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 **2.ª FASE**
2004 **VERSÃO 1**

PROVA ESCRITA DE QUÍMICA

VERSÃO 1

Na sua folha de respostas
indique claramente a versão (1 ou 2) 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 quatro (4) 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;
  - registe 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)..... $N = n\,N_A$

  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 (termodinâmica)** (T) ... $T = \theta + 273$

  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. A figura 1 representa um excerto da Tabela Periódica em que as letras não correspondem a símbolos químicos.

T	R	Q
	X	

Fig. 1

Sabendo que, na configuração electrónica de menor energia:

- o átomo R possui 6 electrões de valência;
- um dos electrões de valência do átomo X ocupa uma orbital cujos números quânticos, n e ℓ, têm os valores $n = 3$ e $\ell = 1$;

seleccione a afirmação correcta.

(A) A configuração electrónica de menor energia do átomo T é $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$.

(B) O número atómico do elemento X é 18.

(C) Os iões T^{3-}, R^{2-}, Q^- e X^{2-} são isoelectrónicos.

(D) Os electrões do átomo Q, no estado de menor energia, estão distribuídos por cinco orbitais.

(E) O raio atómico do elemento R é maior do que o raio do ião R^{2-}.

2. Considere as moléculas de cianeto de hidrogénio, HCN, de isocianeto de hidrogénio, HNC, e o anião molecular, cianamida, $[NCN]^{2-}$.

Relativamente a estas espécies moleculares, seleccione a afirmação correcta.

(A) A energia de ligação carbono-azoto em HCN é inferior à energia de ligação carbono-azoto em $[NCN]^{2-}$.

(B) O ângulo de ligação em HCN, HNC e $[NCN]^{2-}$ é 180º.

(C) A ordem de ligação carbono-azoto diminui quando HCN origina o ião CN^-.

(D) A fórmula de estrutura de qualquer das três espécies moleculares apresenta 4 pares electrónicos não ligantes.

(E) O anião $[NCN]^{2-}$ apresenta dois valores diferentes para o comprimento da ligação carbono-azoto.

$_1$H $_6$C $_7$N

3. O gráfico da figura 2 traduz a variação da pressão de vapor, p_{vapor}, com a temperatura, θ, para os compostos em fase líquida: água, H_2O, etanol, CH_3CH_2OH, e etoxietano, $CH_3CH_2OCH_2CH_3$.

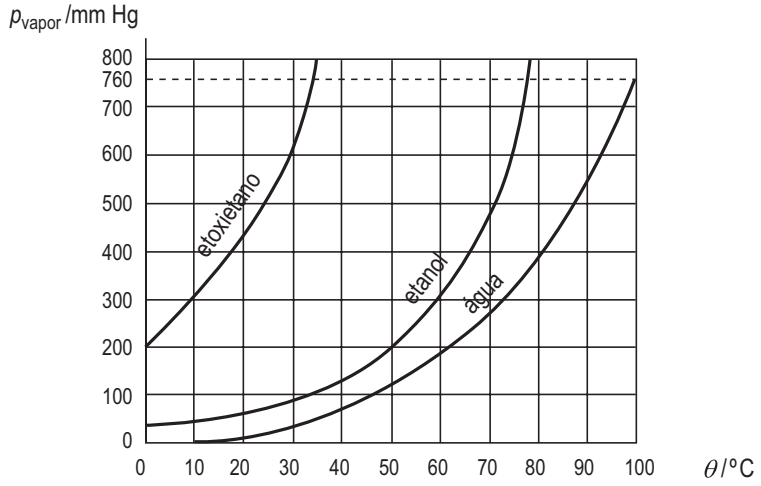


Fig. 2

Com base no gráfico, seleccione a afirmação correcta.

(A) À pressão atmosférica normal, a temperatura de ebulição do etanol é inferior à temperatura de ebulição do etoxietano.

(B) Em recipiente fechado, à temperatura de 40 ºC e à pressão atmosférica normal, qualquer dos três compostos apresenta um equilíbrio dinâmico entre as fases líquida e gasosa.

