

EXAME NACIONAL DO ENSINO SECUNDÁRIO
12.º Ano de Escolaridade (Decreto-Lei n.º 286/89, de 29 de Agosto)

Cursos Gerais

Programa novo implementado em 2005/2006

Duração da prova: 120 minutos
2006

1.ª FASE

PROVA ESCRITA DE QUÍMICA

VERSÃO 2

Na sua folha de respostas, indique claramente a versão da prova.

A ausência dessa indicação implica a anulação de todos os itens de escolha múltipla.

Identifique claramente os itens a que responde.

Utilize apenas caneta ou esferográfica de tinta azul ou preta (excepto nas respostas que impliquem a elaboração de construções, desenhos ou outras representações).

É interdito o uso de «esferográfica-lápis» e de corrector.

As cotações da prova encontram-se na página 16.

A prova inclui, na página 4, uma Tabela de Constantes, nas páginas 4 e 5, um Formulário e, na página 6, uma Tabela Periódica.

Pode utilizar máquina de calcular gráfica.

Nos itens de escolha múltipla

- SELECCIONE a alternativa CORRECTA.
- Indique, claramente, na sua folha de respostas, o NÚMERO do item e a LETRA da alternativa pela qual optou.
- É atribuída a cotação de zero pontos aos itens em que apresente:
 - mais do que uma opção (ainda que nelas esteja incluída a opção correcta);
 - o número e/ou a letra ilegíveis.
- Em caso de engano, este deve ser riscado e corrigido, à frente, de modo bem legível.

Nos itens em que seja solicitada a escrita de um texto, a classificação das respostas contempla aspectos relativos aos conteúdos, à organização lógico-temática e à terminologia científica.

Nos itens que envolvem a resolução de exercícios numéricos, deverá apresentar todas as etapas de resolução.

Os dados imprescindíveis à resolução de alguns itens específicos são indicados no final do seu enunciado, nos gráficos, nas figuras ou nas tabelas que lhes estão anexadas ou, ainda, na Tabela de Constantes e no Formulário.

CONSTANTES

Constante de Avogadro	$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Constante dos gases	$R = 0,082 \text{ atm dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Velocidade de propagação da luz no vácuo	$c = 3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

FORMULÁRIO

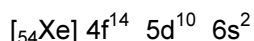
- **Quantidade de substância** $n = \frac{m}{M}$
 m – massa
 M – massa molar
- **Número de partículas** $N = n N_A$
 n – quantidade de substância
 N_A – constante de Avogadro
- **Massa volúmica**..... $\rho = \frac{m}{V}$
 m – massa
 V – volume
- **Concentração de solução** $c = \frac{n}{V}$
 n – quantidade de substância (soluto)
 V – volume de solução
- **Grau de ionização/dissociação** $\alpha = \frac{n}{n_0}$
 n – quantidade de substância ionizada/dissociada
 n_0 – quantidade de substância dissolvida
- **Frequência de uma radiação electromagnética**..... $\nu = \frac{c}{\lambda}$
 c – velocidade de propagação das ondas electromagnéticas no vácuo
 λ – comprimento de onda no vácuo
- **Energia de uma radiação electromagnética (por fóton)** $E = h \nu$
 h – constante de Planck
 ν – frequência

- **Equivalência massa-energia** $E = mc^2$
 E – energia
 m – massa
 c – velocidade de propagação da luz no vácuo
- **Momento dipolar (módulo)** $|\vec{\mu}| = |\delta| r$
 $|\delta|$ – módulo da carga parcial do dipolo
 r – distância entre as cargas eléctricas
- **Absorvência de solução** $A = \varepsilon \ell c$
 ε – absortividade
 ℓ – percurso óptico da radiação na amostra de solução
 c – concentração de solução
- **Energia transferida sob a forma de calor** $Q = mc \Delta T$
 c – capacidade térmica mássica
 m – massa
 ΔT – variação de temperatura
- **Entalpia** $H = U + PV$
 U – energia interna
 P – pressão
 V – volume
- **Equação de estado dos gases ideais** $PV = nRT$
 P – pressão
 V – volume
 n – quantidade de substância (gás)
 R – constante dos gases
 T – temperatura absoluta
- **Conversão da temperatura
(de grau Celsius para kelvin)** $T / K = \theta / ^\circ\text{C} + 273,15$
 T – temperatura absoluta
 θ – temperatura Celsius
- **Relação entre pH e a concentração
de H_3O^+** $\text{pH} = -\log \{[\text{H}_3\text{O}^+] / \text{mol dm}^{-3}\}$

