

EXAME NACIONAL DO ENSINO SECUNDÁRIO
12.º Ano de Escolaridade (Decreto-Lei n.º 286/89, de 29 de Agosto)
Cursos Gerais – Agrupamentos 1 e 2

Duração da prova: 120 minutos
2006

1.ª FASE

PROVA ESCRITA DE QUÍMICA

VERSÃO 1

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

**A ausência desta indicação implicará a
anulação de todo o GRUPO I.**

A prova é constituída por três Grupos, I, II e III.

- O Grupo I inclui seis (6) itens de resposta fechada.
- O Grupo II inclui quatro (4) questões de resposta aberta, envolvendo cálculos e/ou pedidos de justificação.
- O Grupo III inclui três (3) questões relativas a uma actividade experimental.

Nas respostas às questões da prova, serão aplicáveis as seguintes penalizações gerais:

- Será atribuída cotação nula (0 pontos) a qualquer resposta que:
 - se apresente ilegível e não referenciada de forma a permitir a sua identificação inequívoca;
 - registre mais opções (escolha múltipla, associação e valor lógico) do que as que são solicitadas;
 - se limite a apresentar o resultado final, mesmo que correcto, sem explicitar cálculos e/ou raciocínios, nos grupos da prova em que tal for solicitado.
- Ocorrerá a penalização de um (1) ponto:
 - nos itens em que ocorram erros consequentes de operações matemáticas;
 - nos itens em que esteja omissa ou incorrecta a unidade associada ao resultado final.

FORMULÁRIO

- **Massa molar (M)** $M = \frac{m}{n}$
 m – massa
 n – quantidade de matéria
- **Número de partículas (N)** $N = n \times N_A$
 n – quantidade de matéria
 N_A – constante de Avogadro
- **Massa volúmica (ρ)** $\rho = \frac{m}{V}$
 m – massa
 V – volume
- **Concentração de solução (c)** $c = \frac{n}{V}$
 n – quantidade de matéria (soluto)
 V – volume de solução
- **Frequência de uma radiação
electromagnética (ν)** $\nu = \frac{c}{\lambda}$
 c – velocidade de propagação no vazio
 λ – comprimento de onda
- **Temperatura absoluta
(ou termodinâmica) (T)** $T / K = \theta / ^\circ\text{C} + 273,15$
 θ – temperatura Celsius

I

- Escreva na sua folha de prova a letra correspondente à alternativa que seleccionar como correcta para cada item.
- Não apresente cálculos e/ou justificações.

1. Na figura 1 estão representadas, em esquema, algumas riscas do espectro de emissão do átomo de hidrogénio e os valores dos respectivos comprimentos de onda, λ , expressos em nm.

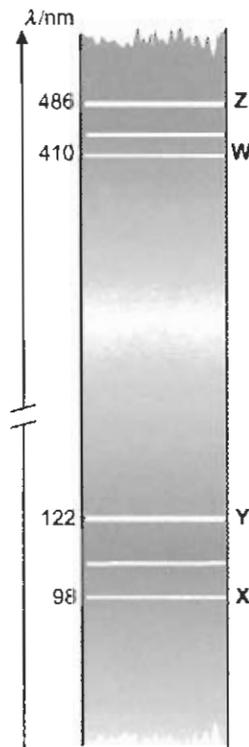


Fig. 1

Selecione a afirmação correcta.

- (A) Cada risca do espectro é um nível de energia permitido para o átomo de hidrogénio.
- (B) A frequência associada à risca **X** é inferior à frequência associada à risca **W**.
- (C) A energia necessária para ionizar o átomo de hidrogénio, no estado de energia mínima, é a energia associada à risca **Z**.
- (D) A cada uma das radiações responsáveis pelas riscas corresponde um valor negativo de energia.
- (E) As riscas **W** e **Z** são riscas da série de Balmer (espectro de emissão no visível).

