\text{Ne}] 3s^2$: metal do 3º período da TP, com 2 electrões de valência. No 3º período, há um máximo de 8 electrões de valência ($3s^2 3p^6$), ou seja, no metal existirão 4N orbitais, que poderão conter um máximo de 8N electrões. Tendo o Mg metálico 2N electrões, a fracção da banda que está preenchida é $2N/8N$, ou seja $1/4$. (Para a construção do diagrama de bandas de energia, ver folhas teóricas, cap. 7.4.)

7.9. a) $^{22}\text{Ti} \equiv [\text{Ar}] 3d^2 4s^2$: metal do 4º período da TP, com 4 electrões de valência. No 4º período, há um máximo de 18 electrões de valência ($3d^{10} 4s^2 4p^6$), ou seja, no metal existirão 9N orbitais, que poderão conter um máximo de 18N electrões. Tendo o Ti metálico 4N electrões, a fracção da banda que está preenchida é $4N/18N = 2/9$. (Para a construção do diagrama de bandas de energia, ver folhas, cap. 7.4.)

b) $^{30}\text{Zn} \equiv [\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$: metal do 4º período da T.P., com 12 electrões de valência. Tendo o Ti metálico 12N electrões, a fracção preenchida da banda é $12N/18N = 2/3$. (Para a construção do diagrama de bandas de energia, ver folhas teóricas, cap. 7.4.)

Comparando o Ti com o Zn: No Ti, apenas $2/9$ ($< 1/3$) da banda está preenchida, e todos os electrões ocupam OM ligantes; no Zn, a fracção preenchida é $2/3$, estando metade dos electrões em OM ligantes e a outra metade em OM anti-ligantes, sendo a *energia de coesão* no Zn muito baixa. Com maior energia de coesão, o Ti terá assim maior *dureza* que o Zn. A *compressibilidade* diminui com o aumento da energia de coesão (e da dureza), ou seja, o Zn deverá ser mais compressível que o Ti.

7.10. a) $T_f(\text{Na}) < T_f(\text{Mg}) < T_f(\text{Al})$; **b)** $T_f(\text{Ba}) < T_f(\text{La})$; **c)** $T_f(\text{In}) < T_f(\text{Cd})$.

7.11. Nos metais do 5º período (do ^{37}Rb ao ^{51}Sb) a *temperatura de fusão* deverá aumentar do ^{37}Rb ao ^{42}Mo , diminuindo depois do ^{42}Mo ao ^{51}Sb , de acordo com um máximo de OM ligantes preenchidas no Mo.

CAPÍTULO 8 – COMPOSTOS IÓNICOS

8.1. % de interstícios ocupada = 66.7 %

8.2. % de interstícios ocupada = 100 %

8.3. O NaCl pode ser descrito como uma estrutura CFC de aniões, em que os catiões ocupam 100 % dos interstícios octaédricos. A blenda (ZnS) pode ser descrita como uma estrutura CFC de aniões, em que os catiões ocupam 50 % dos interstícios tetraédricos.

8.4. $\rho = [4 \times (M_{\text{Na}} + M_{\text{Cl}})] / [N_A \times (2r_{\text{Na}^+} + 2r_{\text{Cl}^-})^3] = 2.3 \text{ g cm}^{-3}$

8.5. $\rho = [4 \times (M_{\text{Ca}} + M_{\text{O}})] / [N_A \times (2r_{\text{Ca}^{2+}} + 2r_{\text{O}^{2-}})^3] = 3.4 \text{ g cm}^{-3} \rightarrow d = 3.4$

8.6. $\rho = [4 \times (2M_{\text{Na}} + M_{\text{O}})] / \{N_A \times [(4/\sqrt{3}) \times (r_{\text{Na}^+} + r_{\text{O}^{2-}})]^3\} = 2.6 \text{ g cm}^{-3} \rightarrow d = 2.6$

8.7. A temperatura de fusão, T_f , e a dureza de um cristal iônico irão aumentar com a energia de rede $|U|$. Admitimos que as diferenças entre as constantes de Madelung, A , e os expoentes de Max Born, n , são pouco significativas, não afectando as conclusões. Então: $|U| \propto Z_{\text{catião}} \times Z_{\text{ânio}} / r$, em que $r = r_{\text{catião}} + r_{\text{ânio}}$.

a) $Z_{\text{catião}} \times Z_{\text{ânio}} (\text{NaCl}) = Z_{\text{catião}} \times Z_{\text{ânio}} (\text{NaI}) = 1$; $Z_{\text{catião}} \times Z_{\text{ânio}} (\text{CaO}) = 4$; e $r(\text{NaCl}) < r(\text{NaI}) > r(\text{CaO})$.