GRUPO I

1. O mercúrio, embora extremamente tóxico, pelo facto de ser um metal líquido à temperatura ambiente (25 °C) e à pressão normal (1 atm), é usado no fabrico de termómetros e barómetros. É também usado, por exemplo, como catalisador de algumas reacções químicas.

A configuração electrónica do átomo de mercúrio, Hg, não excitado é:



Selecione, de entre as alternativas indicadas de (A) a (D), a **correcta**.

- (A) Uma das orbitais atómicas 5d do átomo de mercúrio não excitado está vazia.
 (B) A configuração electrónica do ião Hg^{2+} não excitado é $[_{54}\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^1$.
 (C) O mercúrio é um elemento pertencente ao bloco s da Tabela Periódica dos Elementos.
 (D) O átomo Hg não excitado tem trinta e dois electrões em orbitais de número quântico principal $n = 4$.
2. A figura 1 representa um ciclo termodinâmico relativo à formação do óxido de mercúrio (II), $\text{HgO}(\text{s})$.

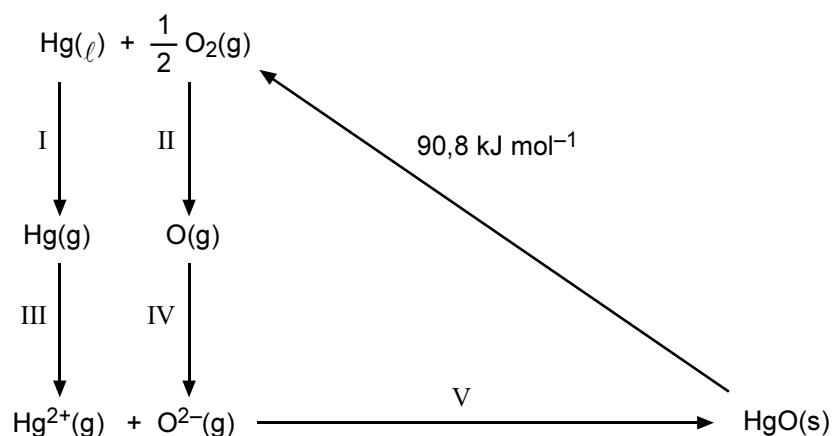


Fig. 1

Selecione, de entre as alternativas indicadas de (A) a (D), a **correcta**.

- (A) A energia envolvida na etapa V corresponde ao valor da entalpia padrão de formação, $\Delta_f H^0$, de $\text{HgO}(\text{s})$.
 (B) A soma algébrica das entalpias das transformações I, II, III, IV e V é igual a $-90,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.
 (C) A energia envolvida na etapa IV corresponde ao valor da afinidade electrónica do átomo de oxigénio.
 (D) Em qualquer das transformações representadas por I, II e III, ocorre libertação de energia.

V.S.F.F.

642.V2/7

3. Considere o óxido de mercúrio (II), HgO, e o sulfureto de mercúrio (II), HgS, principal constituinte do cinábrio, mineral de onde é extraído o mercúrio.

Supondo que os respectivos cristais são puramente iónicos, esclareça, através de um texto, a seguinte afirmação verdadeira: o óxido de mercúrio (II) tem um valor de energia de rede cristalina superior, em valor absoluto, à de sulfureto de mercúrio (II).

4. O ião $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ é um ião complexo de mercúrio.

4.1. Relativamente a este ião, seleccione, de entre as alternativas indicadas de (A) a (D), a **correcta**.

(A) A ligação entre o metal e o ligando é covalente dativa (ou coordenada).