2. No gráfico da figura 2, a curva a cheio traduz a variação de energia potencial, E_p , em electrão volt (eV), do sistema constituído por dois átomos de flúor, F, a uma distância internuclear, r , quando esses átomos se aproximam para formar a molécula F_2 .
Na mesma figura, a curva a tracejado refere-se ao anião molecular F_2^- .

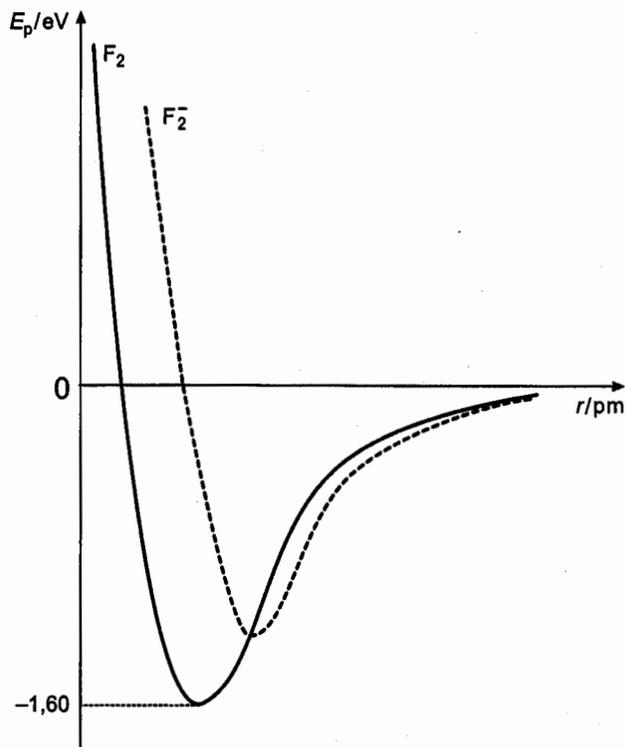


Fig. 2

Com base no gráfico, seleccione a afirmação correcta.

- (A) A formação de uma molécula F_2 , a partir de dois átomos de flúor, requer a absorção de $1,60$ eV.
- (B) O valor do comprimento de ligação flúor-flúor diminui quando F_2 origina o ião F_2^- .
- (C) O ião F_2^- é mais estável que a molécula F_2 .
- (D) A energia de ligação flúor-flúor diminui quando a molécula F_2 origina o ião F_2^- .
- (E) O electrão que F_2^- possui a mais, em relação a F_2 , tem efeito ligante.

${}_9F$

3. Considere os compostos orgânicos representados pelas letras **X**, **Y**, **W** e **Z**:

X – butan-1-ol (ou 1-butanol)

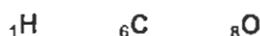
Y – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

W – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$

Z – Ácido butanóico

Relativamente a estes compostos orgânicos, seleccione a afirmação correcta.

- (A) Os compostos **Y** e **W** são isómeros funcionais.
- (B) O composto **W** reage com o composto **Z**, originando um éster.
- (C) À pressão atmosférica normal, o ponto de ebulição do composto **X** é inferior ao do composto **Y**.
- (D) O composto **Y** é uma cetona de cadeia não ramificada.
- (E) Por oxidação em meio ácido, o composto **X** pode originar o composto **Z**.



4. Um recipiente cilíndrico, munido de um êmbolo (Fig. 3), contém uma mistura gasosa de $\text{N}_2(\text{g})$ e $\text{O}_2(\text{g})$, cujas percentagens em volume são, respectivamente, 60% e 40%. A mistura gasosa, considerada ideal, está à pressão de 1,0 atm e à temperatura de 20 °C.

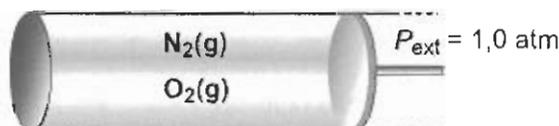


Fig. 3

Seleccione a afirmação correcta.

