

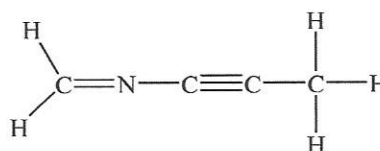
Justifique todas as suas respostas

É aconselhada a consulta da Tabela Periódica

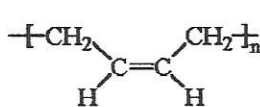
1 a) (2) Esboce o diagrama de energia das orbitais da molécula de N₂ pela Teoria das Orbitais Moleculares.

b) (0.5) Qual das espécies apresenta maior valor de energia de ionização, o N atómico ou o N₂ molecular? Justifique com base no diagrama da alínea a).

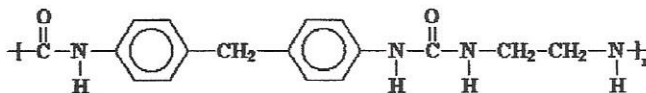
2) (3) Descreva a ligação química na molécula da figura, indicando hibridações, tipos de ligação, orbitais envolvidas em cada ligação, pares não partilhados, ângulos de ligação e eventuais electrões deslocalizados.



3) (1) Diga qual destes polímeros apresenta maior temperatura de transição vítrea. Justifique.



polibutadieno



poliuretano

4) (2) Calcule a densidade em g/cm³ de uma liga com 90% de Platina, 8% de Irídio e 2% de lacunas. Considere que o parâmetro de rede da platina não se altera com a presença dos átomos de Irídio e das lacunas. Deduza o nº de átomos na célula e considere a = 2√2 r(Pt). (para os cálculos utilize os raios atómicos indicados na Tabela periódica).

$$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$1 \text{ pm} = 10^{-2} \text{ \AA} = 10^{-12} \text{ m}$$

5) a) (1.3) Ordene quanto à sua dureza os seguintes compostos iónicos: TlBr, RbBr, RbI, assumindo uma estrutura cristalina semelhante para todos. Justifique quantitativamente a ordem que apresentou.

b) (1.2) Determine quantitativamente a estrutura cristalina em que estes compostos cristalizam e descreva-a.

6) (2.5) Num reactor de 1 litro foram introduzidas 0.2 moles de H₂S. Calcule a composição da mistura reaccional no equilíbrio em nº de moles a 1100K ($K_c = 4.20 \times 10^{-6}$) segundo a reacção seguinte. Justifique e valide as aproximações efectuadas.



7 a) (1.5) Uma solução saturada de Hidróxido de Magnésio, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, tem $\text{pH} = 10.42$. Calcule a solubilidade de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em mol/L. Determine o produto de solubilidade do Hidróxido de Magnésio.

b) (1.0) Calcule a massa de hidróxido de magnésio que não se dissolve quando adicionamos 4 mg a 200 mL de água.

8) Considere o seguinte sistema redox ($T = 298,15 \text{ K}$):



a) (0.6) Indique o cátodo e o ânodo e escreva as reacções parciais de eléctrodo. Justifique.