(B) O ião molecular tiocianato, SCN^- , actua como um ligando polidentado.

(C) O número de coordenação do mercúrio é dois.

(D) A geometria do ião complexo é octaédrica.

4.2. Escreva a equação química que traduz o equilíbrio de formação do ião $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$, em meio aquoso, indicando os estados das espécies químicas que nela figuram.

4.3. Os sais de mercúrio são, regra geral, pouco solúveis em água.

A figura 2 representa um copo contendo uma solução aquosa saturada de sulfureto de mercúrio (II), em equilíbrio com HgS(s), a 25 °C.

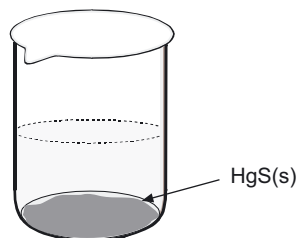


Fig. 2

Sem efectuar cálculos, apresente uma explicação para o facto de se verificar uma parcial solubilização do precipitado de HgS(s) quando à mesma solução se adiciona, sem alteração da temperatura, uma pequena quantidade de tiocianato de potássio, KSCN(s) (sal muito solúvel).

$$K_s (\text{HgS}, \text{ a } 25 \text{ }^\circ\text{C}) = 2 \times 10^{-52}$$

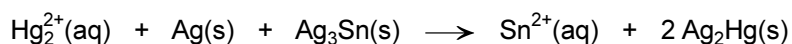
$$K_f ([\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}(\text{aq}), \text{ a } 25 \text{ }^\circ\text{C}) = 1,0 \times 10^{22}$$

5. O mercúrio, Hg, a prata, Ag, e o estanho, Sn, são metais que, quando misturados, dão origem a três fases sólidas, com composições definidas por Ag_2Hg , Ag_3Sn e Sn_8Hg , onde se considera que o mercúrio, a prata e o estanho apresentam estado de oxidação igual a zero.

Estas três fases são os constituintes fundamentais de uma amálgama usada, até há pouco tempo, em restauração dentária.

5.1. Esclareça, através de um texto, a seguinte afirmação verdadeira: a fase Sn_8Hg é, de entre as três fases sólidas da amálgama acima referida, a que mais extensivamente se corrói em meio aquoso.

5.2. Numa pilha cujos eléctrodos são $\text{Ag}_2\text{Hg}(\text{s})$ e $\text{Ag}_3\text{Sn}(\text{s})$, a reacção global é traduzida pela equação química:



Relativamente a esta reacção, seleccione, de entre as alternativas indicadas de (A) a (D), a **correcta**.

(A) Em condições padrão, a força electromotriz da pilha, ΔE^0 , tem o valor 0,80 V.

(B) A liga $\text{Ag}_3\text{Sn}(\text{s})$ actua como eléctrodo positivo nesta célula galvânica.

(C) A variação do número de oxidação do elemento mercúrio, Hg, é -2 .

(D) O ião Hg_2^{2+} actua como agente oxidante e a liga Ag_3Sn como agente redutor.

$$E^0 (\text{Hg}_2^{2+} / \text{Ag}_2\text{Hg}) = + 0,85 \text{ V}$$

$$E^0 (\text{Sn}^{2+} / \text{Ag}_3\text{Sn}) = - 0,05 \text{ V}$$

$$E^0 (\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}_8\text{Hg}) = - 0,13 \text{ V}$$

$$E^0 (\text{O}_2 / \text{OH}^-) = + 0,40 \text{ V}$$

GRUPO II

1. [...] Actualmente produzem-se por ano, em Portugal, cerca de 10 milhões de lâmpadas com mercúrio (ou lâmpadas fluorescentes) [...].

É comum ver-se este tipo de lâmpadas, constituídas por vidro, metais, vapor de mercúrio, poeira fosforosa rica em mercúrio e em outros metais, [...] serem misturadas nos caixotes do lixo ou mesmo nos ecopontos [...] e daí serem enviadas para aterro e incineração [...], que não são destinos adequados a dar a essas lâmpadas [...]

