

Mas nas moléculas não é só a energia de orbitais que está quantizada, também a energia de vibração e de rotação está quantizada. Contudo, os níveis de energia correspondentes a essa quantização são mais próximos entre estados vibracionais e ainda mais entre estados rotacionais. Assim, também a energia das transições entre estes estados está quantizada, embora os valores de energia envolvidos nessas transições correspondam a gamas de radiações menos energéticas do que em transições eletrônicas (Fig. 32).

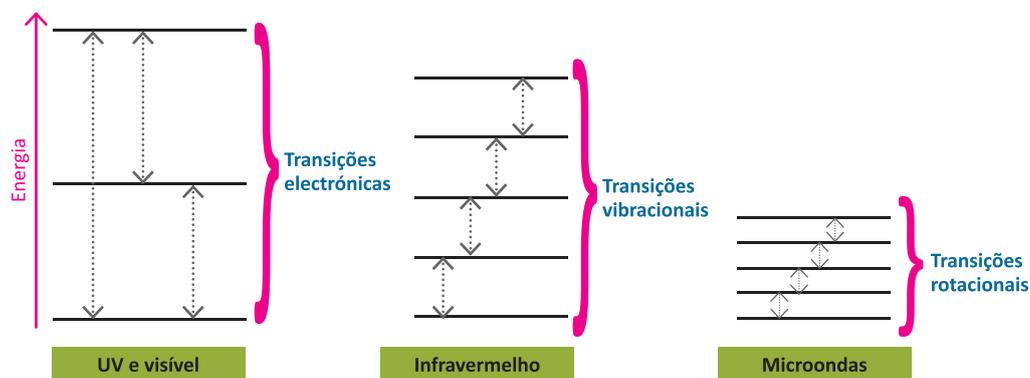


Figura 32 – Valores relativos de energia de transições entre níveis de energia eletrônicos, vibracionais e rotacionais.

Ao contrário dos espectros atômicos, que são espectros de riscas, os espectros moleculares são espectros constituídos por uma gama contínua de radiações, isto é, são espectros de bandas.

O aparecimento de bandas deve-se à existência de subníveis de energia decorrentes dos estados vibracionais e rotacionais de moléculas. Assim, a cada transição eletrônica que ocorre numa molécula, correspondem inúmeras transições vibracionais e rotacionais, com valores de energia muito próximos, o que permite explicar que exista uma banda e não uma risca (Fig. 33).

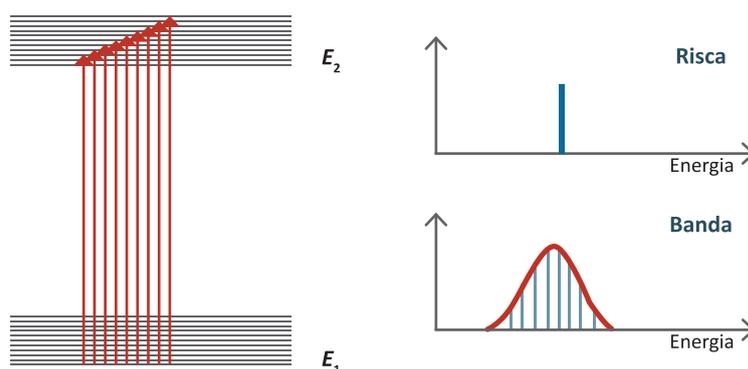


Figura 33 – Espectro de bandas.

A cor de um material pode ser explicada pela absorção seletiva de certas bandas de radiação, isto é, de certas radiações que correspondem a certas cores. Quando luz incide num material, parte dela pode ser absorvida. Então, a luz que é refletida, ou transmitida, contém apenas as bandas de radiação que não foram absorvidas. Normalmente considera-se a luz visível como sendo constituída por três bandas principais, às quais correspondem

as cores vermelha, verde e azul, chamadas **cores primárias**. Se um objeto absorver uma destas cores então refletirá, ou transmitirá, as outras duas. Se absorver duas destas cores, então refletirá, ou transmitirá, a terceira cor.

Por exemplo, se um objeto absorver as bandas do vermelho e verde refletirá a cor azul, que é a que chega aos nossos olhos, pelo que veremos o objeto azul. A figura 34 mostra as cores que resultarão da absorção de uma das cores primárias.

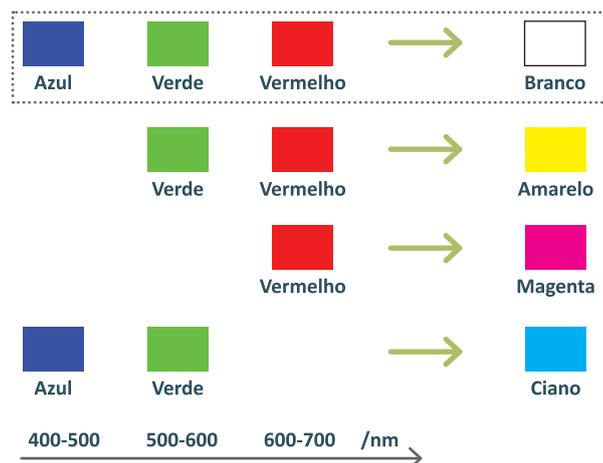


Figura 34 – Absorção seletiva de cores e valores de comprimento de onda aproximados para as cores primárias: azul, verde e vermelho.

