

**PROVA 142/C/2ª Fase – QUÍMICA**  
**18 de Julho de 2005**

**I**

**Versão 1 (Versão 2)**

**NB: As respostas correspondentes à Versão 2 são fornecidas dentro de parêntesis**

1. A afirmação correcta é a **C (D)**: “A radiação responsável pela transição electrónica no átomo X tem maior comprimento de onda que a radiação responsável pela transição electrónica no átomo Y”.
2. A afirmação correcta é a **C (A)**: “As interacções intermoleculares nestas quatro substâncias são do tipo dipolo instantâneo-dipolo induzido”.
3. A afirmação correcta é a **D (B)**: “A temperatura de ebulição do composto Y é superior à do composto X”
4. A afirmação correcta é a **B (E)**: “... se adicionar algumas gotas de solução aquosa de ácido nítrico,  $\text{HNO}_3(\text{aq})$ ”
5. A afirmação correcta é a **D (E)**: “Na transformação  $2\text{IO}_3^-(\text{aq}) + 10\text{I}^-(\text{aq}) + 12\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 6\text{I}_2(\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , o iodo é simultaneamente reduzido e oxidado.”
6. A afirmação correcta é a **D (B)**: “Nas reacções X e Y, os valores das variações de energia interna,  $\Delta U$ , são simétricos”.

**II**

**1.**

**1.1** Nos espectros de emissão, a série de Balmer corresponde às transições electrónicas de níveis de energia superior à de  $n=2$  para o nível com  $n=2$ . Na expressão, o número quântico principal menor é  $n_a$  ( $\lambda$  tem de ser positivo); logo,  $n_a=2$ . A primeira linha de Balmer corresponde então à transição  $n=2 \leftarrow n=3$ ; logo, a terceira será  $n=2 \leftarrow n=5$ . Logo  $n_b=5$ .

**1.2**

**1.2.1** A radiação de maior comprimento de onda que pode ser absorvida pelo átomo de H no estado de menor energia será a necessária para promover a transição de menor energia ( $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$ ). Uma vez que no estado de menor energia o electrão do átomo de H está no nível  $n=1$ , a transição será  $n_b=2 \leftarrow n_a=1$ .

$$\frac{1}{\lambda} = 1,097 \times 10^7 \left( \frac{1}{1} - \frac{1}{4} \right) = 0,8228 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \quad \Rightarrow \quad \lambda = 1,215 \times 10^{-7} \text{ m}$$

**1.2.2** No estado inicial, o electrão do átomo de H encontra-se num nível de energia caracterizado por  $n_a=3$ . Quando absorve um fóton com energia superior à energia de remoção do electrão,  $E_{\text{rem}}$  a energia do fóton ( $E_{\text{fot}}=h\nu$ ) é igual à soma da energia de remoção do electrão com a energia cinética com que este é ejectado:  $h\nu = E_{\text{rem}} + E_c$

A energia de remoção pode ser calculada pela expressão fazendo  $n_a=3$  e  $n_b=\infty$ :

$$E_{\text{rem}} = h\nu_{\text{rem}} = hc \frac{1}{\lambda_{\text{rem}}} = 1,097 \times 10^7 \times 6,63 \times 10^{-34} \times 3,00 \times 10^8 \left( \frac{1}{9} - \frac{1}{\infty} \right) = 2,42 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Como a energia do fóton é  $2,84 \times 10^{-18} \text{ J}$ , a energia cinética virá dada por:

$$2,84 \times 10^{-18} - 2,42 \times 10^{-19} = 2,60 \times 10^{-18} \text{ J, c.q.d.}$$

## 2

### 2.1

$$2.1.1. \quad K_c = \frac{[N_2O_4]_e}{[NO_2]_e^2} = \frac{4,86 \times 10^{-3}}{(1,03 \times 10^{-2})^2} = 45,8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3.$$

$$2.1.2. \quad K_{c(408 \text{ K})} = \frac{4,86 \times 10^{-3}}{(1,04 \times 10^{-1})^2} = 0,45 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 < K_{c(317 \text{ K})}$$

Como, com o aumento da temperatura, o  $K_c$  diminui, significa que a extensão da reacção no sentido directo diminui com o aumento da temperatura. Ou seja, quando a temperatura aumenta, desloca o equilíbrio no sentido inverso. Logo é o sentido inverso que consome energia. Portanto o sentido directo liberta energia, ou seja, a reacção directa é exotérmica.