Quercus – Associação Nacional de Conservação da Natureza
Lisboa, 4 de Novembro de 2003 (adaptado)

No texto acima, é referido que aterros sanitários não são destinos adequados a dar às lâmpadas fluorescentes.

Apresente uma explicação que fundamente esta opinião.

2. O vidro tubular de uma lâmpada fluorescente é composto fundamentalmente por sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e óxidos de cálcio (CaO), de magnésio (MgO) e de sódio (Na_2O).

- 2.1. Relativamente aos compostos que integram a composição do vidro de uma lâmpada fluorescente, seleccione, de entre as alternativas indicadas de (A) a (D), a **correcta**.

(A) A alumina é responsável pela formação da rede (estrutura) do vidro.

(B) A alumina actua como fundente, facilitando a produção do vidro.

(C) O ião Na^+ é um dos responsáveis pela quebra de ligações Si–O, na estrutura da sílica.

(D) Quanto menor for a quantidade de CaO e de Na_2O , menor será a temperatura de fusão do vidro.

- 2.2. Considere que a fórmula geral do vidro usado no fabrico das lâmpadas fluorescentes é: $\text{SiO}_2(\text{Na}_2\text{O})_m(\text{CaO})_n$.

Admitindo que, na fórmula acima, $m = 0,08$ e $n = 0,06$, determine o valor mínimo da massa de sulfato de sódio, Na_2SO_4 , que é necessária para produzir 1,000 kg deste vidro.

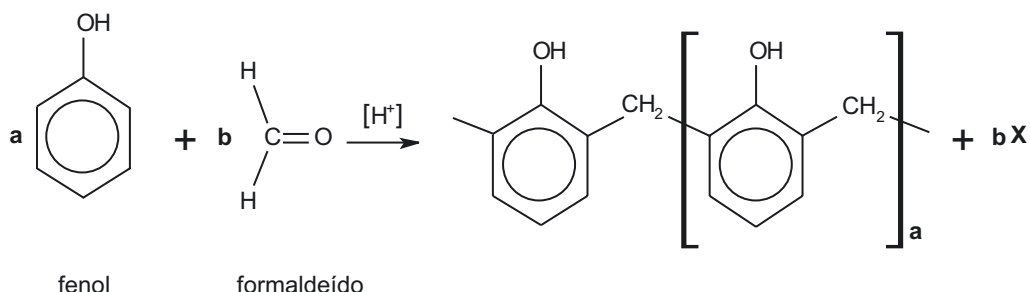
Apresente todas as etapas de resolução.

$$M(\text{SiO}_2(\text{Na}_2\text{O})_{0,08}(\text{CaO})_{0,06}) = 68,41 \text{ g mol}^{-1}$$



3. A *baquelite*, polímero usado como isolante eléctrico, faz parte da constituição de uma lâmpada fluorescente.

Polímeros lineares, conhecidos pela designação comum de *novolac*, são precursores da *baquelite*, e ambos podem ser produzidos através da reacção entre o fenol e o formaldeído (ou metanal), em meio ácido, traduzida pela equação química



em que **X** representa um produto da reacção que se liberta no processo de polimerização.

A formação de polímeros de cadeia linear (*novolac*) ou reticulada (*baquelite*) depende das quantidades de fenol (**a**) e de formaldeído (**b**) usadas.

A *baquelite*, sólido não degradável, é obtida quando se faz reagir o fenol com excesso de formaldeído.

3.1. Relativamente à equação química acima referida, seleccione, de entre as alternativas indicadas de **(A)** a **(D)**, a **correcta**.

- (A)** O produto da reacção representado por **X** corresponde à molécula de oxigénio, O_2 .
- (B)** A unidade estrutural da família dos *novolac* tem fórmula química condensada, C_8H_7O .
- (C)** A reacção entre o fenol e o formaldeído dá-se em posições meta (ou 1,3) do anel benzénico.
- (D)** Para qualquer *novolac* formado, a relação entre **(a)** e **(b)** é traduzida pela expressão $a > b$.