Se a radiação transmitida por um filtro ou solução puder ser decomposta, obter-se-á um **espectro de absorção de bandas**. Aos espectros de absorção faltam as partes das radiações incidentes que foram absorvidas.

Em todo o caso, é sempre necessária uma fonte que produza um espectro contínuo. Depois, as radiações são absorvidas seletivamente.

Questão



A cor apresentada pelos materiais deve-se à absorção seletiva de radiação.

a) Qual é a cor de uma solução:

i - Que absorve radiação azul?

ii - Que absorve radiação vermelha e radiação azul?

iii - Que transmite radiação azul e verde?

b) Qual é a cor de uma solução que absorve radiação de comprimento de onda em torno de 560 nm (consulta a figura 34)?

Resposta: a) i - Amarelo; ii - Verde; iii - Ciano; b) Magenta

1.4.2 Lei de Lambert-Beer

A cor de uma substância resulta da absorção seletiva (e transmissão seletiva) de radiações, a qual depende da estrutura das respectivas moléculas, ou outras unidades estruturais, como iões (Cu^{2+} , CrO_4^{2-}). São muitos os casos em que se estuda a transmissão de radiações em soluções cuja cor depende do soluto presente. Nesse caso, é necessário ter muitas moléculas de soluto no trajeto do feixe de luz para que a absorção de radiações possa ser detetada. Quanto maior for o número de moléculas no trajeto da luz mais intensa é a cor da solução. Por isso, a intensidade da cor depende da espessura (que se chama percurso ótico) e da concentração da solução. A relação entre a intensidade de cor de uma solução e a respectiva concentração é dada pela fórmula:

$$A = \epsilon / c \cdot l$$

Absorvância
(que mede a opacidade da solução)

valor constante para cada substância

espessura da amostra

concentração

Esta expressão, conhecida por **Lei de Lambert-Beer**, permite determinar a concentração de uma solução a partir do respetivo espectro de absorção. Nesse caso será necessário conhecer os valores de ϵ e l . Mas o mais comum é construir um gráfico da absorvância em função da concentração a partir de um conjunto de soluções padrão de diferentes concentrações na espécie em estudo. O gráfico resultante é uma reta que passa na origem dos eixos: **reta de calibração**. Com base nesta reta, basta conhecer a absorvância de uma solução de concentração desconhecida, desde que o soluto seja a substância em estudo, para conhecer a correspondente concentração (Fig. 35).

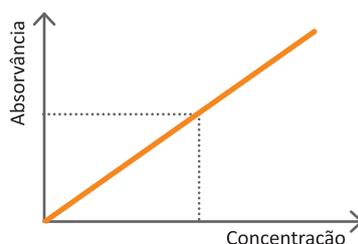


Figura 35 – Reta de calibração que relaciona a absorvância com a concentração de uma solução.

A **colorimetria** é uma técnica analítica básica que consiste na comparação visual de diferentes cores, ou de tonalidades diferentes da mesma cor, para avaliar a concentração ou valor de determinado parâmetro. Usa-se, por exemplo, quando se avalia o pH utilizando indicadores de ácido-base (Fig. 36).



Figura 36 – Determinação de pH por colorimetria.

Controlo de Qualidade, Segurança e Saúde

Testes rápidos no diagnóstico de doenças



Alguns testes rápidos usados no diagnóstico de doenças, ou no seu acompanhamento, detetam alterações na urina, ou no sangue, por elas provocadas. São quase sempre testes colorimétricos, que utilizam tiras impregnadas de um indicador. A tira é mergulhada em urina, ou em sangue, e comparada com uma escala baseada em padrões de cor. A cor da tira indica a ausência, ou a presença, de espécies químicas (pode também indicar a sua concentração) associadas a determinadas doenças.



Teste	Aplicação
Glucose no sangue	Acompanhamento da diabetes, uma doença metabólica caracterizada por um aumento anormal da concentração de açúcar no sangue.
Glucose na urina	Diagnóstico precoce da diabetes e acompanhamento desta doença.
Cetonas na urina	Diagnóstico de disfunções metabólicas.
Proteínas na urina	Diagnóstico de doenças renais ou do aparelho urinário.
Nitritos na urina	Diagnóstico de infeções bacterianas nos rins ou no aparelho urinário.
Sangue na urina	Diagnóstico de infeção grave nos rins ou no aparelho urinário.
Bilirrubina na urina	Diagnóstico de doenças do fígado e da vesícula biliar.
Urobilinogénio na urina	Diagnóstico de doenças do fígado e dos intestinos.

Os diagnósticos baseados nestes testes são sempre confirmados por análises clínicas mais rigorosas, cuja interpretação é feita por um médico.

Ver vídeo em: http://www.drugcheck.com/hc_uc-healthscreen-10.html

1.4.3 Espectroscopia visível e ultravioleta

A espectroscopia envolve sempre o estudo de radiação que interage com a matéria. Já estudámos em B.1.2 a espectroscopia atómica.

A espectroscopia envolvendo compostos moleculares ou iónicos, chama-se espectroscopia molecular e envolve absorção de radiação na zona do visível e ultravioleta. Por isso, também se chama espectroscopia Visível/UV.

