

## Proposta de resolução do Exame Nacional de Química do 12º ano

Prova 142, 2ª fase, 15 de Julho de 2004

### Versão 1

#### Grupo I

1. Se X tem electrão de valência com  $n = 3$ , então os electrões de valência de T, R e Q têm  $n=2$ . Se R possui 6 electrões de valência, a respectiva distribuição electrónica será  $1s^2 2s^2 2p^4$  (oxigénio). A resposta verdadeira é D, pois os electrões de Q (flúor,  $1s^2 2s^2 2p^5$ ) encontram-se distribuídos por 5 orbitais ( $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ ).
2. Construindo as estruturas de Lewis (regra do octecto), conclui-se que o átomo central de cada uma das três espécies se liga a dois outros átomos e não apresenta à sua volta electrões não ligantes. Assim, a geometria que minimiza as repulsões será a que corresponde a um ângulo de  $180^\circ$  (linear). Por conseguinte, a resposta correcta é B.
3. A resposta correcta é D. Com efeito, entre moléculas de etanol existem interacções por ponte de hidrogénio, para além de interacções de van der Waals (London, Keesom e Debye). Pelo contrário, entre moléculas de etoxietano não existem interacções por ponte de hidrogénio, dado que os átomos H desta molécula estão ligados a átomos C (pequena diferença de electronegatividade), não sendo pois suficientemente deficientes em electrões para que as pontes de hidrogénio se possam formar.

4. Os isómeros possíveis são: 1-buteno; 2-buteno, 2-metilpropeno, metilciclopropano e ciclobutano. O único que não tem grupos metilo é o ciclobutano, sendo portanto Z. Como se trata de um hidrocarboneto saturado, Z não decora a água de bromo. Os compostos X e Y têm de ser insaturados (descoram a água de bromo) e X apresenta isomeria cis/trans. X só pode ser então o 2-buteno. A frase verdadeira é pois C.
5. Se a reacção se dá no sentido indicado, isso significa que  $S_2O_3^{2-}$  é redutor mais forte que I<sup>-</sup>. Caso contrário, a reacção dar-se-ia no sentido inverso. Por outras palavras, o potencial de redução do par I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> é inferior ao do par  $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ . A resposta correcta é pois A.
6. A resposta correcta é E. De facto, a reacção em causa é exotérmica ( $\Delta H < 0$ ), pelo que dá origem a libertação de energia. Para se realizar é necessário quebrar as ligações em O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> e formar ligações O—H. Se se liberta energia, é porque a energia associada à quebra das ligações nos reagentes é inferior à energia de formação das ligações O—H no produto da reacção.

Nota: As respostas correctas na Versão 2 seriam: 1- E, 2-D, 3-C, 4-A, 5-E, 6-B-

## Grupo II

1.1 – Como se pode ver na figura, a energia mínima para ionizar uma molécula de água é  $E_i = 12,67$  eV. A esta energia corresponde uma frequência de radiação  $\nu = E_i / h$ .

$$\nu = 12,67 \times 1,60 \times 10^{-19} / (6,63 \times 10^{-34}) = 3,06 \times 10^{15} \text{ Hz.}$$

1.2 A energia cinética do electrão ejetado será a diferença entre a energia da fotão incidente,  $hc/\lambda$ , e a energia com que o electrão se encontra ligado no 3º nível de energia da molécula de água,  $E_3 = 18,56$  eV, isto é,  $E_{cinética} = hc/\lambda - E_3$ .

$$\text{Então, } E_{cinética} = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3,00 \times 10^8}{60 \times 10^{-9}} - 18,56 \times 1,60 \times 10^{-19} = 3,5 \times 10^{-19} \text{ J}$$

1.3 Ocorrerá ionização se a energia cinética do electrão incidente for superior à energia de ionização para o electrão no segundo nível excitado do átomo de hidrogénio,  $E_i = -E_3$ .

A partir da expressão dada, calcula-se  $E_3 = -\frac{2,18 \times 10^{-18}}{3^2} = -2,42 \times 10^{-19} \text{ J}$

A energia de ionização  $E_i = 2,42 \times 10^{-19} \text{ J}$  é menor do que a energia cinética dos electrões do feixe,  $E_{\text{cin}} = 3,5 \times 10^{-19} \text{ J}$ , pelo que ocorrerá ionização.

