

RESOLUÇÃO DA PROVA nº 142- QUÍMICA de 10 de Julho de 2002

GRUPO I

VERSÃO I

1. (D)
2. (E)
3. (B)
4. (D)
5. (B)
6. (E)

VERSÃO II

- (B)
- (D)
- (C)
- (A)
- (E)
- (C)

GRUPO II

1.1 A transição T_3 ocorre entre os níveis $n=3$ e $n=2$, a que corresponde uma diferença de energias $E_3 - E_2$ e a transição T_4 dá-se entre os níveis $n=4$ e $n=3$, correspondendo-lhe uma diferença de energias $E_4 - E_3$.

Verifica-se facilmente que $E_3 - E_2 > E_4 - E_3$. Efectivamente, designando por R a constante $2,18 \times 10^{-18}$ J/electrão

$$E_4 - E_3 = -R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{3^2} \right) = R \times \frac{7}{144}$$

$$E_3 - E_2 = -R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{2^2} \right) = R \times \frac{5}{36}$$

Como $\frac{5}{36} > \frac{7}{144}$ e a constante R é positiva, então $E_3 - E_2 > E_4 - E_3$

A diferença de energia é dada por $\Delta E = h\nu$, em que h é a constante de Planck e ν a frequência da radiação emitida. Então $\nu_{32} > \nu_{43}$, isto é, a frequência da radiação associada à transição T_3 é maior do que a associada a T_4 .

1.2 A série de Lyman é o conjunto de riscas correspondentes às transições de diversos níveis $n_2=2, 3, \dots$ para o nível $n_1=1$. A menor diferença de energias ocorre para $n_2=2$, a que corresponde uma menor frequência da radiação emitida. Como o comprimento de onda λ é inversamente proporcional à frequência, $c=\lambda\nu$, é para essa transição (T_2) que o comprimento de onda é maior.

$$E_2 - E_1 = hc / \lambda$$

$$\text{Por sua vez } E_2 - E_1 = -R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{1^2} \right) = R \times \frac{3}{4}$$

Igualando os segundos membros e resolvendo em ordem a λ , vem

$$\lambda = \frac{4hc}{3R} = \frac{4 \times 6,63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{3 \times 2,18 \times 10^{-18}} = 1,22 \times 10^{-7} \text{ m}$$

O maior comprimento de onda da série de Lyman é $1,22 \times 10^{-7}$ m ou 122 nm.

1.3 Na alínea anterior verificou-se que as transições para o nível $n=1$ ou reciprocamente as transições a partir de $n=1$ para os estados excitados têm o maior comprimento de onda possível de 122 nm, que é inferior aos comprimentos de onda do espectro visível (aproximadamente entre 400 e 800 nm).

Por conseguinte é impossível excitar com luz visível um átomo de hidrogénio no estado fundamental.

(NB: As riscas da série de Balmer observadas no espectro de emissão do hidrogénio situam-se na região do visível, mas correspondem a transições entre dois estados excitados).

2. A elevação ebulioscópica ou aumento da temperatura de ebulição de um solvente contendo um soluto não volátil é traduzida por

$$\Delta T_e = K_e m$$

em que K_e é a constante ebulioscópica do solvente e m a concentração da solução expressa em molalidade, isto é, moles de soluto por Kg de solvente.

Como a temperatura de ebulição normal da água é 100°C, $\Delta T_e = 101,04 - 100,00 = 1,04$ °C, ou em temperatura absoluta 1,04 K.

$$1,04 = 0,52 m$$

Por conseguinte, $m = 2,0$ mol Kg⁻¹

2.2 Atendendo à definição de molalidade, exprimindo a massa de água em Kg, calcula-se a quantidade de glicose $n = 2,0 \times 0,250 = 0,5$ mol de glicose.

Como pela estequiometria da reacção uma mole de glicose origina duas moles de etanol, teoricamente 0,5 mol de glicose dariam 1 mol de etanol. Com o rendimento de 80%, originam 0,8 mol de etanol. A massa de etanol obtida é $m = n M = 0,8 \times 46 = 36,8$ g

A massa de etanol obtida é aproximadamente 37 g.

2.3 Como $n(\text{etanol}) = n(\text{dióxido de carbono})$ pela estequiometria da reacção, isso quer dizer que se obtiveram 0,8 mol de dióxido de carbono.