- Espectroscopia Ultravioleta – quando o comprimento de onda da radiação usada está entre 185 e 400 nm.

- Espectroscopia Visível – quando comprimento de onda da radiação usada está entre 400 e 760 nm.

A espectroscopia visível e ultravioleta é usada para determinar concentração de espécies químicas em variadíssimas áreas da atividade humana, por exemplo, em estudos ambientais em controlo de qualidade de águas e alimentos, ou em análises clínicas. Podem envolver espécies moleculares, por exemplo na determinação de fenóis em água, ou espécies iónicas, por exemplo determinação de ferro em água.

I. Fotometria

A fotometria envolve um conjunto de técnicas em que se mede a intensidade da radiação visível que é transmitida ou dispersa por uma solução ou por uma suspensão. A intensidade da radiação medida depende da concentração de espécies existentes na solução ou suspensão.

Qualquer fotómetro contém pelo menos três partes: Fonte de radiação visível; Amostra; Detetor de radiação.

Por vezes é necessário utilizar uma radiação visível de comprimento de onda bem determinado. Tal pode conseguir-se usando lâmpadas, como os díodos emissores de luz (LED), que só emitem a luz pretendida, ou então seleccionando a radiação pretendida, a partir de uma fonte de luz policromática, usando filtros de radiação adequados.

A radiação produzida incide na amostra que absorve uma parte dessa radiação. O detetor mede a radiação que não é absorvida. A partir dela é possível recolher informação sobre a concentração da amostra em estudo.

A fotometria é amplamente usada em equipamentos portáteis (Fig. 37), por exemplo em análises clínicas (Tab. 6).



Figura 37 – Fotómetro portátil para análises clínicas.

	Fotometria colorimétrica	Fotometria turbidimétrica	Fotometria nefelométrica
Princípio	Baseia-se na medição da intensidade de radiação transmitida, ou refletida, por compostos corados. Envolve quase sempre uma reação química prévia entre a espécie em análise e um reagente adequado, para se obter um produto corado. A espécie corada absorve tanto mais radiação quanto maior for a sua concentração.	Baseia-se na medição da intensidade da radiação transmitida por misturas turvas, isto é, com partículas em suspensão.	Baseia-se na medição da intensidade da radiação dispersa por partículas em suspensão.
Aplicações	Usa-se, por exemplo no doseamento de glucose e de colesterol no sangue. Em sistemas portáteis pode envolver a medição da luz refletida por tiras teste, que contêm reagentes específicos, e que são impregnadas com sangue que se pretende analisar.	Usa-se em testes de agregação plaquetária do sangue que, quando excessiva, pode provocar doenças, incluindo AVC (acidente vascular cerebral).	Utiliza-se para determinar níveis da proteína C-reativa no organismo; esta proteína intervém na acumulação de gordura na parede das artérias e no desencadear de processos inflamatórios nos vasos sanguíneos.

Tabela 6 – Fundamentos e aplicações de métodos fotométricos em análises clínicas.

II. Espectrofotometria

A **espectrofotometria** é uma técnica analítica, baseada na lei de Lambert-Beer, que mede concentrações das soluções, através da interação da luz com a matéria. Requer a utilização de um aparelho chamado **espectrofotómetro** (Fig 38), cujo funcionamento se pode perceber melhor a partir deste nome.

espectrofotómetro = espectro + fotómetro

Inclui um sistema de dispersão de luz que permite obter todo o espectro da radiação visível (e parte do ultravioleta), a partir do qual é selecionada a radiação mais adequada para a análise a efetuar.

Inclui um sistema que mede a intensidade da luz transmitida através da solução, a qual está relacionada com a concentração da solução.

O esquema da figura 39 mostra os principais componentes de um espectrofotómetro.

Para realizar uma análise em espectrofotometria, o material em estudo é dissolvido num solvente e a espécie química em estudo é, em geral, tratada com um reagente apropriado, originando um composto corado. A coloração da solução será tanto maior quanto maior for a concentração da espécie química em estudo. O espectrofotómetro mede as radiações que, não sendo absorvidas, atravessam a solução. O que se regista é a absorvância, que mede a opacidade da solução. E quanto maior for a absorvância maior será a concentração da solução.



Figura 38 – Espectrofotómetro.

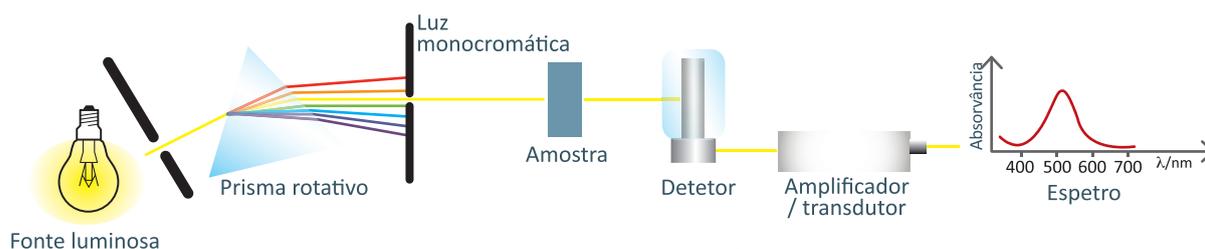


Figura 39 – Esquema de um espectrofotómetro.