- (A) Quando a mistura gasosa é comprimida, a respectiva massa volúmica, ρ , diminui.
- (B) A razão entre as quantidades, n , de $\text{N}_2(\text{g})$ e de $\text{O}_2(\text{g})$ presentes na mistura gasosa é $\frac{3}{2}$.
- (C) Quando a temperatura diminui, sem alteração do volume, a pressão total da mistura gasosa aumenta.
- (D) As fracções molares de $\text{N}_2(\text{g})$ e de $\text{O}_2(\text{g})$ dependem da temperatura a que se encontra a mistura gasosa.
- (E) A razão entre as massas de $\text{N}_2(\text{g})$ e de $\text{O}_2(\text{g})$ presentes na mistura gasosa é $\frac{3}{2}$.

$A_r(\text{N}) = 14,0$

$A_r(\text{O}) = 16,0$

5. Considere o equilíbrio de oxidação-redução, a 25 °C, em meio ácido, traduzido pela equação química:



Relativamente a esta reacção, seleccione a afirmação correcta.

- (A) O valor da constante de equilíbrio, K_c , da reacção directa é inferior a 1.
- (B) O poder oxidante de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ é inferior ao poder oxidante de SO_4^{2-} .
- (C) A reacção é mais extensa no sentido directo do que no sentido inverso.
- (D) Na transformação de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a Cr^{3+} , o número de oxidação do crómio, Cr, aumenta.
- (E) O poder redutor de Cr^{3+} é superior ao poder redutor de SO_3^{2-} .

$$E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = + 1,232 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}) = + 0,172 \text{ V}$$

6. Em relação às variações de entropia de um sistema físico-químico e do meio exterior (Fig. 4), seleccione a afirmação correcta.



Fig. 4

- (A) Para uma reacção exotérmica, em sistema fechado, a variação de entropia do meio exterior é negativa.
- (B) Para uma reacção exotérmica, em sistema isolado, a variação de entropia do meio exterior é positiva.
- (C) Para uma reacção endotérmica, em sistema fechado, a variação de entropia do meio exterior é nula.
- (D) Para qualquer reacção química, em sistema fechado, a entropia do universo (*sistema + meio exterior*) aumenta.
- (E) Para uma reacção endotérmica, em sistema isolado, a variação de entropia do sistema é negativa.

II

Apresente todos os cálculos que efectuar.

1. Dois elementos metálicos, **A** e **B**, pertencem ao primeiro grupo e a períodos consecutivos da Tabela Periódica.

O valor do comprimento de onda máximo da radiação capaz de provocar efeito fotoelétrico nos átomos **B(g)** do metal **B** é 242 nm. Verifica-se que, quando a mesma radiação incide em átomos **A(g)** do metal **A**, são ejetados electrões com uma energia cinética de 79,5 kJ mol⁻¹.

- 1.1. Verifique que o valor da energia da radiação acima referida é $8,22 \times 10^{-19}$ J/fotão.
- 1.2. Justifique, através de cálculos, que o átomo do metal **A** pertence a um período ao qual corresponde um número quântico principal de valência, n , superior ao do átomo do metal **B**.
- 1.3. Dos átomos dos metais **A** e **B**, qual apresenta maior raio atómico?

$$\begin{aligned}
 h(\text{constante de Planck}) &= 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s} \\
 c(\text{velocidade de propagação da luz no vazio}) &= 3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} \\
 N_A(\text{constante de Avogadro}) &= 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

2. Na figura 5, está representada a fórmula estrutural do ácido benzóico e, na tabela 1, estão registados o valor da respectiva massa molar e os valores de duas constantes físico-químicas deste composto, à pressão normal.