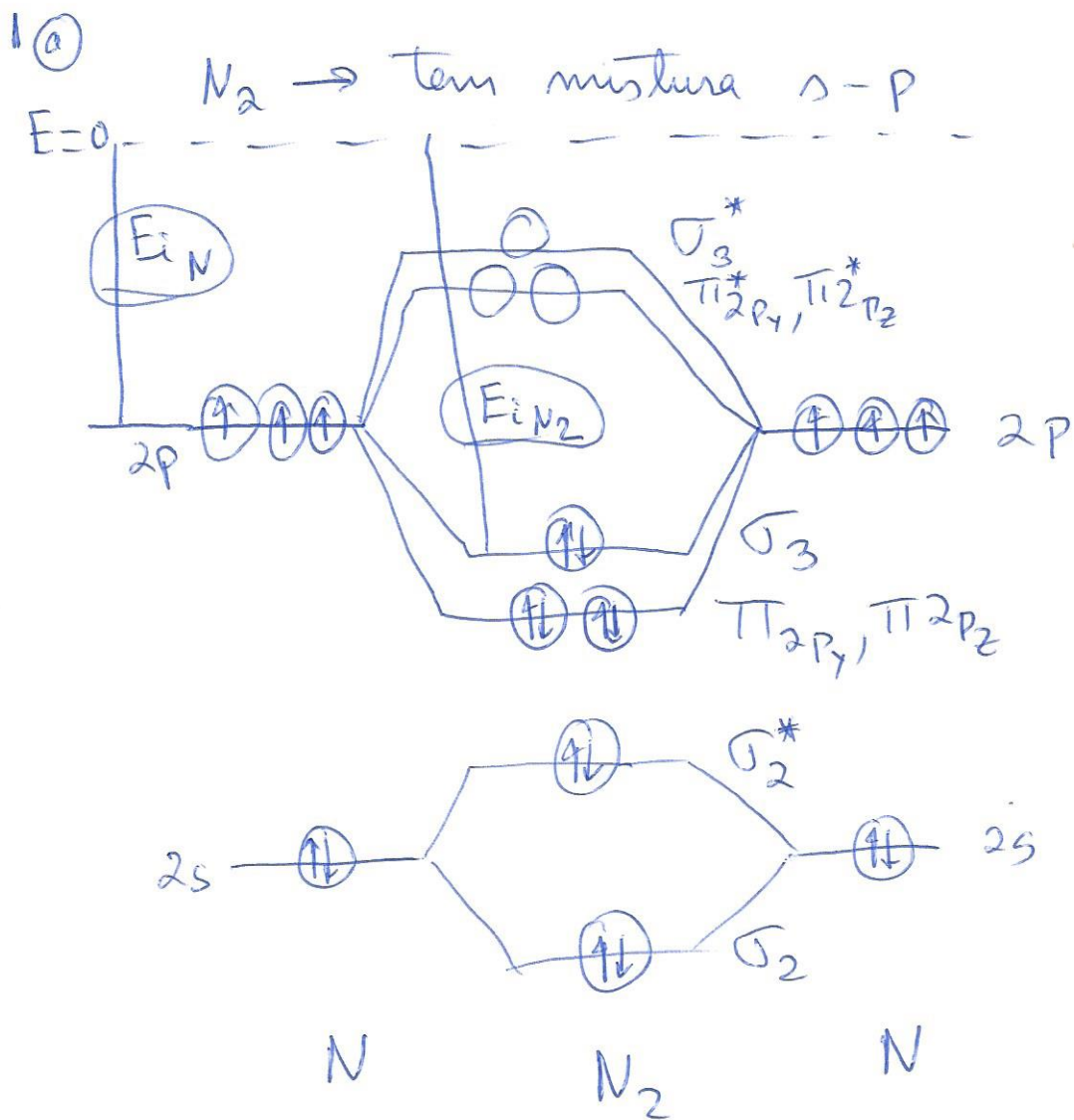
b) (0.4) Calcule a força electromotriz nas condições padrão.

c) (1.5) Calcule a força electromotriz desta pilha quando a concentração em Ag^+ for igual a 10^{-2} M e a de Cr^{3+} for igual a 10^{-5} M .

Dados: $E^\circ \text{Cr}^{3+}/\text{Cr} = -0,74 \text{ V}$; $E^\circ \text{Ag}^+/\text{Ag} = +0,80 \text{ V}$

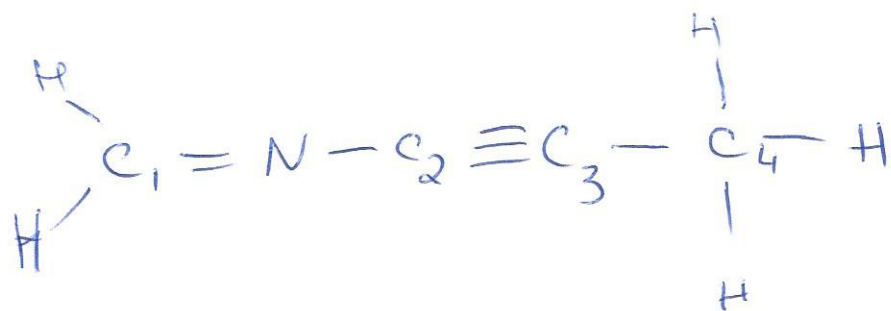
9) (1.5) Pretende-se proteger da corrosão uma chapa de ferro ($E^\circ \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44 \text{ V}$), que irá estar sujeita ao ar e à humidade com um pH ligeiramente ácido ligando-a a outro metal. Dos seguintes metais, Mn, Al, Pb e Ni, indique qual (ou quais) poderia escolher para esse efeito. Justifique, e diga de que processo de protecção à corrosão se trata. Escreva as semi-reacções de redução e oxidação que ocorrem nos casos que seleccionou.