Um espectrofotómetro permite obter dois tipos de gráficos:

- **Espetros de absorção de radiação visível e UV.** São obtidos quando se regista a absorvância para diferentes comprimentos de onda de radiação. Os picos deste gráfico representam as zonas do espectro onde a absorção da substância é maior (Fig. 40).

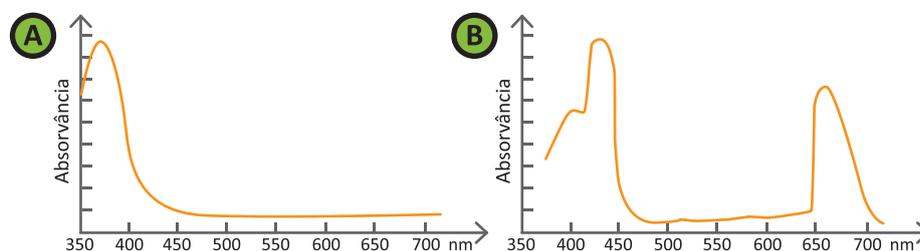


Figura 40 – Espetros de absorção (absorvância em função do comprimento de onda): cromato de potássio, que é amarelo (A); clorofila, que é verde (B).

- **Retas de calibração.** Usando uma reta de calibração (ver 1.4.2) é possível, a partir da absorvância de uma qualquer solução do mesmo soluto, obter a correspondente concentração (desde que a sua concentração tenha valores próximos dos encontrados na reta de calibração).

1.4.4 Espectroscopia de infravermelhos

A espectroscopia de infravermelhos baseia-se na absorção de radiações infravermelhas. A absorção destas por substâncias deve-se a transições entre diferentes níveis de energia vibracional. Por isso, também se chama espectroscopia vibracional.

Só algumas moléculas absorvem radiações infravermelhas devido a vibrações moleculares, porque para que tal aconteça é necessário que o **momento dipolar** (ver B.3.1 - 10º ano) varie durante a vibração. É o que acontece nas moléculas polares, isto é, moléculas com dipolo elétrico permanente. As moléculas diatómicas homonucleares, como H₂, N₂ ou O₂, não têm dipolo elétrico, qualquer que seja a energia vibracional. Por isso, só as moléculas diatómicas heteronucleares, como HCl ou CO, têm espectros vibracionais (espectros de infravermelhos). No caso das moléculas poliatómicas com momento dipolar nulo, como CO₂, há certas vibrações que produzem dipolos instantâneos. É o que se verifica, por exemplo, na flexão da molécula:



Também podem ocorrer vibrações de distensão que produzem dipolos instantâneos:



Assim, todas as moléculas diatómicas heteronucleares podem absorver radiação IV, porque o seu momento dipolar varia durante as vibrações de distensão.

Os espectros de moléculas poliatómicas são, em geral, bastante complicados. As bandas de absorção deslocam-se e sobrepõem-se no espectro de acordo com o tipo de molécula. Torna-se, no entanto, possível atribuir certas bandas a certos grupos de átomos presentes na molécula (Tab. 7).

Ligação	Tipo de composto	Número de onda/cm ⁻¹
C-H	Alcanos, álcoois, éteres Aldeídos	2800-3000 (<i>i</i>) 2700-2900 (<i>f</i>)
O-H	Álcoois, fenóis Ácidos	3200-3600 (<i>i</i>) 2500-3000 (<i>i</i>)
C-C	Alcanos Aromáticos	700-800 (<i>f</i>) ≈1500 (<i>m</i>)
C-O	Álcoois Éteres	1040-1150 (<i>i</i>) 1070-1150 (<i>i</i>)
C=O	Cetonas Ácidos carboxílicos	1705-1725 (<i>i</i>) 1700-1725 (<i>i</i>)

Tabela 7 – Alguns exemplos de bandas de absorção de infravermelhos típicas para ligações em diferentes tipos de compostos. As bandas podem ter diferentes intensidades: *i*-intensa, *m*-média ou *f*-fraca.

Além disso, nos espectros de infravermelhos, quando surgem bandas em torno de 1500 cm^{-1} , elas são muito específicas dos respectivos compostos. Chama-se por isso uma zona de «impressão digital».

Assim, a espectroscopia de infravermelhos permite conhecer ligações químicas presentes num composto, através das vibrações das suas moléculas, e, por essa via, identificar esse mesmo composto.

Em vez de representar a absorvância, como nos espectros de visível e de ultravioleta, o espectro de infravermelho (Fig. 41) mostra a percentagem de luz transmitida em função do número de onda.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

A radiação é caracterizada através do número de onda, expresso em cm^{-1} . Recorde-se que o número de onda, $\bar{\nu}$, é o inverso do comprimento de onda.