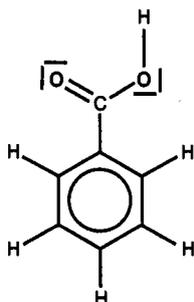


Fig. 5

Tabela 1

| Massa molar (M) | Temperatura de fusão (θ_f) | Temperatura de ebulição (θ_e) |
|-------------------------|--|---|
| 122 g mol ⁻¹ | 122 °C | 250 °C |

- 2.1. Determine, para o ácido benzóico, a composição centesimal elemental em carbono (C), hidrogénio (H) e oxigénio (O).
- 2.2. Qual é o estado físico deste composto orgânico à temperatura de 25 °C e à pressão normal?
- 2.3. Prepara-se uma solução, dissolvendo uma pequena amostra de ácido benzóico em benzeno, $C_6H_6(l)$. O ácido benzóico é um soluto não ionizado na solução em benzeno e de volatilidade desprezável.
À pressão atmosférica normal, a solução solidifica a 4,4 °C.

2.3.1. Verifique que a molalidade, m , da solução obtida é $0,215 \text{ mol kg}^{-1}$.

2.3.2. O valor obtido para a massa molar, M , do ácido benzóico é, aproximadamente, o dobro do valor esperado, devido à existência, na solução, de unidades estruturais constituídas por duas moléculas (dímero) de ácido benzóico.

Identifique o tipo de forças intermoleculares, entre as duas moléculas de ácido benzóico, responsável pela formação do dímero.

2.3.3. Seleccione a alternativa que completa correctamente a frase seguinte:

«À temperatura de 20 °C, a pressão de vapor, P_V , da solução de ácido benzóico em benzeno é...

- (A) ... inferior a 10 kPa.»
(B) ... superior a 10 kPa.»
(C) ... igual a 10 kPa.»

$$P_V(\text{pressão de vapor do benzeno})_{a 20 \text{ }^\circ\text{C}} = 10 \text{ kPa}$$

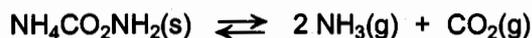
$$T_c(\text{temperatura de solidificação do benzeno}) = 278,65 \text{ K}$$

$$K_c(\text{constante crioscópica molal do benzeno}) = 5,12 \text{ K mol}^{-1} \text{ kg}$$

$$A_r(\text{H}) = 1,0 \quad A_r(\text{C}) = 12,0 \quad A_r(\text{O}) = 16,0$$

3. Num frasco de capacidade fixa, onde se fez previamente o vácuo, é colocada uma amostra de 0,0500 g de carbamato de amónio, $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2(\text{s})$, impuro, com 8% de impurezas não voláteis e inertes.

A 25 °C, ocorre a decomposição parcial do reagente sólido em amoníaco, $\text{NH}_3(\text{g})$, e em dióxido de carbono, $\text{CO}_2(\text{g})$, segundo a equação:



Na mistura reaccional, em equilíbrio a 25 °C, estão presentes $8,00 \times 10^{-4}$ mol de $\text{NH}_3(\text{g})$.

A constante de equilíbrio, K_p , é $2,37 \times 10^{-4}$ (pressões em atm) à temperatura referida.

- 3.1. Determine a massa de carbamato de amónio puro, $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2(\text{s})$, que não se decompôs.
- 3.2. Verifique que a pressão parcial do dióxido de carbono, $p(\text{CO}_2)$, em equilíbrio, à temperatura de 25 °C, é 0,0390 atm.
- 3.3. Num dado instante, à mesma temperatura de 25 °C, injectou-se dióxido de carbono para o interior do frasco que continha a mistura reaccional em equilíbrio, de forma que a pressão total, p_t , no interior do frasco passou, momentaneamente, para 0,200 atm.
- 3.3.1. Verifique que o valor do quociente da reacção em termos de pressões, Q_p , imediatamente após a admissão de dióxido de carbono, é $7,42 \times 10^{-4}$ (pressões em atm).
- 3.3.2. Indique se o valor de cada uma das grandezas abaixo referidas **aumentou**, **diminuiu** ou **se manteve**, quando o sistema reaccional transitou do estado de equilíbrio inicial para o novo estado de equilíbrio, entretanto atingido, sem variação da temperatura.
- (A) Constante de equilíbrio, K_p .
- (B) Pressão parcial do dióxido de carbono, $p(\text{CO}_2)$.
- (C) Pressão parcial do amoníaco, $p(\text{NH}_3)$.