(C) À pressão atmosférica normal, uma solução aquosa de um soluto não volátil apresenta uma temperatura de ebulição inferior a 100 ºC.

(D) No estado líquido, as interacções entre as moléculas do etoxietano são mais fracas que entre as moléculas do etanol.

(E) Uma solução de glicose em etanol, à temperatura de 50 ºC, apresenta uma pressão de vapor superior a 200 mm Hg.

Pressão atmosférica normal = 1 atm = 760 mm Hg

4. Três hidrocarbonetos X , Y e Z são isómeros de fórmula molecular C_4H_8. Sabe-se que:

- X e Y descoram a água de bromo, $Br_2(aq)$;
- apenas o composto X apresenta isomeria geométrica;
- o composto Z não descora a água de bromo nem apresenta grupos metilo.

Com base nestas informações, seleccione a afirmação que completa correctamente a frase seguinte:

«Os compostos X, Y e Z podem ser, respectivamente, ...

(A) ... metilciclopropano, 1-buteno (ou but-1-eno) e 2-buteno (ou but-2-eno).»

(B) ... 1-buteno (ou but-1-eno), 2-buteno (ou but-2-eno) e ciclobutano.»

(C) ... 2-buteno (ou but-2-eno), 1-buteno (ou but-1-eno) e ciclobutano.»

(D) ... ciclobutano, 2-buteno (ou but-2-eno) e 1-buteno (ou but-1-eno).»

(E) ... 2-buteno (ou but-2-eno), metilciclopropano e 1-buteno (ou but-1-eno).»

5. Uma solução aquosa de iodo, $I_2(aq)$, pode ser titulada com uma solução aquosa de tiossulfato de sódio, $Na_2S_2O_3(aq)$, de acordo com a equação da reacção completa

$$I_2(aq) + 2\ S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow 2\ I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$$

Relativamente a esta reacção de oxidação-redução, seleccione a afirmação correcta.

(A) Dos dois redutores que figuram na equação química, o mais forte é o ião $S_2O_3^{2-}$.

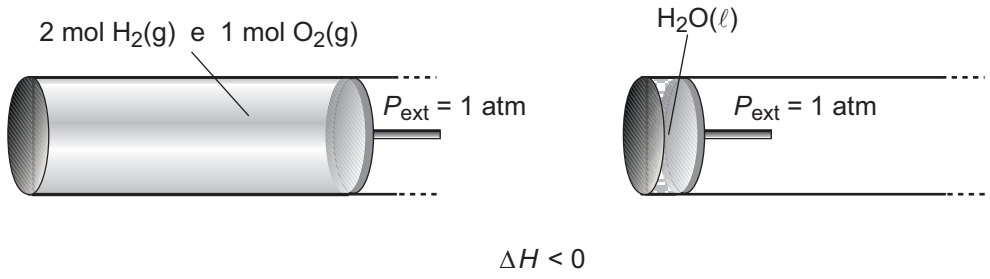
(B) A transformação do ião $S_2O_3^{2-}$ no ião $S_4O_6^{2-}$ é uma redução.

(C) O poder oxidante do ião $S_4O_6^{2-}$ é superior ao do iodo, I_2.

(D) O potencial normal de eléctrodo (ou potencial normal de redução), E^o, do par I_2 / I^- é inferior ao do par $S_4O_6^{2-}$ / $S_2O_3^{2-}$.

(E) Na transformação do iodo, I_2, em ião iodeto, I^-, o número de oxidação do iodo tem uma variação de –2.

6. Num recipiente fechado de capacidade variável (figura 3), a temperatura constante, 2 mol de hidrogénio, $H_2(g)$, e 1 mol de oxigénio, $O_2(g)$, reagem, sob pressão constante (1 atm), formando água no estado líquido, $H_2O(\ell)$.



$\Delta H < 0$

Fig. 3

Relativamente à reacção acima referida, seleccione a afirmação correcta.

