

Proposta de Resolução da PROVA 142/ 1ª Fase , 2005/2006 – QUÍMICA
Efectuada em 23 de Junho de 2006.

Apresenta-se apenas a correcção da Versão 1 (e, na maior parte dos casos, apenas uma resolução em muitas possíveis):

I.1. (E) – A gama do visível situa-se entre ~350 e ~800 nm. Logo as riscas emitidas nesta gama são a Z e a W.

I.2. (D) – Como o mínimo da curva relativa ao ião F_2^- está acima do mínimo da curva relativa à molécula de F_2 , a energia de ligação, medida como o simétrico do valor correspondente ao mínimo da curva, é inferior no 1º caso.

I.3. (E) – Um dos produtos de oxidação de um álcool pode ser um ácido carboxílico. Ora Z é precisamente o ácido carboxílico com uma cadeia alifática igual à do composto X.

I.4. (B) – Numa mistura ideal, o volume ocupado por cada componente (volume parcial, V_i) admitindo que exerceria sobre as paredes do recipiente a mesma pressão que a mistura (P), nas mesmas condições de temperatura (T), segue a lei dos gases perfeitos:

$$PV_i = n_iRT$$

Logo, $V_{N_2}/V_{O_2} = n_{N_2}/n_{O_2} = 60/40 = 3/2$.

I.5. (C) – $E^0(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) - E^0(SO_4^{2-}/SO_3^{2-}) = 1,06 = (0,059/6) \log K_c$

$$K_c = 6,26 \times 10^{107} \gg 1$$

Logo é mais extensa no sentido directo do que no inverso (pode mesmo considerar-se completa).

I.6. (D) – A condição de espontaneidade de uma transformação (2º princípio da Termodinâmica) é a de que a entropia de um sistema isolado (Universo) aumente.

II.1.1. $E = hv = hc/\lambda = 6,63 \times 10^{-34} \times 3,00 \times 10^8 / (242 \times 10^{-9})$, visto que $1nm = 10^{-9} m = 8,22 \times 10^{-19} J/\text{fotão}$

II.1.2. $E_{\text{rad}} = hc/\lambda$. Logo a um comprimento de onda máximo corresponde uma energia mínima. Como no efeito fotoeléctrico temos $E_{\text{rad}} = E_i + E_c$, a energia mínima acontece quando $E_c=0$. Logo, os electrões ejectados do metal B são ejectados com $E_c=0$ e por isso toda a energia do fotão é usada para ionizar o átomo: $E_i(B) = 8,22 \times 10^{-19} J/\text{átomo}$. Já para o átomo A, a mesma radiação ejecta electrões com $E_c = 79,5 \times 10^3 / (6,022 \times 10^{23}) = 1,32 \times 10^{-19} J/\text{electrão}$. $E_i(A) = 8,22 \times 10^{-19} - 1,32 \times 10^{-19} = 6,90 \times 10^{-19} J/\text{átomo}$. Como $E_i(A) < E_i(B)$, os elementos pertencem à mesma família, e a energia de ionização diminui ao longo do período, o elemento A terá de estar num período abaixo (maior n) do do elemento B.

II.2.1. Massa molar total = 122g/mol

Massa molar de carbono: $7 \times 12,0 = 84,0 \text{ g/mol}$

Massa molar de oxigénio: $2 \times 16,0 = 32,0 \text{ g/mol}$

Massa molar de hidrogénio: $6 \times 1,0 = 6,0 \text{ g/mol}$

% C = $84,0/122 \times 100 = 69\%$

$$\% \text{ O} = 32,0/122 \times 100 = 26\%$$

$$\% \text{ H} = 6,0/122 \times 100 = 5\%$$

II.2.2. Uma vez que abaixo da temperatura de fusão, e à pressão normal, um composto é sólido, e a temperatura de fusão deste composto é superior à temperatura ambiente, o composto é sólido à temperatura de 25° C e à pressão normal.

II.2.3.1. A temperatura de solidificação (fusão) da solução é, em K:

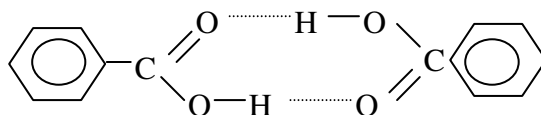
$$4,4 + 273,15 = 277,55 \text{ K}$$

A depressão crioscópica

$$\Delta T_c = 278,65 - 277,55 = 1,1 \text{ K}$$

$$\text{Como } \Delta T_c = K_c m \Rightarrow m = 1,1/5,12 = 0,215 \text{ mol/kg}$$

II.2.3.2. São as ligações de hidrogénio que permitem a formação de dímeros que podem ser representados esquematicamente da seguinte forma:



II.2.3.3. (A)- Uma solução de um soluto não volátil, a uma dada temperatura, tem sempre uma pressão de vapor inferior à do solvente puro.

II.3.1. Por cada mole de $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ que reage, formam-se 2 mol de NH_3 . Se se formaram $8,00 \times 10^{-4}$ mol de NH_3 , reagiram $4,00 \times 10^{-4}$ mol de $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ o que equivale a 0,0312 g de $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$.