Logo, $T_f(\text{CaO}) > T_f(\text{NaCl}) > T_f(\text{NaI})$. A dureza segue a mesma ordem.

b) $Z_{\text{catião}} \times Z_{\text{ânio}} (\text{CaCl}_2) = 2$; $Z_{\text{catião}} \times Z_{\text{ânio}} (\text{MgO}) = Z_{\text{catião}} \times Z_{\text{ânio}} (\text{CaO}) = 4$; e $r(\text{MgO}) < r(\text{CaO})$.

Logo, $T_f(\text{MgO}) > T_f(\text{CaO}) > T_f(\text{CaCl}_2)$. A dureza segue a mesma ordem.

c) $Z_{\text{catião}} \times Z_{\text{ânio}} (\text{LiF}) = Z_{\text{catião}} \times Z_{\text{ânio}} (\text{NaBr}) = 1$, $Z_{\text{catião}} \times Z_{\text{ânio}} (\text{MgCl}_2) = 2$; e $r(\text{LiF}) < r(\text{NaBr})$.

Logo, $T_f(\text{MgCl}_2) > T_f(\text{LiF}) > T_f(\text{NaBr})$. A dureza segue a mesma ordem.

8.8. A compressibilidade de um cristal iônico varia inversamente com a energia de rede $|U|$. Assim:

a) $Z_{\text{catião}} \times Z_{\text{ânio}} (\text{NaCl}) = Z_{\text{catião}} \times Z_{\text{ânio}} (\text{KCl}) = 1$; $Z_{\text{catião}} \times Z_{\text{ânio}} (\text{MgCl}_2) = 2$; e $r(\text{NaCl}) < r(\text{KCl})$. Logo, as compressibilidades seguem a ordem: $\text{MgCl}_2 \ll \text{NaCl} < \text{KCl}$.

b) $Z_{\text{catião}} \times Z_{\text{ânio}} (\text{Fe}_2\text{O}_3) = 6$; $Z_{\text{catião}} \times Z_{\text{ânio}} (\text{FeO}) = 4$; $Z_{\text{catião}} \times Z_{\text{ânio}} (\text{Fe}(\text{OH})_2) = 2$. Como r varia menos do que $Z_{\text{catião}} \times Z_{\text{ânio}}$, as compressibilidades seguem a ordem: $(\text{Fe}_2\text{O}_3) < (\text{FeO}) < (\text{Fe}(\text{OH})_2)$.

c) $Z_{\text{catião}} \times Z_{\text{ânio}} (\text{MnO}) = Z_{\text{catião}} \times Z_{\text{ânio}} (\text{MnSe}) = 4$, $Z_{\text{catião}} \times Z_{\text{ânio}} (\text{Cr}_2\text{O}_3) = 6$; e $r(\text{MnO}) < r(\text{MnSe})$. Logo, as compressibilidades seguem a ordem $\text{Cr}_2\text{O}_3 \ll \text{MnO} < \text{MnSe}$.