Dados: $E^\circ \text{Pb}^{2+}/\text{Pb} = -0,13 \text{ V}$; $E^\circ \text{Mn}^{2+}/\text{Mn} = -1,18 \text{ V}$; $E^\circ \text{Ni}^{2+}/\text{Ni} = -0,25 \text{ V}$; $E^\circ \text{Al}^{3+}/\text{Al} = -1,66 \text{ V}$; $E^\circ \text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O} = +1.229 \text{ V}$; $E^\circ \text{O}_2/\text{OH}^- = +0.402 \text{ V}$; $E^\circ \text{H}^+/\text{H}_2 = 0 \text{ V}$



1 b) $E_{iN_2} > E_{iN}$ (ver diagrama alinea a)

2

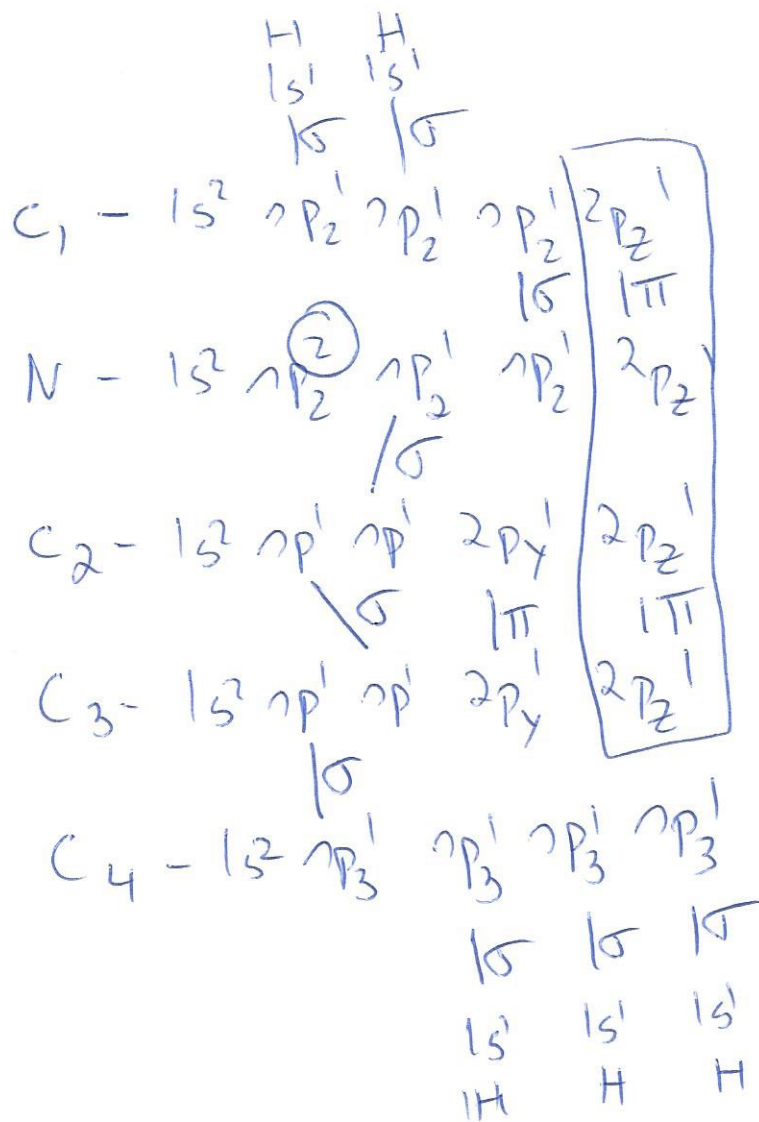


Híbridos

$C_1 - sp_2$
 $N - sp_2$
 $C_2 - sp$
 $C_3 - sp$
 $C_4 - sp_3$

Ângulos em torno de

$C_1, N - 120^\circ$
 $C_2, C_3 - 180^\circ$
 $C_4 - 109,5^\circ$



- O par e não compartilhado

- 4 e⁻ π deslocalizados pelas 4 orbitais 2p_z de C₁, N, C₂ e C₃

- ③ Polibutadieno - apolar - F. Landon
 Poliuretano - polar - F. Keesom, Debye e Landon
 + Lig. Hidrogênio

Forças intermoleculares + fortes no poliuretano
 O Poliuretano também tem grupos rígidos (anéis benzênicos) na cadeia.

Ambs estes fatores originam uma maior Temperatura de transição vítrea, porque obrigam a ser necessário fornecer 'mais energia para que ocorram movimentos de translação nas cadeias.