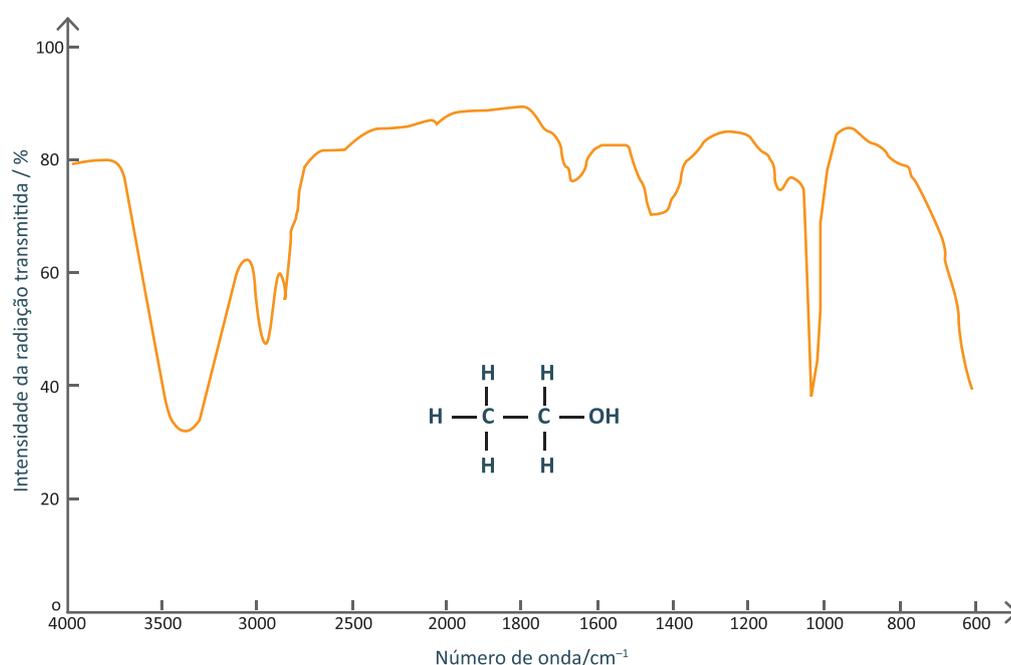


Figura 41 – Espectro de infravermelhos do etanol; a banda a 3300 cm^{-1} corresponde à ligação H–O e a banda a 1050 cm^{-1} correspondente à ligação C–O.

A espectroscopia de infravermelhos é uma das mais potentes técnicas de identificação de substâncias. Os equipamentos mais sofisticados usam bibliotecas digitais de espectros de substâncias conhecidas que comparam, de forma automática, com o espectro da substância desconhecida em estudo, até encontrarem correspondência.

Atividade Laboratorial

Determinar a concentração de uma espécie química em solução

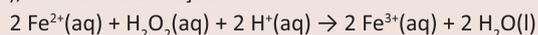


Objetivo: Determinar a concentração de uma solução de ferro por colorimetria.

Material	Reagentes
- Balança de laboratório	- Amostra de água contendo ferro
- Buretas (5x)	- Água destilada (em esguicho)
- Fotômetro ou espectrofotômetro (se disponível)	- Água oxigenada a 6% (20 volumes)
- Suporte para tubos de ensaio (1x por grupo)	- Solução 2 mol dm ⁻³ em H ₂ SO ₄
- Tubos de ensaio (6x por grupo)	- Solução 200 g dm ⁻³ em KSCN
	- Solução stock de ferro(II) 50 mg/L

A determinação de ferro numa água pode ser feita por colorimetria. Tal envolve a preparação de uma escala de cores e, quando possível, a construção de uma reta de calibração. A comparação direta da amostra em estudo com a escala de cores é um método simples, mas de exatidão limitada. Se a absorvância das soluções puder ser medida com um fotômetro ou com um espectrofotômetro, a exatidão aumenta consideravelmente.

O ferro pode surgir em águas, como ferro(II), Fe²⁺, ou ferro(III), Fe³⁺. A técnica aqui usada permite determinar o ferro total: Fe²⁺ + Fe³⁺. Mas, para isso, é preciso garantir que todo o ferro na água está na forma de ferro(III), o que se consegue provocando a oxidação do ferro(II) a ferro(III); adiciona-se água oxigenada e ácido sulfúrico (o qual provoca um meio ácido), ocorrendo a reação:



Como as soluções de ferro(III) são pouco coradas, recorre-se a um reagente específico, o tiocianato de potássio, que reage com iões ferro(III) originando iões complexos de cor vermelha:



A partir de uma solução stock de ferro(II) preparam-se várias soluções-padrão de ferro(III), as quais são usadas para preparar uma escala de cores e, a partir delas, uma reta de calibração. Utilizando a reta de calibração é possível conhecer a concentração de ferro na amostra em estudo.

Procedimento

1. Prepara seis buretas, claramente identificadas, com:

Bureta A – Solução 2 mol dm⁻³ em H₂SO₄

Bureta B – Solução 200 g dm⁻³ em KSCN

Bureta C – Solução stock de ferro(II) 50 mg/L

Bureta D – Água em estudo

Bureta E – Água oxigenada, H₂O₂(aq) a 6% (20 volumes)

Bureta F – Água destilada

2. Marca 5 tubos de ensaio de 1 a 5. Em cada um, mistura os volumes de solução indicados no quadro seguinte:

Tubo	V(H ₂ SO ₄)/mL	V(KSCN)/mL	V(Fe ²⁺)/mL	V(H ₂ O ₂)/mL	V(H ₂ O destil.)/mL	[Fe ³⁺]/mg dm ⁻³
1			1,00		6,50	5,0
2			2,00		5,50	10,0
3	1,50	1,00	3,00	2,00	4,50	15,0
4			4,00		3,50	20,0

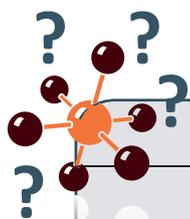
Tubo	V(H ₂ SO ₄)/mL	V(KSCN)/mL	V(água)/mL	V(H ₂ O ₂)/mL	V(H ₂ O destil.)/mL	[Fe ³⁺]/mg dm ⁻³
5	1,50	1,00	5,00	2,00	2,50	?