CAPÍTULO 9 – TERMODINÂMICA QUÍMICA

9.1. a) $\Delta H_{\text{diss}} [\text{CaCl}_2(s)] = 2 \times \Delta H_f^0 [\text{Cl}^-(aq)] + \Delta H_f^0 [\text{Ca}^{2+}(aq)] - \Delta H_f^0 [\text{CaCl}_2(s)] = -81.35 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\Delta H_{\text{diss}} [\text{NH}_4\text{Cl}(s)] = \Delta H_f^0 [\text{Cl}^-(aq)] + \Delta H_f^0 [\text{NH}_4^+(aq)] - \Delta H_f^0 [\text{NH}_4\text{Cl}(s)] = +14.76 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) Uma vez que a dissolução do cloreto de cálcio é um processo exotérmico e a dissolução do cloreto de amónio um processo endotérmico, o primeiro processo deve ser mais favorável.

c) Todos os processos de dissolução correspondem a um aumento de entropia, são entropicamente favoráveis. A extensão da dissolução depende da variação de energia de Gibbs (ΔG) do processo (que deve ser negativa), e não apenas da variação de entalpia associada ao mesmo. Se o termo entrópico prevalecer sobre o termo entálpico de modo a que $\Delta G < 0$, a dissolução dá-se.

CAPÍTULO 10 – CINÉTICA E EQUÍLBRIO QUÍMICO

Equilíbrio em Fase Aquosa, Líquida e Heterogénea

10.1. a) $q = +1093 \text{ kJ}$ b) $K_p = 1.3 \times 10^{-16}$ c) $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1969 \text{ atm}$; $p_{\text{CO}} = p_{\text{H}_2} = 5.2 \times 10^{-9} \text{ atm}$

(Nota: a reacção praticamente não se dá)

10.2. $[\alpha\text{-D-glucose}] = 1.82 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\beta\text{-D-glucose}] = 3.18 \times 10^{-2} \text{ M}$

10.3. a) $q = +221 \text{ kJ}$ (Nota: calor absorvido; reacção endotérmica) b) $K = 1.6 \times 10^{-9}$

c) $p_{\text{CH}_4} = 0.12225 \text{ atm}$; $p_{\text{H}_2\text{S}} = 1 \times 10^{-5} \text{ atm}$ (Nota: a reacção praticamente não se dá)

10.4. a) $K = 8.75 \times 10^{-7}$ b) $q = 4736 \text{ J}$ d) $p_{\text{CO}} = 0.734 \text{ atm}$; $p_{\text{H}_2} = 1.467 \text{ atm}$; $p_{\text{H}_2\text{CO}} = 9.42 \times 10^{-7} \text{ atm}$

(Nota: a reacção praticamente não se dá)

10.5. $p_{\text{HI}} = p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.0486 \text{ atm}$; $p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{I}} = 0.1044 \text{ atm}$. Admitir ΔH^0 e ΔS^0 constantes no intervalo de temperatura considerado.

10.6. $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1.2044 \text{ atm}$; $p_{\text{NO}_2} = 0.0365 \text{ atm}$

10.7. $p_{\text{I}_2} = 0.1212 \text{ atm}$; $p_{\text{H}_2} = 0.0101 \text{ atm}$; $p_{\text{HI}} = 0.8686 \text{ atm}$

10.8. $n_{\text{n-but}} = 2.00 \text{ mol}$; $n_{\text{iso-but}} = 3.00 \text{ mol}$. Admitir ΔH^0 e ΔS^0 constantes com a temperatura.

10.9. $p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.0489 \text{ atm}$; $p_{\text{H}_2} = 0.1467 \text{ atm}$; $p_{\text{H}_2\text{CO}} = 0 \text{ atm}$ (reagente limitante da reacção)

10.10. $K^{(37^\circ\text{C})} = 2.0 \times 10^{-2}$. Admitiu-se ΔH^0 e ΔS^0 constantes com a temperatura.

10.11. $K^{(50^\circ\text{C})} = 4.0 \times 10^{12}$; Sim, pode, pois $(p_{\text{SO}_2})^{\text{eq}} \cong 0.026505 - 0.026505 \cong 0 \text{ atm} < 1 \times 10^{-6}$ (Nota: resultados a confirmar, pois faltava um dado no enunciado de uma edição anterior.)

10.12.