$$M(\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2) = 78,0 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\sqrt[3]{5,925 \times 10^{-5}} = 0,0390$$

4. O copo representado na figura 6 contém 200 cm^3 de uma solução aquosa de fluoreto de bário, BaF_2 , em equilíbrio com uma pequena massa deste sal em fase sólida, à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A quantidade, n , de iões fluoreto, F^- , presentes em fase aquosa naquele volume de solução saturada é $3,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

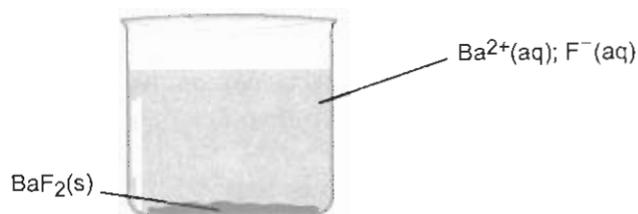


Fig. 6

- 4.1. Verifique que a solubilidade, s , em mol dm^{-3} , do fluoreto de bário em água desionizada a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, é $7,50 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.
- 4.2. Calcule o valor do produto de solubilidade, K_s , do fluoreto de bário, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 4.3. Sem apresentar cálculos e sabendo que o ião $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$ não se hidrolisa, justifique a seguinte afirmação verdadeira:
«A solução aquosa de BaF_2 apresenta, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, um carácter ligeiramente básico.»

$$K_w(\text{H}_2\text{O})_{a 25 \text{ }^\circ\text{C}} = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$K_a(\text{HF})_{a 25 \text{ }^\circ\text{C}} = 6,3 \times 10^{-4}$$

III

Apresente todos os cálculos que efectuar.

Numa actividade laboratorial, um grupo de alunos pretende determinar experimentalmente o valor da constante de ionização, K_a , do ácido etanóico ou ácido acético, $C_2H_4O_2$, a partir de medições de pH de soluções aquosas desse ácido, dispondo para o efeito de uma solução comercial de ácido acético glacial.

A partir da solução comercial e por diluição em balões de 100 mL, prepararam duas soluções de concentrações diferentes, que rotularam de **A** e **B** (Fig. 7).



Fig. 7

Com recurso a titulações, determinaram as concentrações das duas soluções aquosas de ácido etanóico.

Com um aparelho medidor de pH (Fig. 8), obtiveram os valores de pH das duas soluções preparadas, à temperatura de 23 °C, valores que constam da tabela 2.

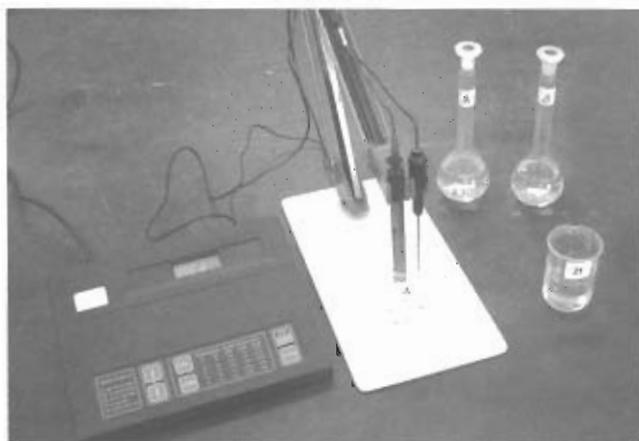


Fig. 8

Tabela 2

| Solução | Concentração $c/\text{mol dm}^{-3}$ | Temperatura $\theta/^\circ\text{C}$ | Valor de pH |
|----------|--|--|----------------|
| A | 0,101 | 23 | 2,9 |
| B | 0,0104 | 23 | 3,4 |

1. Traduza, por uma equação química, a ionização do ácido etanóico em solução aquosa, indicando os estados das espécies químicas que nela figuram.