3.2. Relativamente à família de polímeros *novolac* e à *baquelite*, seleccione, de entre as alternativas indicadas de **(A)** a **(D)**, a **correcta**.

- (A)** A *baquelite* foi o primeiro polímero sintético a ser produzido à escala industrial.
- (B)** A *baquelite* pode ser considerada como um material de base sustentável.
- (C)** Por aumento de temperatura a *baquelite* deforma-se mais do que um *novolac*.
- (D)** A *baquelite* é um homopolímero termofixo (ou termoendurecível).

3.3. Determine o grau de polimerização, **a**, de um *novolac* que apresenta uma massa molar média de 1080 g mol^{-1} .

Apresente todas as etapas de resolução.

GRUPO III

1. Os álcoois são combustíveis alternativos aos derivados do petróleo e de menores consequências ambientais.

Com o objectivo de comparar as entalpias de combustão de alguns álcoois, um grupo de alunos usou **metanol**, **etanol**, **propan-1-ol** (ou **1-propanol**), **propan-2-ol** (ou **2-propanol**) e **butan-1-ol** (ou **1-butanol**) como combustíveis. Para o efeito, efectuaram, em *hotte*, a montagem laboratorial esquematizada na figura 3 (vista em corte), a qual se repetiu nas cinco situações experimentais. Foram utilizadas iguais massas de água submetidas a iguais variações de temperatura.

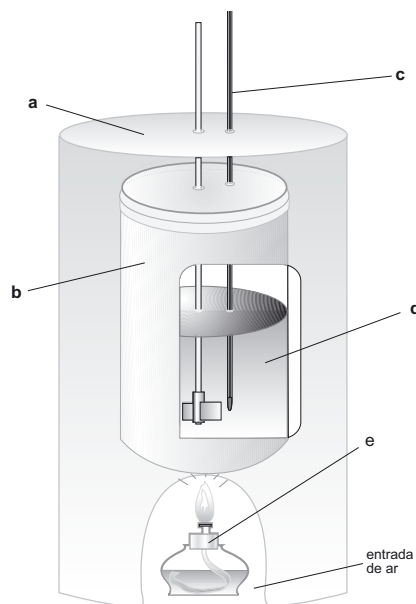


Fig. 3

Com os dados recolhidos, foram construídos dois gráficos e obtidas as respectivas rectas de ajuste:

- Gráfico 1: massa de combustível líquido consumida, em função do número de átomos de carbono por molécula;
- Gráfico 2: entalpia de combustão, em valor absoluto, em função da massa de álcool consumida.