Equilíbrios Ácido–Base, Solubilização–Precipitação e Oxidação–Redução, em Meio Aquoso

10.13. a) $\Delta G^0 = +27.08 \text{ kJ mol}^{-1}$ b) $\Delta H^0 = +48.56 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^0 = +72.04 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; Considerar ΔH^0 e ΔS^0 constantes com T . c) $\Delta G^0 > 0$: reacção inversa espontânea nas condições padrão;

$\Delta H^0 > 0$: reacção endo-entálpica nas condições padrão; $\Delta S^0 > 0$: a reacção dá-se com aumento de entropia nas condições padrão. d) $\text{pH} = 0.70$ e) $\text{pH} = 2.72$

10.14. a) Reacção ácido–base. b) $\text{pH} = 5.32$

10.15. pH = 4.88

10.16. a) pH = 9.73 (*Nota:* desprezou-se a autoionização da água; esta aproximação é válida neste caso.)

10.17 – 10.21: Ver trabalho T3A (pH das Águas Naturais) do Guia de Laboratórios.

10.22. a) $m = 4.926 \times 10^{-4}$ g; $\Delta G^0 = 86.86$ kJ mol⁻¹ b) pH = 9.03

10.23. $K_s(\text{BaSO}_4) = 6.31 \times 10^{-11}$

10.24. $m = 0.860$ g

10.25. $m = 0.320$ g

10.26 a) pH = 9.36 b) $m = 0.499$ g

10.27. a) pH = 11.30 b) $K_S = 1.1 \times 10^{-6}$

10.28. 0; -1; +1; +3; +5; +7, para as alíneas a) a f), respectivamente

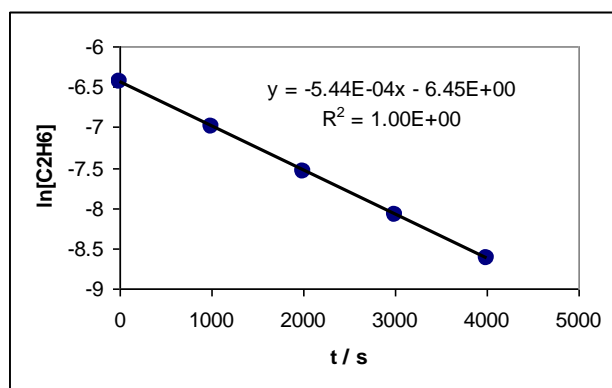
10.29. 0; +4; +6; +4; +6; -2, para as alíneas a) a f), respectivamente

10.30. a) Não; b), c) e d): Sim.

Cinética

10.31. a) $k = 6.93 \times 10^{-4}$ s⁻¹ b) 0.125 L mol⁻¹ s⁻¹ = 0.125 M⁻¹ s⁻¹

10.32. a)



b) $k = 5.44 \times 10^{-4}$ s⁻¹

10.33. $E_a = 176.3$ kJ/mol

10.34. Apenas o mecanismo a) é consistente com a lei cinética.

10.35. O mecanismo dado não é compatível com a lei cinética.

CAPÍTULO 11 – ELECTROQUÍMICA E CORROSÃO

Electroquímica

11.1. a) $E_{\text{dta}} = -0.44 - (0.0591/2) \times \log(1/10^{-3}) = -0.53 \text{ V}$; $E_{\text{esq}} = -1.66 - (0.0591/3) \times \log(1/10^{-5}) = -1.76 \text{ V}$;
 $fem = E_{\text{dta}} - E_{\text{esq}} = 1.23 \text{ V}$

b) Cátodo (eléctrodo de maior potencial) – eléctrodo de ferro; Ânodo – eléctrodo de alumínio.

c) Reacção anódica: $2 \times [\text{Al}(s) \rightarrow \text{Al}^{3+}(aq) + 3e^-]$

Reacção catódica: $3 \times [\text{Fe}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Fe}(s)]$

Reacção global: $2\text{Al}(s) + 3\text{Fe}^{2+}(aq) \rightarrow 2\text{Al}^{3+}(aq) + 3\text{Fe}(s)$

11.2. $E_{\text{dta}} = -0.44 - (0.0591/2) \times \log(1/10^{-3}) = -0.529 \text{ V}$; $E_{\text{esq}} = 0.340 - (0.0591/2) \times \log(1/10^{-5}) = +0.193 \text{ V}$;
 $fem = E_{\text{dta}} - E_{\text{esq}} = -0.72 \text{ V} \rightarrow$ A força electromotriz não pode ser negativa, o que significa que a representação esquemática da pilha estava incorrecta, devendo-se escrever:



Cátodo (eléctrodo de maior potencial) – eléctrodo de cobre; Ânodo – eléctrodo de ferro.