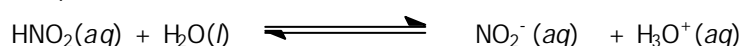
Admitindo que este gás se comporta como um gás ideal, então $pV = nRT$, em que R é a constante dos gases ideais, T a temperatura absoluta, p a pressão e V o volume, vem

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{0,8 \times 0,082 \times 298,15}{1,2} = 16,3 \text{ dm}^3$$

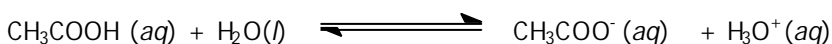
O volume medido é 16,3 dm³.

3.

3.1 A equação de dissociação do ácido nitroso (ou ácido dioxonítrico) é



3.2 A equação de ionização do ácido acético (ou ácido etanóico) é



Como $pH = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$, então $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,38} \text{ mol dm}^{-3} = 4,17 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

A concentração de ião acetato no equilíbrio é idêntica, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 4,17 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

A concentração de ácido acético no equilíbrio é $(C_i - 4,17 \times 10^{-4}) \text{ mol dm}^{-3}$

$$\text{Como } K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_e [\text{H}_3\text{O}^+]_e}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_e} = \frac{(4,17 \times 10^{-4})^2}{C_i - 4,17 \times 10^{-4}}$$

Com $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$, resolvendo vem

$$C_i = \frac{4,17 \times 10^{-4} \times 1,8 \times 10^{-5} + (4,17 \times 10^{-4})^2}{1,8 \times 10^{-5}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

Nota: Desprezou-se a contribuição para a concentração de H_3O^+ proveniente do equilíbrio de auto-ionização da água.

A concentração inicial de ácido acético era de $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$

3.3

3.3.1 A constante de equilíbrio K_c é dada por

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_e [\text{HNO}_2]_e}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_e [\text{NO}_2^-]_e}$$

$$\text{Como vimos anteriormente, } K_a(\text{ác. acético}) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_e [\text{H}_3\text{O}^+]_e}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_e}$$

$$\text{Para o } \text{HNO}_2, K_a(\text{HNO}_2) = \frac{[\text{NO}_2^-]_e [\text{H}_3\text{O}^+]_e}{[\text{HNO}_2]_e}$$

Na expressão de K_c , multiplicando o numerador e o denominador por $[\text{H}_3\text{O}^+]_e$, obtém-se

$$K_c = K_a(\text{ác. acético}) / K_a(\text{HNO}_2)$$

3.3.2 Adicionaram-se quantidades iguais de ácido acético e nitrito de sódio, $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de cada um deles. Seja V , o volume total de solução. Se se formarem **a** moles de $\text{HNO}_2(\text{aq})$, pela estequiometria da reação formam-se também **a** moles de $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$.

No equilíbrio teremos as seguintes concentrações

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_e = a/V$$

$$[\text{HNO}_2]_e = a/V$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_e = (3,0 \times 10^{-4} - a)/V$$

$$[\text{NO}_2^-]_e = (3,0 \times 10^{-4} - a)/V$$

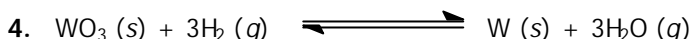
$$\text{A constante de equilíbrio } K_c, \text{ é } K_c = K_a(\text{ác. acético}) / K_a(\text{HNO}_2) = 1,8 \times 10^{-5} / (4,5 \times 10^{-4}) = 4 \times 10^{-2}$$

Substituindo na expressão de K_c da alínea anterior, verifica-se que V cancela no numerador e denominador. Temos apenas uma única incógnita, **a**.

$$K_c = \frac{a^2}{(3,0 \times 10^{-4} - a)^2}$$

Donde resulta $a = 5,0 \times 10^{-5}$ mol

Resposta: No equilíbrio existiam $5,0 \times 10^{-5}$ mol de HNO_2



4.1 Nas espécies elementares o número de oxidação é zero.

O número de oxidação do oxigénio ligado, quer em WO_3 quer em H_2O é -2 e o do hidrogénio ligado na água é $+1$.

Na espécie WO_3 a soma dos números de oxidação tem de ser zero, pelo que $n_{\text{ox}}(\text{W}) = +6$.