No início, a massa de carbamato puro era de $0,0500 \times 0,92 = 0,0460$ g.

Logo, a massa de $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ puro que não se decompôs foi de:

$$0,0460 - 0,0312 = 0,0148 \text{ g}$$

$$\text{II.3.2. } K_p = p_{\text{NH}_3}^2 \times p_{\text{CO}_2} \quad ; \quad p_{\text{NH}_3} = 2 p_{\text{CO}_2} \quad ; \quad K_p = (2 p_{\text{CO}_2})^2 \times p_{\text{CO}_2} = 4 p_{\text{CO}_2}^3$$

$$p_{\text{CO}_2} = \sqrt[3]{K_p / 4} = \sqrt[3]{5,295} = 0,0390 \text{ atm}$$

$$\text{II.3.3.1. } Q_p = (2 \times 0,0390)^2 \times (0,200 - 2 \times 0,0390) = 7,42 \times 10^{-4}$$

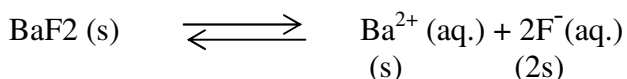
II.3.3.2. Relativamente ao estado de equilíbrio inicial,

(A) K_p mantém-se porque só depende da temperatura e não da composição do sistema

(B) A pressão parcial de CO_2 vai diminuir relativamente ao valor após introdução de excesso (como $Q_p > K_p$, para voltar ao equilíbrio o Q_p tem de diminuir e por isso ambas as pressões de II.3.3.1 têm de diminuir). Mas no novo equilíbrio ficará sempre superior ao valor que tinha no 1° equilíbrio porque a quantidade injectada é superior a metade da pressão de NH_3 e por isso nunca poderá consumir-se todo o excesso. Fazendo os cálculos obtém-se $p_{\text{CO}_2} = 0,1066 \text{ atm}$

(C) A pressão parcial de NH_3 terá de diminuir relativamente ao 1° equilíbrio como explicado em (B).

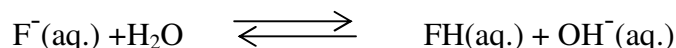
II.4.1. A solubilidade do sal corresponde à concentração de uma solução saturada desse sal. A solução aqui descrita está saturada (a solução está em equilíbrio com o sal sólido: já não consegue dissolver mais). Basta então determinar a concentração em sal desta solução:



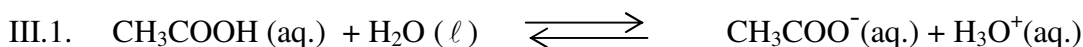
$$[\text{F}^-] = 2s; \quad \text{Logo } s = [\text{F}^-]/2 = 3,00 \times 10^{-3} / 0,2/2 = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{II.4.2. } K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{F}^-]^2 = s \times (2s)^2 = 4s^3 = 7,5 \times 10^{-3} \times (1,5 \times 10^{-2})^2 = 1,69 \times 10^{-6}$$

II.4.3. A hidrólise do F^- pode representar-se pela equação:



Ela mostra que essa hidrólise é fonte de iões OH^- levando a que $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$, ou seja, ao aparecimento do carácter básico da solução.



$$\text{III.2. } \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]; \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_e (\text{sol A}) = 1,26 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ e} \\ [\text{H}_3\text{O}^+]_e (\text{sol B}) = 3,98 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$K_a = ([\text{H}_3\text{O}^+]_e [\text{CH}_3\text{COO}^-]_e) / [\text{CH}_3\text{COOH}]_e$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_e = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_e \text{ e } [\text{CH}_3\text{COOH}]_e = c - [\text{H}_3\text{O}^+]_e$$

$$K_a (\text{sol A}) = 1,59 \times 10^{-5} \quad \text{e} \quad K_a (\text{sol B}) = 1,58 \times 10^{-5} \quad \text{donde } \langle K_a \rangle = 1,58 \times 10^{-5}$$

III.3 A constante de equilíbrio de uma reacção endotérmica aumenta com a temperatura. Logo o intervalo de temperaturas em que esta reacção é endotérmica vai de 5 a 20 °C.

III.4. (A) – Falsa. O $K_w (= [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+])$ diminui nesse intervalo de temperaturas, logo $[\text{H}_3\text{O}^+]$ também.

(B) – Verdadeira. $K_b = K_w / K_a$. Como a 45 °C o K_w é maior do que a 25 °C e o K_a é menor, o quociente é necessariamente maior

(C) – Verdadeira. O sal NaCH_3COO em solução dissocia-se nos iões Na^+ e CH_3COO^- . Este último, por hidrólise, leva à produção de iões OH^- aumentando a sua concentração na solução.

(D) – Verdadeira. O ácido clorídrico é um ácido forte e por isso, em água, vai dissociar-se completamente em Cl^- e H_3O^+ aumentando a concentração destes últimos. Como K_w é constante, a concentração de OH^- vai diminuir. Como $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$, o pOH aumenta.