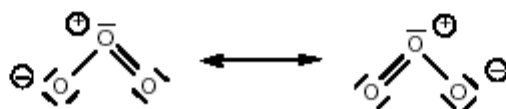


Proposta de resolução do
Exame Nacional de Química do Ensino Secundário
12º Ano de Escolaridade
Prova 142, 1ª fase, 21 de Junho de 2004
Versão 1

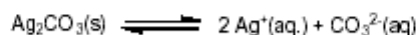
Grupo I

1. A afirmação correcta é a **B**. Os elementos Na e Mg pertencem ao 3º período da Tabela Periódica, tendo por isso o mesmo número de níveis ocupados. Como o número atómico do Mg é superior, tendo por isso uma maior carga nuclear, logo é este elemento que possui maior energia de ionização.
2. A afirmação correcta é a **E**. A ligação química na molécula de ozono pode ser descrita pelos seguintes híbridos de ressonância:



As duas ligações oxigénio-oxigénio têm assim a mesma multiplicidade, intermédia entre simples e dupla (correspondendo a uma ordem de ligação de 1.5), pelo que quer a energia de ligação, quer o comprimento de ligação, são iguais.

3. A resposta correcta é a **E**. De facto, à pressão de 1 atm e à temperatura de 25 °C, de acordo com a Fig. 1, a água encontra-se no estado líquido e todos os outros são gases, já que a sua temperatura de ebulição é inferior a 25 °C.
4. A resposta correcta é a **C**. O rendimento do processo corresponde à percentagem de amoníaco que se forma. Considerando uma qualquer curva isotérmica da Fig. 2, verifica-se que a percentagem de amoníaco que se forma aumenta à medida que a pressão aumenta.
5. A resposta correcta é a **B**. Atendendo à reacção de dissolução do carbonato de prata em água



vem que o produto de solubilidade é

$$K_s = [\text{Ag}^+(\text{aq})]_e^2 [\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]_e = (2S)^2 \times S = 4S^3$$

de onde se obtém que

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 1,28 \times 10^{-4}$$

6. A resposta correcta é a E. Num sistema fechado a conservação da energia implica que

$$Q = \Delta U - W$$

em que Q representa o calor trocado entre o sistema e o exterior, sendo uma quantidade positiva se o sistema recebe calor do exterior, e W representa o trabalho realizado durante a reacção, sendo uma quantidade positiva se o exterior realiza trabalho sobre o sistema, ou seja numa compressão. Nas condições referidas, temos que $Q > 0$, dado que a reacção é endotérmica, e $W > 0$ dado que há uma diminuição do volume do sistema. Assim, com base na igualdade acima,

$$\Delta U = Q + W,$$

logo,

$$\Delta U > 0.$$

Grupo II

- 1.1 A energia do primeiro estado excitado ($n = 2$) é $E_2 = -2,18 \times 10^{-18} / 4 = -0,55 \times 10^{-18}$ J/átomo. A energia do nível com $n = 4$ é $E_4 = -2,18 \times 10^{-18} / 16 = -0,14 \times 10^{-18}$ J/átomo. A variação de energia associada à transição (diferença entre as energias dos dois estados) é $\Delta E = E_4 - E_2 = 0,41 \times 10^{-18}$ J/átomo.

Tendo em conta que $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$ vem $\lambda = 486 \times 10^{-9} = 486$ nm.

- 1.2 A energia de ionização, E_i , é a diferença entre a energia do nível com $n = \infty$, E_∞ , e a energia do estado fundamental ($n = 1$), E_1 . De acordo com a equação dada, e sendo $E_\infty = 0$, temos $E_i = 2,18 \times 10^{-18}$ J/átomo $= 2,18 \times 10^{-18} \times 6,02 \times 10^{23}$ J/mol $= 1312$ kJ/mol. Como 5,0 g de hidrogénio atómico correspondem a 5 moles, a energia mínima necessária para ionizar 5,0 g de hidrogénio atómico será $5 \times 1312 = 6562$ kJ.

2.

- 2.1 A massa de 4,91 g de clorato de potássio corresponde a $4,91/122,6 = 0,040$ mol. Se a reacção for completa, e tendo em conta as relações estequiométricas definidas pela equação química, formar-se-ão 0,06 mol de oxigénio. Aplicando a equação dos gases perfeitos temos que

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0,06 \times 8,21 \times 10^{-2} \times 293,15}{1} = 1,44 \text{ dm}^3$$

- 2.2 Se o rendimento for 70%, dos 4,91 g (0,040 mol) de clorato de potássio reagirão 3,44 g (0,028 mol), pelo que ficarão por reagir 1,47 g (0,012 mol). Como por cada mol de clorato de potássio que reage se forma uma mol de cloreto de potássio, formar-se-ão 0,028 mol (3,44 g) de KCl. No final da reacção teremos então 1,47 g (0,012 mol) de KClO_3 e 3,44 g (0,028 mol) de KCl.

2.3

2.3.1 Números de oxidação dos elementos em KClO_3 : K (+1); Cl (+5); O (-2).

Números de oxidação dos elementos em KCl : K (+1); Cl (-1).

Números de oxidação dos elementos no oxigénio molecular: O (0).

2.3.2 O número de oxidação do cloro baixou de +5 para -1, e por isso o cloro reduziu-se. Por seu lado, e como consequência, o número de oxidação do oxigénio aumentou de -2 para 0.