2.2 Como  $p_{\text{total}}V = n_{\text{total}}RT$ , e  $p_XV = n_XRT$ , sendo  $p_X$  a pressão parcial de X, vem:

$$p_X = n_X/n_{\text{total}} p_{\text{total}} = x_X p_{\text{total}}$$

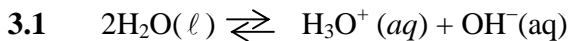
Por outro lado,  $x_X = n_X/n_{\text{total}} = V_X/V_{\text{total}}$ . Logo,  $x_{N_2O_4} = 0,33$  e  $x_{NO_2} = 0,67$

$$\Rightarrow (p_{N_2O_4})_e = 0,33 p_{\text{total}} \quad \text{e} \quad (p_{NO_2})_e = 0,67 p_{\text{total}} \quad \Rightarrow \quad K_p = 0,33 (p_{\text{total}}/p^0)/(0,67 p_{\text{total}}/p^0)^2 = 1,76$$

$$\Rightarrow p_{\text{total}} = 0,33/(0,67^2 \times 1,76) = 0,42 \text{ atm}$$

$p^0$  é a pressão padrão aqui considerada como 1 atm, embora actualmente tenha sido adoptado como pressão padrão o valor de 1 bar (1 bar = 0.986923 atm)

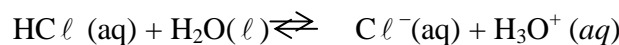
## 3



3.2  $K_w = [H_3O^+]_e [OH^-]_e = [H_3O^+]_e^2$  para uma água pura, neutra.

Como  $pH = -\log[H_3O^+] = -\log\sqrt{K_w}$ . Esta relação mostra que quanto maior o  $K_w$  menor o pH. Ora  $K_w$  a 60 °C é superior a  $K_w$  a 25 °C. Logo o pH da água é menor a 60 °C do que a 25 °C.

3.3 O ácido clorídrico é um ácido forte. Isso significa que, no equilíbrio, a reacção



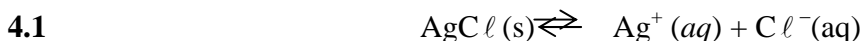
está completamente deslocada para os produtos. Desprezando a contribuição para  $[H_3O^+]$  proveniente da autoionização da água,  $[H_3O^+]_e = [HCl]_{\text{inicial}} = 0,03 \text{ mol dm}^{-3}$ .

Como

$$K_w = [H_3O^+]_e [OH^-]_e \Rightarrow [OH^-]_e = K_{w(50^\circ C)} / [H_3O^+]_e = 5 \times 10^{-14} / 0,03 = 1,7 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}.$$

$$pOH = -\log[OH^-] = 11,8.$$

## 4.



4.2 Todo o ião  $Ag^+$  na solução vem do  $AgNO_3$ . Logo,  $[Ag^+] = [AgNO_3] = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ .

Por outro lado, todo o  $\text{Cl}^-$  vem do  $\text{NaCl}$ . A concentração de  $\text{Cl}^-$  na solução será então dada por:

$$[\text{Cl}^-] = n_{\text{NaCl}}/0,2 = 0,585/(58,5 \times 0,2) = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$$

Teremos, então,  $Q_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 0,10 \times 0,05 = 5 \times 10^{-3} \gg 1,8 \times 10^{-10}$ . Logo, para atingir o equilíbrio,  $Q_s$  tem de diminuir o que só se consegue com a precipitação do sal  $\text{AgCl}$ .

#### 4.3.

**4.3.1** À medida que se adiciona cloreto de sódio, está-se a aumentar a concentração do ião  $\text{Cl}^-$ . Para manter o equilíbrio, terá de diminuir a concentração do ião  $\text{Ag}^+$  e portanto precipitar uma parte do sal (efeito do ião comum).

**4.3.2** Para grandes concentrações de  $\text{Cl}^-$ , forma-se o complexo  $\text{AgCl}_2^-$  que retira iões  $\text{Cl}^-$  livres da solução e permite maiores quantidades de  $\text{Ag}^+$  em solução, aumentando a solubilidade do  $\text{AgCl}$ .

### III

1. Verdadeiras: **A C e D**. Falsas: **B e E**

2. Num sistema fechado, a massa,  $m$ , mantém-se constante. Por outro lado, a transformação  $\text{X} \rightarrow \text{Y}$  ocorre a volume,  $V$ , constante. Logo  $\rho = m/V$  mantém-se constante.

3. No ponto X, o produto  $pV = 1,2 \times 10 = 12 \text{ atm cm}^3$ . No ponto Y, o produto  $pV = 0,8 \times 15 = 12 \text{ atm cm}^3$ . Logo o produto  $pV = \text{constante} = 12 \text{ atm cm}^3$

4. No estado inicial (ponto X) temos:

$$p_i V_i = n_i R T_i$$

e no estado final (ponto Y) temos:

$$p_f V_f = n_f R T_f$$

$p_i = 1,2$ ;  $p_f = 0,8$ ;  $V_i = V_f$ ;  $n_i = n_f$  (sistema fechado);  $T_i = 20 + 273,15 = 293 \text{ K}$ ; Dividindo uma igualdade pela outra, vem:  $p_i/p_f = T_i/T_f \Rightarrow T_f = p_f T_i/p_i = 0,8 \times 293/1,2 = 195 \text{ K}$ .

5.  $pV = nRT \Rightarrow R = pV/(nT) = 1,2 \times 10 / (5 \times 10^{-4} \times 293) = 81,9 \text{ atm cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$