2. Atendendo aos valores experimentais registados na tabela 2, determine um valor médio da constante de ionização, K_a , do ácido etanóico, à temperatura a que foi realizada a experiência. Não considere a contribuição em iões hidrónio provenientes da ionização do solvente.
3. Na tabela 3, estão registados valores de K_a , para o ácido etanóico, em solução aquosa, para o intervalo de temperaturas entre 5 °C e 45 °C.

Tabela 3

| Temperatura $\theta/^\circ\text{C}$ | K_a |
|-------------------------------------|------------------------|
| 5 | $1,698 \times 10^{-5}$ |
| 10 | $1,729 \times 10^{-5}$ |
| 15 | $1,746 \times 10^{-5}$ |
| 20 | $1,754 \times 10^{-5}$ |
| 25 | $1,754 \times 10^{-5}$ |
| 30 | $1,750 \times 10^{-5}$ |
| 35 | $1,730 \times 10^{-5}$ |
| 40 | $1,702 \times 10^{-5}$ |
| 45 | $1,671 \times 10^{-5}$ |

- 3.1. Indique um intervalo de temperaturas em que a ionização do ácido etanóico, em solução aquosa, é um processo endotérmico.
- 3.2. Classifique como **Verdadeira** ou **Falsa** cada uma das afirmações.
- (A) Com o aumento da temperatura de uma solução aquosa de ácido etanóico de 25 °C para 45 °C, ocorre um aumento na concentração em iões hidrónio, H_3O^+ .
- (B) A constante de basicidade, K_b , da base conjugada do ácido etanóico, a 45 °C, tem um valor superior ao que apresenta a 25 °C.
- (C) A adição de uma pequena quantidade de $\text{NaCH}_3\text{COO}(\text{s})$ a uma solução aquosa de ácido etanóico, sem variação do volume e da temperatura, provoca, nesta solução, um aumento na concentração em ião hidróxido, OH^- .
- (D) A adição de algumas gotas de uma solução aquosa de ácido clorídrico, $\text{HCl}(\text{aq})$, a uma solução aquosa de ácido etanóico, sem variação da temperatura, provoca um aumento no valor de pOH desta solução.

$$2,9 = -\log 1,26 \times 10^{-3}$$

$$3,4 = -\log 3,98 \times 10^{-4}$$

$$K_w (\text{H}_2\text{O})_{45^\circ\text{C}} = 4,0 \times 10^{-14}$$

$$K_w (\text{H}_2\text{O})_{25^\circ\text{C}} = 1,0 \times 10^{-14}$$

FIM

V.S.F.F.

142.V1/13

COTAÇÕES

| | | |
|----------------|-------|------------------|
| I | | 60 pontos |
| 1. | | 10 pontos |
| 2. | | 10 pontos |
| 3. | | 10 pontos |
| 4. | | 10 pontos |
| 5. | | 10 pontos |
| 6. | | 10 pontos |

| | | |
|-----------------|-------|-------------------|
| II | | 110 pontos |
| 1. | | 25 pontos |
| 1.1. | | 7 pontos |
| 1.2. | | 12 pontos |
| 1.3. | | 6 pontos |
| 2. | | 25 pontos |
| 2.1. | | 6 pontos |
| 2.2. | | 4 pontos |
| 2.3. | | 15 pontos |
| 2.3.1. | | 7 pontos |
| 2.3.2. | | 4 pontos |
| 2.3.3. | | 4 pontos |
| 3. | | 36 pontos |
| 3.1. | | 10 pontos |
| 3.2. | | 8 pontos |
| 3.3. | | 18 pontos |
| 3.3.1. | | 9 pontos |
| 3.3.2. | | 9 pontos |
| 4. | | 24 pontos |
| 4.1. | | 7 pontos |
| 4.2. | | 9 pontos |
| 4.3. | | 8 pontos |

| | | |
|------------------|-------|------------------|
| III | | 30 pontos |
| 1. | | 5 pontos |
| 2. | | 9 pontos |
| 3. | | 16 pontos |
| 3.1. | | 6 pontos |
| 3.2. | | 10 pontos |

TOTAL **200 pontos**