Reacção anódica: $\text{Fe}(s) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(aq) + 2e^-$

Reacção catódica: $\text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow \text{Cu}(s)$

Reacção global: $\text{Fe}(s) + \text{Cu}^{2+}(aq) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(aq) + \text{Cu}(s)$

11.3. Reacção anódica: $2 \times [\text{Al}(s) \rightarrow \text{Al}^{3+}(aq) + 3e^-]$

Reacção catódica: $3 \times [\text{H}_2\text{O}_2(aq) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l)]$

R. global: $2\text{Al}(s) + 3\text{H}_2\text{O}_2(aq) + 6\text{H}^+(aq) \rightarrow 2\text{Al}^{3+}(aq) + 6\text{H}_2\text{O}(l)$

$$fem = \Delta E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Al}^{3+}]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2]^3 [\text{H}^+]^6} = 1.78 + 1.706 - \frac{0.059}{6} \log \frac{(10^{-3})^2}{(0.5)^3 (10^{-2})^6} = 3.42 \text{ V}$$

11.4. Reacção anódica: $\text{CH}_4(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{CO}_2(g) + 8\text{H}^+(aq) + 8e^-$

Reacção catódica: $2 \times [\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l)]$

Reacção global: $\text{CH}_4(g) + 2\text{O}_2(g) \rightarrow \text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$

$$fem = \Delta E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CH}_4} \times (P_{\text{O}_2})^2} = 1.229 - 0.169 - \frac{0.059}{8} \log \frac{0.1}{0.2 \times 0.5^2} = 1.06 \text{ V}$$

11.5. Reacção anódica: $2 \times [\text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-(aq) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l) + 2e^-]$

Reacção catódica: $\text{O}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l) + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-(aq)$

Reacção global: $2\text{H}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l)$

$$fem = \Delta E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{p_{O_2} \times (p_{H_2})^2} = 0.40 + 0.83 - \frac{0.059}{4} \log \frac{1}{0.5 \times 0.5^2} = 1.22 \text{ V}$$

11.6. Reacção anódica: $\text{Si}(s) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{SiO}_2(s) + 4\text{H}^+(aq) + 4e^-$

Reacção catódica: $2 \times [2\text{H}_2\text{O}(l) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-(aq)]$

Reacção global: $\text{Si}(s) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{SiO}_2(s) + 2\text{H}_2(g)$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -nF\Delta E^0; \quad \rightarrow \ln K = -nF\Delta E^0 / RT;$$

$$K = e^{nF\Delta E^0 / RT} = e^{4 \times 96480 \times (-0.83 + 0.84) / 8.314 \times 298} = 4.75$$

Corrosão

11.7 – 11.14: Ver folhas teóricas, cap. 11, e trabalho T4B (Corrosão e Protecção Catódica) do Guia de Laboratórios.

CAPÍTULO 12 – PROPRIEDADES ELÉCTRICAS

12.1. No ouro puro, a resistividade, ρ (inversa da condutividade, σ) aumenta com a temperatura, T : $\rho \propto T^5$, para temperaturas muito baixas ($T \ll \Theta_D$, sendo Θ_D a temperatura de Debye característica do ouro); $\rho \propto T$, para temperaturas muito altas, $T \gg \Theta_D$. No ouro com 1% de prata, esta comporta-se como uma impureza, fazendo aumentar a resistividade do ouro puro: segundo a *regra de Mathiessen* (eq. 12.22 das folhas teóricas), $\rho = \rho_T + \rho_r$, i.e., a resistividade total ρ é a soma de dois termos, a resistividade térmica ρ_T (devida às vibrações dos iões da rede) e a resistividade residual ρ_r (devida à contribuição das impurezas). O efeito das impurezas é mais notório a temperaturas muito baixas, e o gráfico pedido é qualitativamente semelhante às 2 curvas inferiores da Fig. 12.17 das folhas (para o Cu–Ni).