2. O abaixamento crioscópico,  $\Delta T_c$ , é directamente proporcional à concentração molal,  $m$ , do soluto:

$$\Delta T_c = K_c m$$

Como a temperatura de congelação da água pura é  $0^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T_c = 0 - (-1,49) = 1,49^\circ\text{C}$ . Esta diferença exprime-se pelo mesmo número na escala absoluta de temperaturas,  $\Delta T_c = 1,49 \text{ K}$ . A concentração molal da solução é pois  $m = \Delta T_c / K_c = 1,49 / 1,86 = 0,801 \text{ mol kg}^{-1}$ .

Por sua vez a concentração molal é a razão entre a quantidade de soluto  $n_{\text{solute}}$ , e a massa de solvente,  $m_{\text{solvente}}$ . Como a massa de solvente é  $250 \text{ g}$  ( $m_{\text{solvente}} = \rho V$ ), temos que  $n_{\text{solute}} = 0,801 \times 0,250 = 0,200 \text{ mol}$ . Atendendo a que a massa de soluto são  $12 \text{ g}$ , temos que a massa molar vem  $M = m/n = 12 / 0,200 = 60,0 \text{ g mol}^{-1}$ .

2.2 Tomando como referência  $100 \text{ g}$  de composto, existem  $20,0/12,0 = 1,67 \text{ mol}$  de C,  $6,67/1,0 = 6,67 \text{ mol}$  de H,  $46,66/14,0 = 3,33 \text{ mol}$  de N e  $26,67/16,0 = 1,67 \text{ mol}$  de O.

Podemos pois escrever a fórmula empírica  $\text{C}_{1,67}\text{H}_{6,67}\text{N}_{3,33}\text{O}_{1,67}$ . Dividindo os índices pelo menor deles, obtém-se a fórmula  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , que pode confirmar-se corresponder à massa molar de  $60 \text{ g mol}^{-1}$ , pelo que se trata da fórmula molecular.

3.

3.1 No equilíbrio  $K_p = p^2(\text{Hg})_e \times p(\text{O}_2)_e$

Atendendo à estequiometria da reacção  $p(\text{Hg})_e = 2 p(\text{O}_2)_e$  pelo que  $K_p = 4 p^3 (\text{O}_2)_e$

$$\text{Assim, } p(\text{O}_2)_e = \sqrt[3]{\frac{K_p}{4}} = 0,16 \text{ atm}$$

3.2 No equilíbrio a 400°C, a pressão parcial de oxigénio é 0,16 atm, a de Hg é de 0,32 atm, pelo que a pressão total no reactor é 0,48 atm. Essa

pressão total corresponde a uma quantidade de gás,  $n = \frac{pV}{RT} = \frac{0,48 \times 10,0}{8,21 \times 10^{-2} \times 673} = 0,087 \text{ mol}$ . Devido à estequiometria da reacção, o número de moles de

HgO que originaram esta quantidade de gás é  $2/3 n$ , isto é, 0,058 mol. A massa de sólido a introduzir seria  $m = 0,058 \times 216,6 = 12,56 \text{ g}$ .

3.3

3.3.1 O rendimento aumenta pois sendo a reacção endotérmica, o equilíbrio desloca-se no sentido directo com o aumento da temperatura, pelo princípio de Le Châtelier.

3.3.2 A adição de reagente sólido não altera o rendimento do processo, pois se trata de uma reacção em meio heterogéneo e neste caso os constituintes sólidos ou líquidos que intervêm na reacção na forma de substância pura, não figuram na expressão da constante de equilíbrio.

4.

4.1. Tendo em conta que no equilíbrio  $[\text{OH}^-]_e = 2 \times [\text{Mg}^{2+}]_e$ , temos que  $K_s = 4 \times [\text{Mg}^{2+}]_e^3$ , pelo que a solubilidade,  $s$ , de hidróxido de magnésio em

água é dada por:  $s = \sqrt[3]{\frac{1,2 \times 10^{-11}}{4}} = 1,44 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ . Por outro lado, a concentração,  $c$ , de hidróxido de magnésio na solução é

$c = \frac{1,0 \times 10^{-4}}{2,5} = 4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ . Dado que  $c < s$ , verifica-se que a solução não está saturada.