④

Pt - CFC

$$d = \frac{m}{V}$$

$$\text{N}^\circ \text{ de átomos na célula} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

$$m = \frac{4 (0,90 M(\text{Pt}) + 0,08 M(\text{Ir}))}{N_A}$$

$$V = a^3 = \frac{4 (0,90 M(\text{Pt}) + 0,08 M(\text{Ir}))}{N_A}$$

$$d = \frac{4 (0,90 M(\text{Pt}) + 0,08 M(\text{Ir}))}{(2\sqrt{2} r(\text{Pt}))^3}$$

2

$$r_{\text{atômico}}(\text{Pt}) = 137,3 \text{ pm} = 137,3 \times 10^{-12} \text{ m} = 137,3 \times 10^{-10} \text{ cm}$$

$$M(\text{Pt}) = 195,084 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{Ir}) = 192,217 \text{ g/mol}$$

$$d = \frac{4 (0,9 \times 195,084 + 0,08 \times 192,217)}{6,022 \times 10^{23}} \frac{1}{(2\sqrt{2} \times 137,3 \times 10^{-10})^3}$$

$$= \frac{1,268 \times 10^{-21}}{5,857 \times 10^{-23}} = 21,66 \text{ g/cm}^3$$

5a)

TlBr, RbBr, RbI
raios iônicos

$$\text{Tl}^+ = 164 \text{ pm}$$

$$\text{Br}^- = 195 \text{ pm}$$

$$\text{Rb}^+ = 166 \text{ pm}$$

$$\text{I}^- = 206 \text{ pm}$$

Dureza \uparrow U (energia reticular) \uparrow

$$U \propto \frac{A |Z_c Z_a|}{r_c + r_a}$$

A igual para todos pq têm a mesma estrutura cristalina.

$$U \propto \frac{|Z_c Z_a|}{r_c + r_a} \quad |Z_a| = |Z_c| = 1$$

$$U_{\text{TlBr}} \propto \frac{1}{164 + 195} = 2,79 \times 10^{-3}$$

$$U_{\text{RbBr}} \propto \frac{1}{166 + 195} = 2,78 \times 10^{-3}$$

$$U_{\text{RbI}} \propto \frac{1}{166 + 206} = 2,69 \times 10^{-3}$$

$$U_{\text{TlBr}} > U_{\text{RbBr}} > U_{\text{RbI}}$$

Dureza (TlBr) > Dureza (RbBr) > Dureza (RbI)

3(b)

Estruturas iônicas estequiometria 1:1

	ZnS NC=4 tetraédrica	NaCl NC=6 octaédrica	CsCl NC=8 cúbica
r_c/r_a	0,225	0,414	0,732

$$r_c/r_a(\text{IrBr}) = \frac{164}{195} = 0,841$$

$$r_c/r_a(\text{RbBr}) = \frac{166}{195} = 0,851$$

$$r_c/r_a(\text{RbI}) = \frac{166}{206} = 0,806$$

Crystallizam Todos na estrutura do cloreto de cério:

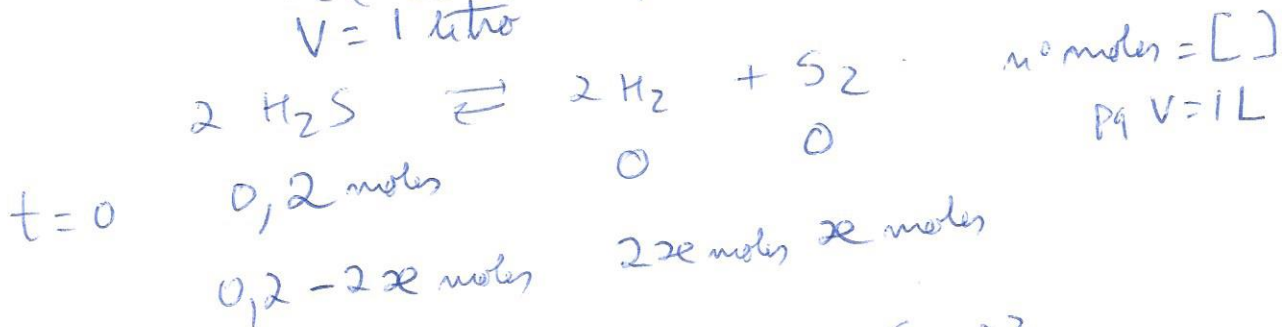
Estrutura cúbica de corpo centrado de íons Cl^- em que 50% dos íons foram substituídos por íons Cs^+ .