2.4 A resposta correcta é a (A): prevê-se que a entropia aumente na reacção considerada. Isto porque se trata de uma reacção de decomposição térmica em que uma substância complexa se “parte” em substâncias mais simples, conduzindo a um aumento do número de moléculas ou partículas do sistema. Quando duas moléculas de clorato se decompõem produzem-se cinco moléculas, duas de cloreto e três de oxigénio, o que se traduz num aumento do grau de desordem do sistema. Para além disso, há formação de um produto gasoso a partir da decomposição do reagente sólido e, como se sabe, a entropia de um gás é superior à da quantidade equivalente de um sólido nas mesmas condições de pressão e temperatura.

3.

3.1 A percentagem em volume coincide com a percentagem molar, o que implica que a fracção molar do gás cloro no equilíbrio é $x(\text{Cl}_2) = 0,35$. Como os coeficientes estequiométricos da reacção são unitários, teremos que a fracção molar do gás tricloreto de fósforo terá que ser igual à do gás cloro, ou seja, $x(\text{PCl}_3) = 0,35$. Consequentemente, como a soma das fracções molares de todos os constituintes tem que dar 1, temos $x(\text{PCl}_5) = 0,30$.

3.2 Por definição de pressão parcial temos $p_i = x_i \times p_T$. Como a pressão total, p_T , no equilíbrio é $p_T = 3 \text{ atm}$ temos: $p(\text{PCl}_5) = 0,30 \times 3 = 0,90 \text{ atm}$; $p(\text{PCl}_3) = 0,35 \times 3 = 1,05 \text{ atm}$.

3.3

3.3.1 Nas condições referidas, o quociente reaccional em termos das pressões parciais (em atm) tem o valor

$$Q_p = \frac{1,20^2}{0,800} = 1,80,$$

pelo que Q_p irá decrescer para o valor $K_p = 1,23$, o que implica que o sistema evolverá no sentido do reagente PCl_5 .

3.3.2 Pelo princípio de Le Chatelier, uma reacção endotérmica no sentido directo (como é o caso da reacção em causa) evolverá no sentido directo, i.e. dos produtos, como resposta a um aumento de temperatura. Assim, a constante de equilíbrio dessa reacção aumenta com o aumento da temperatura, pelo que a resposta correcta é (A).

4.

4.1 Na solução ácida $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. Em 30 cm^3 o número de moles de H_3O^+ será $n = 3 \times 10^{-4} \text{ mol}$, pelo que o número de iões H_3O^+ em 30 cm^3 será $N = N_A \times 3 \times 10^{-4} = 1,81 \times 10^{20}$ iões H_3O^+ .

4.2 Na solução básica $[\text{OH}^-] = 0,015 \text{ mol dm}^{-3}$. Em 20 cm^3 desta solução, o número de moles de OH^- será $n = 3 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Em 10 cm^3 de solução ácida o número de moles de H_3O^+ será $1 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Quando se juntam 20 cm^3 de solução básica a 10 cm^3 de solução ácida ficam $2 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de iões OH^- por neutralizar em 30 cm^3 de solução. A concentração de iões OH^- será pois

$$[\text{OH}^-] = \frac{2 \times 10^{-4}}{30} \times 1000 = 6,7 \times 10^{-3} \text{ M},$$

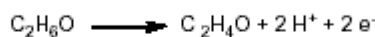
pelo que $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 2,17$.

4.3 Em 20 cm^3 de solução básica, o número de moles de OH^- é $n = 3 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

Em 30 cm^3 de solução ácida o número de moles de H_3O^+ é também $n = 3 \times 10^{-4} \text{ mol}$. O ponto de equivalência ocorre quando se misturam os 30 cm^3 de solução ácida com os 20 cm^3 de solução básica e, nessas condições, formam-se $3 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de H_2O . O número de moléculas de água formadas será pois $N = 3 \times 10^{-4} \times 6,02 \times 10^{23} = 1,8 \times 10^{20}$.

Grupo III

1. A semi-reação de oxidação do etanol a etanal, decorrendo em meio ácido, escreve-se



ou



2. (A) - Falsa. Sendo a dissolução dos ácidos em água um processo habitualmente exotérmico, deve adicionar-se o ácido à água para permitir uma libertação de calor mais controlada.

(B) - Falsa. A água de refrigeração deve entrar no condensador em 2 e sair em 1. Permite que a água que aqueceu, sendo menos densa do que a água fria de entrada, saia pela parte superior do condensador.

(C) - Verdadeira. Se a reação se efectuar a temperaturas superiores a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, a vaporização do etanol compete com a reação de oxidação, recolhendo-se etanol no balão arrefecido com gelo.

(D) - Verdadeira. O reagente de Tollens e o licor de Fehling são usados para distinguir os aldeídos dos isômeros funcionais porque, ambos os reagentes, sofrem uma reação de redução que acompanha a oxidação dos aldeídos a ácidos carboxílicos. Por exemplo o reagente de Tollens contém o íon diamino-prata, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ que, por redução, origina a formação de um espelho de prata (Ag^0).

(E) – Verdadeira. O licor de Fehling consiste numa solução alcalina de Cu^{2+} complexado com o íon tartarato. Por redução de Cu^{2+} a Cu^+ , que acompanha a oxidação do aldeído a ácido carboxílico, ocorre a formação de um precipitado vermelho de óxido de cobre (Cu_2O).

3. A oxidação de um álcool secundário conduz a uma cetona. Neste caso é a 2-propanona ou dimetilcetona, CH_3COCH_3 .
4. Esse isômero é o éter dimetilico, CH_3OCH_3 . O etanol e o éter dimetilico são isômeros funcionais.
 3×10^{-4} mol. O ponto de equivalência ocorre quando se misturam os 30 cm^3 de solução ácida com os 20 cm^3 de solução básica e, nessas condições, formam-se