(A) Na transformação química ocorrida houve realização de trabalho, *W*, do sistema sobre o exterior.

(B) O processo é endotérmico, ocorrendo uma diminuição de entropia, *S*, do meio exterior.

(C) A entropia, *S*, do sistema aumentou quando os dois gases, reagindo, originaram água no estado líquido.

(D) A variação de entalpia, ΔH, é igual à variação da energia interna, ΔU, verificada durante a transformação.

(E) A soma das energias de ligação na molécula de água é superior à soma das energias de ligação nas moléculas dos gases reagentes.

II

Apresente todos os cálculos que efectuar.

1. A figura 4 representa o espectro fotoelectrónico completo da molécula de água e nele se evidenciam cinco bandas a que correspondem cinco valores de energia de ionização, E_i, expressos em electrão-Volt, eV, por molécula, dependendo do nível de energia de onde é removido o electrão.

$$H_2O(g) \longrightarrow H_2O^+(g) + \text{electrão}$$

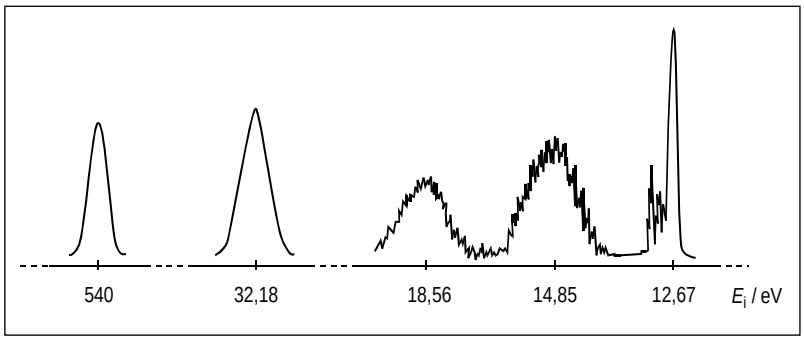


Fig. 4

1.1. Calcule, com base no espectro fotoelectrónico, a frequência mínima da radiação capaz de ionizar a molécula de água.

1.2. A ejecção de electrões do 3.º nível de energia, na molécula de água, pode ocorrer quando uma amostra de água gasosa é irradiada com fotões UV de comprimento de onda 60 nm.

Verifique que os electrões ejectados, nestas condições, têm uma energia cinética de $3{,}5 \times 10^{-19}$ J/electrão.

1.3. Verifique se ocorrerá ionização do hidrogénio, H(g), quando um electrão com a energia cinética de $3{,}5 \times 10^{-19}$ J colidir com um átomo deste elemento, no segundo estado excitado.

$_1$H $_8$O

***h* (constante de Planck) = $6{,}63 \times 10^{-34}$ J s**

***c* (velocidade de propagação da luz no vazio) = $3{,}00 \times 10^{8}$ m s^{-1}**

1 eV = $1{,}60 \times 10^{-19}$ J

(Energia para o electrão no átomo de H num nível de energia *n*) $E_n = -\dfrac{2{,}18 \times 10^{-18}}{n^2}$ **J / átomo**

2. Um composto Z, orgânico e não volátil, é constituído por 20,0% de carbono (C), 6,67% de hidrogénio (H), 26,67% de oxigénio (O) e 46,66 % de azoto (N).
Para determinar a massa molar deste composto, por via crioscópica, dissolveram-se 12,0 g do composto em 250 cm^3 de água desionizada, obtendo-se uma solução que se verificou ter uma temperatura de congelação $\theta_c = -1{,}49$ ºC.