4.2

4.2.1. O número de moles de cloreto de magnésio acrescentados é  $n(\text{MgCl}_2) = m / M = 4,0 / 95,3 = 4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}$ .

A quantidade de cations  $\text{Mg}^{2+}$  provenientes do cloreto é  $n_2(\text{Mg}^{2+}) = 4,2 \times 10^{-2} \text{ mol}$ .

A quantidade total de cations  $\text{Mg}^{2+}$  é  $n_t(\text{Mg}^{2+}) = n_1(\text{Mg}^{2+}) + n_2(\text{Mg}^{2+}) = 1,0 \times 10^{-4} + 4,2 \times 10^{-2} \cong 4,2 \times 10^{-2}$  mol

Note-se que a quantidade de precipitado que se pode formar está limitada pela quantidade de  $\text{OH}^-$  presente ( $2 \times 10^{-4}$  mol). A correspondente quantidade de  $\text{Mg}^{2+}$  é  $10^{-4}$  mol. Este valor é desprezável face à quantidade de cloreto de magnésio adicionada, pelo que se pode considerar que a precipitação não afecta a concentração de  $\text{Mg}^{2+}$  que permanece em solução. Nestas condições a concentração de cations  $\text{Mg}^{2+}$  no equilíbrio pode escrever-se

$$[\text{Mg}^{2+}]_e = 4,2 \times 10^{-2} / 2,5 = 1,7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Assim, recorrendo ao produto de solubilidade,  $K_s = [\text{OH}^-]_e^2 \times [\text{Mg}^{2+}]_e = 1,2 \times 10^{-11}$ , podemos determinar  $[\text{OH}^-]_e$ .

$$[\text{OH}^-]_e = \sqrt{\frac{1,2 \times 10^{-11}}{1,7 \times 10^{-2}}} = 2,7 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

4.2.2 “...diminuiu”. A concentração de iões  $\text{OH}^-$  diminuiu devido à precipitação de  $\text{Mg}(\text{OH})_2(s)$ . Uma vez que existe equilíbrio de auto-ionização da água, tal conduz a um aumento da concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , o que implica a diminuição do pH.

4.3

- 1) A reacção dos iões  $\text{OH}^-$  com  $\text{H}_3\text{O}^+$ , proveniente da dissociação do  $\text{HCl}$  em meio aquoso, conduz a uma diminuição de  $[\text{OH}^-]$ .
- 2) O equilíbrio de solubilidade foi perturbado. Para ser repostado, vai dissolver-se mais  $\text{Mg}(\text{OH})_2(s)$ , até se atingir novamente o produto de solubilidade.

### Grupo III

1. Opção C.
- 2.

2.1 A quantidade de ácido em 100g de solução é  $n = 67,0 / 63,0 = 1,06$  mol.

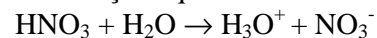
O volume de 100 g de solução é  $V = 0,100 / 1,40 = 71,4 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$

A concentração da solução é  $c = n/V = 1,06 / (71,4 \times 10^{-3}) = 15 \text{ mol dm}^{-3}$

2.2 O número de moles de soluto na solução a preparar é  $n = c V = 0,12 \times 0,250 = 3 \times 10^{-2}$  mol

O volume da solução concentrada que contém essa quantidade de soluto é  $V = n/c = 3 \times 10^{-2} / 15 = 2 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$  (isto é  $2 \text{ cm}^3$ )

3. Na solução aquosa de ácido nítrico temos o equilíbrio



Os pares ácido-base conjugados são então  $\text{HNO}_3 / \text{NO}_3^-$  e  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$

4

- (A) Afirmção verdadeira dado que a solução é ácida (cor amarela).
- (B) Afirmção falsa, porque a cor complementar do amarelo não é nem o verde nem o vermelho, mas sim o azul.

- (C) Afirmação falsa. Um sal resultante de um ácido forte e de uma base forte deverá ter em solução aquosa a 25°C o  $\text{pH}=7$ .
- (D) Afirmação verdadeira. O facto de a cor ser amarela indica que a solução é ácida. Nessas condições predomina a forma  $\text{HIn}$ .