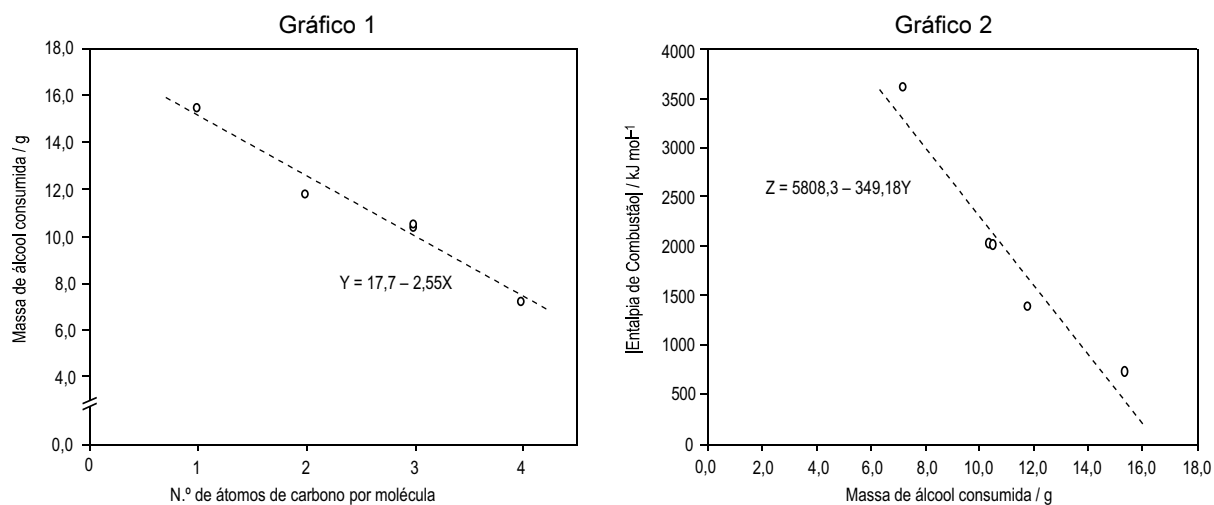


Fig. 4

- 1.1. Estabeleça a correspondência correcta entre cada uma das letras minúsculas da coluna I, assinaladas na figura 3, e a respectiva letra maiúscula da coluna II (referente ao material e substâncias usadas).

Coluna I	Coluna II
a	(A) Termómetro
b	(B) Calorímetro
c	(C) Água
d	(D) Lamparina
e	(E) Agitador
	(F) Álcool
	(G) Material isolador
	(H) Bico de Bunsen

- 1.2. Antes de iniciarem a experiência, os alunos verificaram os rótulos das embalagens dos álcoois usados e encontraram símbolos como os representados por X e Y, na figura 5.

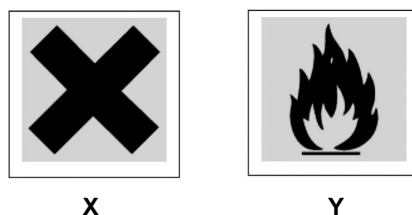


Fig. 5

Para além do uso de bata e de óculos de protecção, indique dois cuidados de segurança a ter, um para o símbolo X e outro para o símbolo Y.

- 1.3. Selecciona, de entre as alternativas indicadas de (A) a (D), a que completa correctamente a frase seguinte.

A partir dos resultados evidenciados nos gráficos 1 e 2 da figura 4, pode concluir-se que...

- (A) ... a intersecção da recta no eixo das ordenadas, no gráfico 2, corresponde ao valor da entalpia de combustão do hidrogénio, H_2 .
- (B) ... quanto maior a massa molecular do álcool, menor é a quantidade deste que é necessária usar para aquecer um dado volume de água.
- (C) ... a entalpia de combustão, em valor absoluto, prevista para o butan-2-ol é, aproximadamente, $2,0 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- (D) ... em valor absoluto, a entalpia de combustão de um álcool diminui quando o número de átomos de carbono por molécula aumenta.

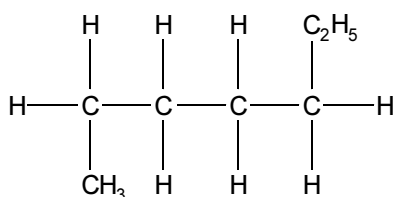
- 1.4. Verifique, a partir das equações das rectas de ajuste associadas a cada um dos gráficos, que a entalpia de combustão, em valor absoluto, assim prevista para o 1-pentanol (ou pentan-1-ol) é, aproximadamente, 4080 kJ mol^{-1} . Apresente todas as etapas de resolução.

V.S.F.F.

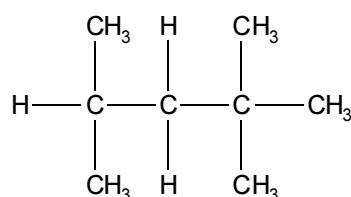
- 1.5. Indique duas razões que possam estar na origem do desvio do valor referido em 1.4. relativamente ao valor tabelado para $\Delta_c H^0$ ($C_5H_{11}OH$ (ℓ)). Considere que não existem quaisquer erros de cálculo associados aos dados que serviram de base à construção dos gráficos 1 e 2 (figura 4).

$$|\Delta_c H^0 (C_5H_{11}OH (\ell))| = 3319 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2. Represente a fórmula estrutural de um isómero de grupo funcional do butan-1-ol (ou 1-butanol). Não omita a escrita de qualquer símbolo químico dos átomos da molécula, nem dos respectivos pares electrónicos de valência.
3. O etanol, CH_3CH_2OH , de entre outros compostos oxigenados, é um aditivo da gasolina convencional. Indique uma razão que justifique a adição de compostos oxigenados a este combustível.
4. Os compostos abaixo representados por **X** e **Y** são hidrocarbonetos que se podem encontrar na composição de uma gasolina e são usados como referência, numa escala arbitrária, para definir o índice de octanas deste combustível.