6
2,5



$$K_c(1000\text{ K}) = 4,20 \times 10^{-6}$$

$$V = 1 \text{ litro}$$



$$K_c = 4,20 \times 10^{-6} = \frac{[\text{H}_2]^2 [\text{S}_2]}{[\text{H}_2\text{S}]^2} = \frac{(2x)^2 x}{(0,2 - 2x)^2}$$

Como K_c é muito pequeno significa q o equilíbrio está deslocado p/a esquerda \Rightarrow que $2x \ll 0,2$

$$\text{Logo } K_c = 4,20 \times 10^{-6} \approx \frac{(2x)^2 x}{0,2^2} = \frac{4x^3}{0,04}$$

$$x = 0,0035\text{ M} = 0,0035 \text{ moles/L}$$

$$\text{Validação: } 2x \ll 0,2$$

$$\frac{0,007}{0,2} \times 100 = 3,5\% < 5\% \text{ OK!}$$

Composição no equilíbrio

$$\text{H}_2\text{S} = 0,2 - 0,007 = 0,193 \text{ moles}$$

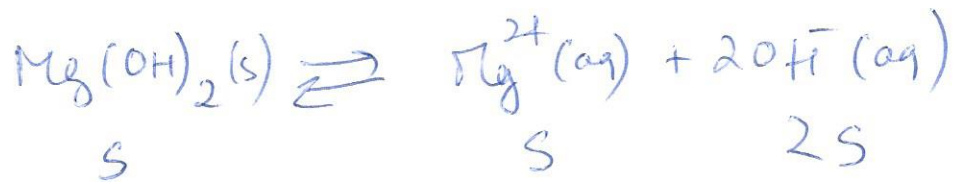
$$\text{H}_2 = 0,007 \text{ moles}$$

$$\text{S}_2 = 0,0035 \text{ moles}$$

7 (a) ~~2,5~~ pH = 10,42
a) 1,5

$$\text{At } 25^\circ\text{C } pOH = 14 - 10,42 = 3,58$$

$$[OH^-] = 10^{-3,58} = 2,6 \times 10^{-4} \text{ M}$$



$$s = \frac{2,6 \times 10^{-4}}{2} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} K_s &= [Mg^{2+}][OH^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3 \\ &= 8,8 \times 10^{-12} \end{aligned}$$

b) 1,0 MM $Mg(OH)_2 = 58,319 \text{ g/mol}$

$$s = 1,3 \times 10^{-4} \text{ moles/L} \Rightarrow 7,6 \text{ mg/L}$$

$$\begin{array}{r} 7,6 \text{ mg} \text{ --- } 1000 \text{ mL} \\ x \text{ --- } 200 \text{ mL} \end{array}$$

$$x = 1,5 \text{ mg} / 200 \text{ mL}$$

$$\text{Massa } \bar{q} \bar{n} \text{ dissolve} = 4 - 1,5 = 2,5 \text{ mg}$$

8

a) 0,6

Cátodo Ag

Ánodo Cr

$$E^{\circ}_{Ag^+/Ag} > E^{\circ}_{Cr^{3+}/Cr}$$



b) 0,4

$$\begin{aligned} \text{fem potencial} &= E^{\circ}_{\text{cat}} - E^{\circ}_{\text{ano}} \\ &= 0,80 + 0,74 = 1,54V \end{aligned}$$

c) 1,5

$$\text{fem} = \Delta E^{\circ} - \frac{0,059}{3} \log \frac{[Cr^{3+}]}{[Ag^+]^3}$$

$$= 1,54 - \frac{0,059}{3} \log \frac{10^{-5}}{(10^{-2})^3}$$

$$= 1,54 - \frac{0,059}{3} \log 10$$

$$= 1,54 - \frac{0,059}{3} = 1,52V$$

9) 1,5

Proteção catódica por ânodo de sacrifício

O metal a proteger liga-se a outro c/ E° menor

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44\text{V}$$

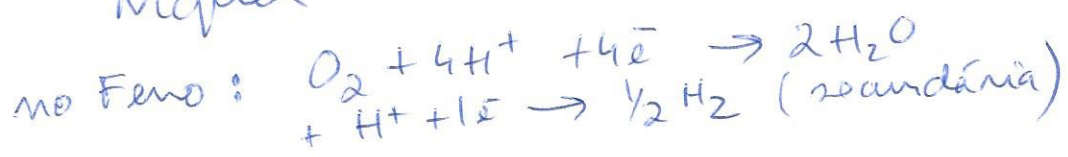
$$E^{\circ}_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -1,18\text{V} \quad \text{Sim}$$

$$E^{\circ}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25\text{V} \quad \text{Não}$$

$$E^{\circ}_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66\text{V} \quad \text{Sim}$$

$$E^{\circ}_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13\text{V} \quad \text{Não}$$

Níquel



Manganês