3. Compara a cor obtida no tubo que contém a água em estudo (tubo 6) com os padrões da escala de cores (tubos 1 a 5). (Se possível, usa um fotômetro, ou um espectrofotômetro, para medir a absorvância de cada uma das soluções e, a partir dos valores obtidos, constrói uma reta de calibração).

Conclusão

1. Faz os cálculos necessários para confirmar as concentrações das soluções de Fe³⁺.

2. Determina a concentração de ferro na água em estudo, a partir da informação obtida. Nota que houve uma diluição da água em estudo: 5,00 mL dessa água num volume total de 10 mL.



Mais Questões*



1. Ordena as seguintes radiações do espectro eletromagnético por ordem decrescente da sua energia: luz vermelha; raios X; ondas de rádio; luz ultravioleta; luz verde.
2. Uma estação de rádio emite ondas de 94,5 MHz. Calcula, para estas ondas:
a) O comprimento de onda. b) O período. c) O número de onda.
3. Classifica como verdadeira ou falsa cada uma das seguintes afirmações:
(A) A frequência das radiações ultravioleta é menor que a frequência das radiações visíveis.
(B) No vácuo, uma radiação azul tem velocidade de propagação superior à de uma radiação vermelha.
(C) As radiações electromagnéticas de maior comprimento de onda têm maior frequência.
(D) A velocidade de uma radiação electromagnética é dada pelo quociente entre a sua frequência e o seu número de onda.
4. Um feixe de luz verde, com uma energia total de $9,71 \times 10^{-11} \text{ J}$, contém $1,52 \times 10^8$ fotões.
a) Calcula a energia de cada fotão. b) Determina o comprimento de onda e a frequência do feixe referido.
5. O ozono atmosférico absorve radiações ultravioleta de comprimento de onda inferior a cerca de 300 nm, as quais, de outro modo, teriam efeitos nocivos sobre os seres vivos. Calcula a variação de energia experimentada por uma molécula quando absorve um fotão com aquele comprimento de onda.

Exame nacional, Portugal

6. Das seguintes afirmações, indica as verdadeiras e as falsas.
(A) Quando o comprimento de onda de uma radiação aumenta, a energia dos fotões correspondentes também aumenta.
(B) A intensidade de um feixe de luz é diretamente proporcional à frequência das radiações.
(C) Um feixe de radiações ultravioleta tem um elevado valor de frequência se lhe corresponder elevada intensidade.
(D) A energia de um fotão de raio X é elevada uma vez que a sua frequência é elevada.
7. A fórmula seguinte permite calcular a energia de cada nível, $n = 1, 2, 3, \dots$ no átomo de hidrogénio.

$$E_n = -2,17 \times 10^{-18} \frac{1}{n^2} \text{ J/átomo}$$

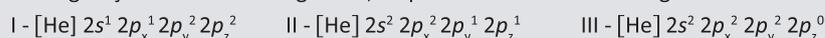
- a) Calcula a energia do eletrão no átomo de hidrogénio no estado de energia mínima.
b) Calcula a energia do eletrão no 3º estado excitado.
c) Calcula a energia que o átomo de hidrogénio, no estado fundamental, deve absorver para que o eletrão seja excitado para o nível 4.
d) Indica a energia necessária para arrancar uma mole de eletrões a uma mole de átomos de hidrogénio, no estado fundamental.
8. A energia do eletrão no átomo de hidrogénio pode assumir valores, E_n , que dependem no nível de energia, n . Para os quatro primeiros níveis esses valores são:
 $E_1 = -2,18 \times 10^{-18} \text{ J}$ $E_2 = -5,45 \times 10^{-19} \text{ J}$ $E_3 = -2,42 \times 10^{-19} \text{ J}$ $E_4 = -1,36 \times 10^{-19} \text{ J}$
Se o eletrão estiver no primeiro estado excitado e absorver energia de valor $4,09 \times 10^{-19} \text{ J}$, para que nível de energia transita? Justifica a resposta.

9. Os valores das energias eletrónicas possíveis em átomos ou iões com um só eletrão são dados por:

$$E = -1312 \frac{Z^2}{n^2} \text{ kJ mol}^{-1} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad Z = \text{número atómico}$$

- a) Calcula a energia necessária para remover uma mole de eletrões de ${}^2\text{He}^+$.
b) Determina a frequência da linha do espectro de emissão do hélio correspondente à transição de $n = 3$ para $n = 1$.

10. Considera as configurações eletrónicas seguintes, respeitantes a átomos de oxigénio:



- a) Identifica a que não está no estado fundamental. b) Identifica a que não cumpre a regra de Hund.

11. Escreve a configuração eletrónica dos elementos seguintes, explicitando distribuição nas orbitais p_x , p_y e p_z : carbono ($Z = 6$); nitrogénio ($Z = 7$); flúor ($Z = 9$); alumínio ($Z = 13$); cloro ($Z = 17$)

12. A energia de um fóton emitido por um átomo excitado é $2,12 \times 10^{-18}$ J.

- Determina o comprimento de onda da radiação que lhe corresponde no espectro atômico.
- Localiza essa radiação no espectro eletromagnético.