Então, há uma variação do número de oxidação do tungsténio de $+6$ para 0 , isto é, há uma redução do tungsténio, e o hidrogénio passa do número de oxidação zero para $+1$, portanto é oxidado.

4.2 A alta temperatura a reacção dá-se em sentido directo. A espécie redutora é o $\text{H}_2 (g)$. O hidrogénio molecular, ao actuar como agente redutor, oxida-se, ficando o hidrogénio com o número de oxidação $+1$ na água.

4.3 No equilíbrio referido a 25° , a reacção está deslocada para o lado esquerdo. Isso quer dizer que se dá de preferência a redução de $\text{H}_2\text{O}(g)$ a $\text{H}_2(g)$ do que a de $\text{WO}_3(s)$ a $\text{W}(s)$, ou seja que o potencial de redução do par $\text{H}_2\text{O}(g)/\text{H}_2(g)$ é maior do que o do par $\text{WO}_3(s)/\text{W}(s)$. Do ponto de vista formal, isto pode ser compreendido aplicando a equação de Nernst à reacção global

$$E = E^0 - (RT/nF) \ln Q$$

No equilíbrio a força electromotriz da pilha correspondente seria zero, $E=0$ e o quociente reaccional igual à constante de equilíbrio $Q=K$.

$$\text{Então } E^0 = (RT/nF) \ln K$$

em que E^0 é a diferença dos potenciais de redução normais, $E^0(\text{WO}_3/\text{W}) - E^0(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$

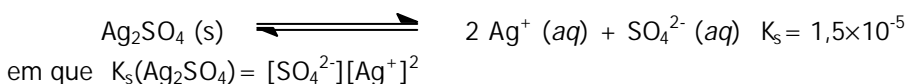
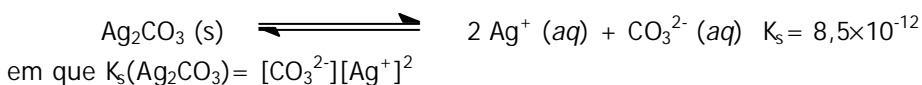
Como se afirma que a 25°C , $K < 1$, o logaritmo neperiano fica negativo e $E^0 < 0$.

Então $E^0(\text{WO}_3/\text{W}) - E^0(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) < 0$, o que significa que $E^0(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) > E^0(\text{WO}_3/\text{W})$.

O par $(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$ tem maior potencial normal de eléctrodo.

Grupo III

1. Uma vez que o produto de solubilidade para $\text{Ag}_2\text{CO}_3 (s)$ é muito menor do que para $\text{Ag}_2\text{SO}_4(s)$, atendendo aos equilíbrios de solubilidade abaixo, para igual concentração de ião prata em solução $\text{Ag}^+ (aq)$, pode ultrapassar-se o produto de solubilidade do carbonato de prata sem que o do sulfato de prata tenha sido atingido, uma vez que $[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}]$



2.



Os iões NO_3^- e Na^+ não interferem no equilíbrio.

3.

A precipitação de $\text{Ag}_2\text{SO}_4 (s)$ iniciar-se-á quando o produto de concentrações atingir o valor de K_s .

$$[\text{SO}_4^{2-}][\text{Ag}^+]^2 = 1,5 \times 10^{-5}$$

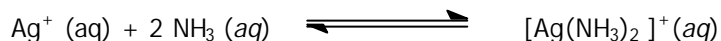
Desprezando a variação de volume devida à adição das gotas de nitrato de prata, a concentração inicial de ião sulfato é $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ será a mesma quando se atinge o equilíbrio.

$$1,5 \times 10^{-3} \times [\text{Ag}^+]^2 = 1,5 \times 10^{-5}$$

Donde se conclui que $[\text{Ag}^+] = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$.

A partir desde valor da concentração de ião prata dá-se precipitação de sulfato de prata.

4. A adição de $\text{NH}_3 (aq)$ faz diminuir a concentração de Ag^+ em solução de acordo com o equilíbrio



Este equilíbrio está deslocado para a direita em virtude da estabilidade do complexo.

De acordo com o princípio de Le Châtelier, diminuindo a concentração de Ag^+ na solução aquosa, o sistema tende a reagir no sentido de contrariar esse efeito. Isso é feito a partir da solubilização do carbonato de prata, dando-se a reacção no sentido directo de modo a repor a concentração de $\text{Ag}^+ (aq)$

