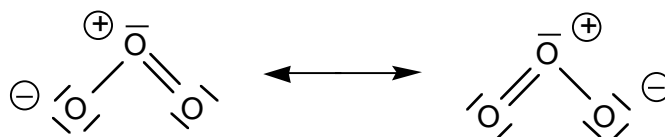


**Proposta de resolução do**  
**Exame Nacional de Química do Ensino Secundário**  
**12º Ano de Escolaridade**  
**Prova 142, 1ª fase, 21 de Junho de 2004**  
**Versão 1**

**Grupo I**

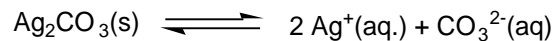
1. A afirmação correcta é a **B**. Os elementos Na e Mg pertencem ao 3º período da Tabela Periódica, tendo por isso o mesmo número de níveis ocupados. Como o número atómico do Mg é superior, tendo por isso uma maior carga nuclear, logo é este elemento que possui maior energia de ionização.
2. A afirmação 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

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

ou seja, a solubilidade expressa em  $\text{mg dm}^{-3}$  será

$$1,28 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \times 275,8 \text{ g mol}^{-1} = 35,3 \text{ mg}$$

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  $n = \infty$ ,  $E_\infty$ , 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 (2,09 g) de KCl. No final da reacção teremos então 1,47 g (0,012 mol) de  $\text{KClO}_3$  e 2,09 g (0,028 mol) de KCl.

### 2.3

2.3.1 Números de oxidação dos elementos em  $\text{KClO}_3$ : K (+1); Cl (+5); O (-2).

Números de oxidação dos elementos em  $\text{KCl}$ : 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 evoluirá no sentido do reagente  $\text{PCl}_5$ .

3.3.2 Pelo princípio de Le Chatelier, uma reacção endotérmica no sentido directo (como é o caso da reacção em causa) evoluirá 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  $30 \text{ cm}^3$  o número de moles de  $\text{H}_3\text{O}^+$  será  $n = 3 \times 10^{-4} \text{ mol}$ , pelo que o número de iões  $\text{H}_3\text{O}^+$  em  $30 \text{ cm}^3$  será  $N = N_A \times 3 \times 10^{-4} = 1,81 \times 10^{20}$  iões  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

4.2 Na solução básica  $[\text{OH}^-] = 0,015 \text{ mol dm}^{-3}$ . Em  $20 \text{ cm}^3$  desta solução, o número de moles de  $\text{OH}^-$  será  $n = 3 \times 10^{-4} \text{ mol}$ . Em  $10 \text{ cm}^3$  de solução ácida o número de moles de  $\text{H}_3\text{O}^+$  será  $1 \times 10^{-4} \text{ mol}$ . Quando se juntam  $20 \text{ cm}^3$  de solução básica a  $10 \text{ cm}^3$  de solução ácida ficam  $2 \times 10^{-4} \text{ mol}$  de iões  $\text{OH}^-$  por neutralizar em  $30 \text{ cm}^3$  de solução. A concentração de iões  $\text{OH}^-$  será pois

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

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

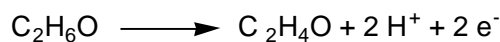
4.3 Em  $20 \text{ cm}^3$  de solução básica, o número de moles de  $\text{OH}^-$  é  $n = 3 \times 10^{-4} \text{ mol}$ .

Em  $30 \text{ cm}^3$  de solução ácida o número de moles de  $\text{H}_3\text{O}^+$  é também  $n = 3 \times 10^{-4} \text{ mol}$ . O ponto de equivalência ocorre quando se misturam os  $30 \text{ cm}^3$  de solução ácida com os  $20 \text{ cm}^3$  de solução básica e, nessas condições, formam-se

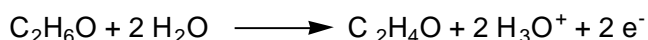
$3 \times 10^{-4}$  mol de  $\text{H}_2\text{O}$ . O número de moléculas de água formadas será pois  
 $N = 3 \times 10^{-4} \times 6,02 \times 10^{23} = 1,8 \times 10^{20}$ .

### Grupo III

1. A semi-reacção 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 reacção se efectuar a temperaturas superiores a  $60^\circ\text{C}$ , a vaporização do etanol compete com a reacção 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 isómeros funcionais porque, ambos os reagents, sofrem uma reacção de redução que acompanha a oxidação dos aldeídos a ácidos carboxílicos. Por exemplo o reagente de Tollens contém o ião diamino-prata,  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  que, por redução, origina a formação de um espelho de prata ( $\text{Ag}^0$ ).
- (E) - Verdadeira. O licor de Fehling consiste numa solução alcalina de  $\text{Cu}^{2+}$  complexado com o ião tartarato. Por redução de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$ , que acompanha a oxidação do aldeído a ácido carboxílico, ocorre a formação de um precipitado vermelho de óxido de cobre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ).

3. A oxidação de um álcool secundário conduz a uma cetona. Neste caso é a 2-propanona ou dimetilcetona,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ .
4. Esse isómero é o éter dimetílico,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ . O etanol e o éter dimetílico são isómeros funcionais.