13. A energia de ionização do lítio é $8,63 \times 10^{-19}$ J. Calcula o valor máximo do comprimento de onda de uma radiação capaz de extrair um elétron a um átomo de lítio.

14. Átomos de berílio, no estado fundamental, sujeitos a radiação de frequência $2,15 \times 10^{16}$ Hz, ficam ionizados, sendo os elétrons ejetados com energia cinética de 2500 kJ/mol. Determina a energia de ionização do berílio.

15. A energia do elétron no átomo de hidrogénio pode assumir valores, E_n , que dependem do nível de energia, n . Para os alguns dos níveis, esses valores são:

$$E_1 = -2,18 \times 10^{-18} \text{ J}; E_2 = -5,45 \times 10^{-19} \text{ J}; E_3 = -2,42 \times 10^{-19} \text{ J} \dots \dots E_\infty = 0,00 \text{ J}$$

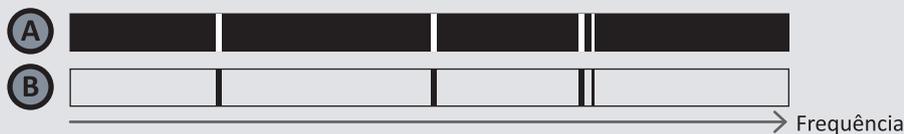
- Indica a energia de ionização para o átomo de hidrogénio, expressa em kJ/mol.
- Calcula o comprimento de onda da radiação capaz de ejetar um elétron com velocidade $5,50 \times 10^5$ m/s, a partir de um átomo de hidrogénio isolado e no estado fundamental. Dado: $m_e = 9,1 \times 10^{-31}$ kg

16. Das seguintes afirmações, indica a única que é falsa.

- Em espectroscopia de absorção atômica os átomos são absorvidos pela amostra em estudo.
- Em espectroscopia de absorção atômica, determina-se a presença de certos elementos numa amostra através das radiações que cada tipo de átomo absorve.
- As radiações emitidas por um átomo excitado são idênticas às que constituem o seu espectro de absorção.
- A ocorrência de espectros atômicos descontínuos prova que os elétrons dos átomos podem experimentar apenas determinadas variações de energia.

17. Em espectroscopia determina-se a composição química de um material desconhecido por comparação do espectro da radiação por ele emitida com espectros dos elementos químicos conhecidos. A figura representa um espectro atômico de emissão (A) e um espectro atômico de absorção (B).

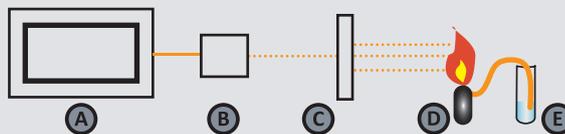
Ambos dizem respeito ao mesmo elemento químico. Explica porquê.



18. Coloca por ordem os seguintes componentes de uma espectrometro de emissão atômica:

- I - Chama; II - Ecrã digital; III - Monocromador ; VI - Amostra; V - fotodetector; VII - Amplificador.

19. O esquema seguinte diz respeito a uma fotómetro de chama.



- Faz a legenda da figura usando as seguintes expressões: fotocélula; amostra; mostrador; chama; filtro ótico.
- O filtro ótico serve para:
 - Filtrar os elementos químicos
 - Filtrar a amostra
 - Filtrar a radiação
 - Filtrar a corrente elétrica.
- Indica três elementos químicos que podem ser determinados em amostras biológicas, usando esta técnica.

20. A descrição seguinte diz respeito a uma técnica espectroscópica:

«A amostra em estudo é previamente aquecida numa chama sendo, ao mesmo tempo, sujeita à incidência de radiação, a qual será em parte absorvida pelo elemento em estudo. A radiação transmitida através da chama é depois decomposta, o que permitirá separar as riscas mais importantes do espectro de absorção do elemento em análise.»

Qual é o nome da técnica aqui descrita?

21. Considera as três espécies O_2^- , O_2 e O_2^+ . Com base na TOM:

- Escreve a configuração electrónica da molécula O_2 ;
- Calcula a ordem de ligação para cada espécie e compara as estabilidades relativas das espécies indicadas;
- Indica qual ou quais das espécies são paramagnéticas e quais são diamagnéticas.

22. A configuração electrónica que se segue diz respeito à espécie N_2^- :



Das seguintes afirmações, indica as verdadeiras e as falsas.

- Existem 8 eletrões ligantes e 3 antiligantes;
- A ordem de ligação é 3;
- Se esta espécie perder o eletrão mais energético passa a ter menos um eletrão ligante;
- Trata-se de uma espécie diamagnética.

23. Tendo por base a seguinte ordem relativa de energia para orbitais moleculares:



Escreve a configuração eletrónica para as espécies F_2^- , F_2 e F_2^+ .