12.2. a) $\sigma_{\text{Cu}} = 5.3 \times 10^7 \text{ S m}^{-1}$ b) $\rho_R = 2.4 \times 10^{-8} \text{ S}^{-1} \text{ m}$

12.3. $\sigma = 2.38 \times 10^7 \text{ S m}^{-1}$

12.4.

12.5. O cobre é um metal. Possui uma banda electrónica de valência, que, a 0 K, está preenchida apenas até ao nível de Fermi. É portanto um condutor, pois os electrões que passarem para cima do nível de Fermi podem ser acelerados por um campo eléctrico, e assim produzir uma corrente eléctrica. A condutividade do cobre diminui com a temperatura, devido ao aumento das vibrações dos iões da rede (ver Fig. 12.2 das folhas teóricas; e exercício **12.1**).

O silício é um metalóide (Grupo 14 da TP). A 0 K, possui uma banda de valência (BV) totalmente preenchida e uma banda de condução (BC) vazia; entre a BV e a BC existe um “gap” energético (hiato, ou banda proibida) com $E_g \sim 1.1$ eV, que os electrões não podem ocupar. É portanto um semiconductor (intrínseco): para baixas temperaturas, os electrões, incapazes de vencer o hiato, não conduzem a corrente eléctrica; quando T aumenta, a energia térmica ($k_B T$) aumenta, até que alguns electrões vencem o hiato e passam a circular na BC, podendo conduzir a corrente eléctrica. A condutividade do silício aumenta portanto com a temperatura (ver Fig. 12.2 das folhas).

12.6. O diamante (Csp_3) é um isolador, pois o hiato entre a BV e a BC é muito elevado, $E_g \sim 6$ eV. O silício (Si), com $E_g \sim 1.1$ eV, e o germânio (Ge), com $E_g \sim 0.7$ eV, são semicondutores (ver exercício **12.5**), sendo o Ge, com menor E_g , melhor condutor que o Si, a uma mesma temperatura. O estanho metálico (ou estanho branco, β -Sn) não tem hiato, é portanto um condutor (ver exercício **12.5**).

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

12.8. Si: semiconductor intrínseco puro; GaAs (Grupos 13 e 15 da TP) e CdSe (Grupos 12 e 16 da TP): semicondutores intrínsecos binários, o 1º do tipo III-V e o 2º do tipo II-VI. A diferença de electronegatividades ($\Delta\chi$) dos componentes é de 0.37 para o GaAs e de 0.86 para o CdSe; como E_g tende a aumentar com $\Delta\chi$ (ver Fig. 8.3 das folhas teóricas), deverá ser: $E_g(\text{Si}) < E_g(\text{GaAs}) < E_g(\text{CdSe})$. (De facto, $E_g(\text{Si}) \sim 1.1$ eV; $E_g(\text{GaAs}) \sim 1.8$ eV; e $E_g(\text{CdSe}) \sim 2.5$ eV.)

12.9. a) Semiconductor extrínseco do tipo p. Diagrama de bandas: ver Fig. 12.20 das folhas teóricas.

b) O gráfico pedido é qualitativamente semelhante às 2 curvas (a cheio e a tracejado) da Fig. 12.30.a) das folhas teóricas, e será discutido numa aula.

12.10. As substâncias indicadas são semicondutores extrínsecos: **i)**, **ii)** e **iii)** são do tipo n, pois o arsénio (As) pertence ao grupo 15 da TP; e **iv)** é do tipo p, pois o boro (B) pertence ao grupo 13 da TP. As curvas para o gráfico pedido são qualitativamente semelhantes à curva (a cheio) da Fig. 12.30.a) das folhas teóricas. Deixa-se aos alunos o seu posicionamento relativo, com base nos conhecimentos aprendidos ao longo deste capítulo.

12.11. a) Semicondutores extrínsecos do tipo p (impurezas trivalentes) e do tipo n (impurezas pentavalentes). Diagramas de bandas: ver Fig. 12.20 das folhas teóricas.

b) Diagramas de bandas da junção p-n: Esta matéria, que complementa o cap. 12 das folhas teóricas, está descrita num pdf, *Electrical Properties of Materials*, acessível aos alunos através do FENIX.