Composto **X**



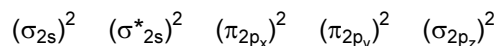
Composto **Y**

Relativamente a estes compostos, seleccione, de entre as alternativas indicadas de **(A)** a **(D)**, a **correcta**.

- (A)** As moléculas dos compostos **X** e **Y** podem estabelecer ligações de hidrogénio com as moléculas de etanol, CH_3CH_2OH .
- (B)** Para cada um dos compostos **X** e **Y**, existe pelo menos um isómero constitucional de cadeia fechada (cíclico).
- (C)** Os nomes dos compostos **X** e **Y**, de acordo com as regras da IUPAC, são respectivamente 1-etil-4-metilbutano e 2,2,4,4-tetrametilbutano.
- (D)** Uma gasolina com um índice de 95 octanas tem um poder detonante equivalente ao de uma mistura combustível com 5% do composto **X** e 95% do composto **Y**.

5. A molécula do monóxido de carbono, CO, poluente atmosférico resultante da combustão ineficiente da gasolina, é isoelectrónica da molécula de azoto, N₂.

5.1. Tendo por base a configuração electrónica de valência da molécula N₂, de acordo com a teoria dos orbitais moleculares:



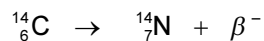
e sabendo que a configuração electrónica de valência da molécula CO é similar, seleccione, de entre as alternativas indicadas de (A) a (D), a **correcta**.

- (A) O comprimento de ligação carbono-oxigénio diminui quando CO origina CO⁺, por ionização.
- (B) Ambas as moléculas CO e N₂ possuem oito electrões efectivamente ligantes.
- (C) A energia de ligação azoto-azoto diminui quando N₂ origina N₂⁺, por ionização.
- (D) A ordem de ligação azoto-azoto, em N₂, é superior à ordem de ligação carbono-oxigénio em CO.

5.2. Apresente uma justificação para o facto de o momento dipolar, $\vec{\mu}$, da molécula CO ser superior ao da molécula N₂.

6. A energia libertada em reacções nucleares é muito superior à libertada na queima de combustíveis fósseis.

Determine a quantidade, n , de metano CH₄(g) que deverá ser queimada, para produzir a mesma energia que a libertada na reacção de decaimento nuclear de 1,0 mol de ¹⁴C, traduzida pela equação



onde se verifica um decréscimo de massa, Δm , de $1,68 \times 10^{-7}$ kg por mol de ¹⁴C. Apresente todas as etapas de resolução.

$$\Delta_c H^0 (\text{CH}_4) = - 726 \text{ kJ mol}^{-1}$$

FIM

V.S.F.F.

642.V2/15

COTAÇÕES

	GRUPO I	70 pontos
1.	8 pontos
2.	8 pontos
3.	10 pontos
4.		
4.1.	8 pontos
4.2.	6 pontos
4.3.	12 pontos
5.		
5.1.	10 pontos
5.2.	8 pontos
	GRUPO II	54 pontos
1.	8 pontos
2.		
2.1.	8 pontos
2.2.	12 pontos
3.		
3.1.	8 pontos
3.2.	8 pontos
3.3.	10 pontos
	GRUPO III	76 pontos
1.		
1.1.	6 pontos
1.2.	4 pontos
1.3.	8 pontos
1.4.	10 pontos
1.5.	4 pontos
2.	6 pontos
3.	6 pontos
4.	8 pontos
5.		
5.1.	8 pontos
5.2.	6 pontos
6.	10 pontos
	TOTAL	200 pontos