24. Mostra, recorrendo à TOM, que a ligação N-N em N_2^- é mais fraca que em N_2 .

25. Usando a TLV com extensão de hibridação, considera as frases seguintes, incompletas, respeitantes à molécula C_2H_2 em que se pode aplicar uma hibridação *sp*:

I - As duas orbitais *sp*, uma de cada átomo de C, que estão orientadas de frente, sobrepõem-se e formam uma ligação C-C do tipo.....;

II - As orbitais 1s de cada H sobrepõem-se a cada uma das orbitais híbridas *sp* de C que estão orientadas nas outras direções e formam duas ligações C-H do tipo.....;

III - As quatro orbitais p (duas de cada átomo de C) que não sofreram hibridação, sobrepõem-se lateralmente e formam duas ligações do tipo.....

IV - Entre os átomos de carbono estabelece-se globalmente uma ligação

O conjunto que as completa corretamente é um dos seguintes. Selecciona-o:

- (A) σ, π, π , simples; (B) π, π, σ , tripla; (C) σ, σ, π , tripla; (D) σ, σ, π , dupla

26. As afirmações a, b e c, relativas às ligações entre átomos, identificam algumas das espécies químicas indicadas de A a E. Faz todas as correspondências possíveis entre as afirmações a, b e c e as espécies A, B, C, D e E.

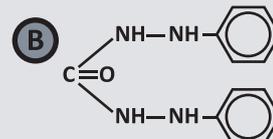
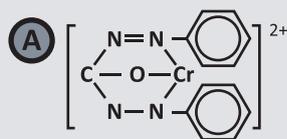
- | | |
|--|--------------|
| (a) A ordem de ligação é 0,5 | (A) Li_2 |
| (b) A ligação mais forte | (B) Li_2^+ |
| (c) A ligação é mais fraca do que na espécie neutra correspondente | (C) Li_2^- |
| | (D) Be_2 |
| | (E) Be_2^+ |

27. Das seguintes afirmações, indica as verdadeiras e as falsas.

- Em moléculas diatómicas, X_2 , o número de eletrões ligantes aumenta quando o número atómico de X aumenta.
- Numa molécula, uma orbital molecular ligante tem sempre menor energia que qualquer orbital molecular antiligante.
- Numa molécula, uma orbital molecular tem sempre menor energia que qualquer das duas orbitais atómicas que a originaram.
- Se numa molécula diatómica existem 6 eletrões em orbitais moleculares ligantes, então a sua energia de ligação é maior do que a correspondente a outra molécula diatómica em que existam 4 eletrões em orbitais moleculares ligantes.

Exames de Portugal, Adaptado

28. Qual das duas espécies químicas seguintes, usadas em testes rápidos para a deteção de crómio (ver em A.1.2.1), pode absorver radiação visível, apresentando cor característica? Justifica a resposta.



29. Considerando o espectro de absorção do dicromato de potássio apresentado e tendo em conta as bandas de absorção:

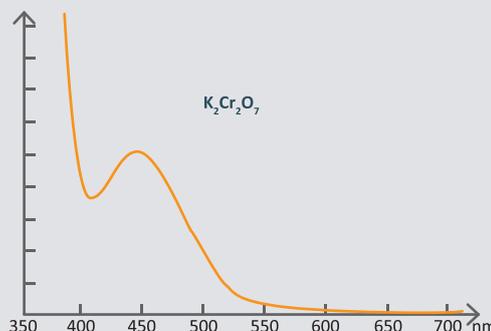
Azul - 350 a 500 nm

Verde - 500 a 600 nm

Vermelho - 500 a 700 nm

Das opções seguintes, seleciona a que corresponde à cor de uma solução de dicromato de potássio:

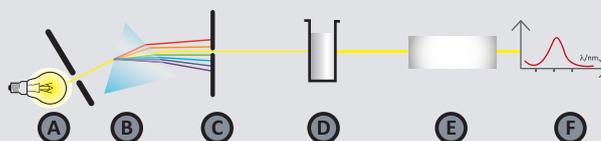
- (A) Laranja (absorve azul e verde)
- (B) Azul (absorve verde e vermelho)
- (C) Ciano (absorve verde)
- (D) Amarela (absorve vermelho)



30. Coloca por ordem os seguintes componentes de um fotómetro:

I - Filtro ótico; II - Ecrã digital; III - lâmpada; VI - Amostra; V - fotodetetor.

31. O esquema seguinte diz respeito a um espectrofotómetro.



a) Faz a legenda da figura usando as seguintes expressões:

I - detetor de radiação

II - espectro

III - amostra

IV - sistema de dispersão da luz

V - fonte de radiação

VI - seletor de radiação

b) Como se chama a lei em que se baseia esta técnica analítica?

c) Uma reta de calibração em espectrofotometria é um gráfico de:

- (A) Absorvância em função do comprimento de onda.
- (B) Absorvância em função da concentração.
- (C) Intensidade da radiação transmitida em função do número de onda.
- (D) Intensidade da radiação transmitida em função da concentração.

32. Indica, justificando, quais das seguintes moléculas absorvem radiação infravermelha:



33. Um espectro de infravermelhos é, geralmente, um gráfico de:

- (A) Absorvância em função do comprimento de onda.
- (B) Absorvância em função do número de onda.
- (C) Intensidade da radiação transmitida em função do número de onda.
- (D) Intensidade da radiação transmitida em função do comprimento de onda.

*Nota: Nas questões de escolha múltipla, deves selecionar a opção correta, exceto se te for pedido outro tipo de resposta.