2.1. Verifique que a massa molar do composto Z é 60,0 g mol^{-1}.

2.2. Determine a fórmula molecular deste composto orgânico.

ρ ($H_2O(\ell)$) = 1,0 g cm^{-3}

θ_c (temperatura de congelação da água) = 0 ºC

K_c (constante crioscópica molal da água) = 1,86 K mol^{-1} kg

A_r (H) = 1,0 A_r (C) = 12,0 A_r (N) = 14,0 A_r (O) = 16,0

3. Coloca-se uma amostra de óxido de mercúrio, HgO(s), num recipiente de capacidade 10,0 L, no qual se fez previamente o vácuo. Após aquecimento a 400 ºC, ocorre a decomposição parcial em mercúrio, Hg(g), e oxigénio, O_2(g), de acordo com a equação química

$$2\ HgO(s) \rightleftharpoons 2\ Hg(g) + O_2(g)$$

O valor de K_p para a reacção é $1{,}7 \times 10^{-2}$ (pressões medidas em atm), à temperatura de 400 ºC.

3.1. Verifique que a pressão parcial de O_2(g), no vaso reactor, quando o equilíbrio foi atingido à temperatura referida, é 0,16 atm.

3.2. Determine a massa mínima de HgO(s) que se deveria ter colocado inicialmente no vaso reactor, para se atingir o estado de equilíbrio à temperatura referida.

3.3. Indique se o rendimento do processo de decomposição do óxido de mercúrio **aumenta**, **diminui** ou **não se altera**, se:

3.3.1. aumentar a temperatura do sistema em equilíbrio, sem alteração do volume do vaso reaccional.

3.3.2. for introduzida no vaso, que contém a mistura reaccional em equilíbrio, uma pequena quantidade de HgO(s), sem alteração da temperatura.

M(HgO) = 216,6 g mol^{-1}

R (constante dos gases ideais) = $8{,}21 \times 10^{-2}$ atm dm^3 mol^{-1} K^{-1}

$$\sqrt[3]{4{,}25 \times 10^{-3}} = 0{,}16$$

V.S.F.F.

4. No recipiente esquematizado na figura 5 estão dissolvidos $1{,}0 \times 10^{-4}$ mol de hidróxido de magnésio, $Mg(OH)_2$, em 2,50 dm^3 de água desionizada, à temperatura de 25 ºC. Considere o volume de solvente igual ao volume da solução.

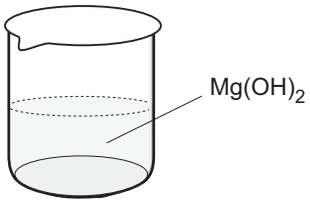


Fig. 5

4.1. Justifique, através de cálculos, a seguinte afirmação verdadeira:

«A solução aquosa de hidróxido de magnésio, $Mg(OH)_2$, não está saturada».

4.2. Na solução acima referida, dissolveram-se completamente 4,0 g de $MgC\ell_2(s)$, verificando-se a formação de precipitado de $Mg(OH)_2(s)$.
Nos cálculos que efectuar, despreze a variação de volume que se poderá ter verificado na solução e a contribuição em iões hidróxido, OH^-, provenientes da auto-ionização do solvente.

4.2.1. Verifique que, com a ocorrência de precipitação, a concentração em iões hidróxido, OH^-, no estado de equilíbrio e à temperatura de 25 ºC, passou para aproximadamente $2{,}7 \times 10^{-5}$ mol dm^{-3}.

4.2.2. Seleccione, de entre as alternativas seguintes, a que completa correctamente a frase:

«Após a ocorrência do precipitado de $Mg(OH)_2(s)$, à temperatura de 25 ºC, o valor do pH da solução...

(A) ... aumentou.»

(B) ... diminuiu.»

(C) ... manteve-se.»

4.3. Justifique a seguinte afirmação verdadeira:

«Quando a uma solução aquosa saturada de hidróxido de magnésio, em equilíbrio com $Mg(OH)_2(s)$, se adicionam algumas gotas de $HC\ell(aq)$, verifica-se um aumento da solubilidade de $Mg(OH)_2(s)$.»

$$K_{s(a\ 25\ ^oC)}(Mg(OH)_2) = 1{,}20 \times 10^{-11}$$

$$K_{w(a\ 25\ ^oC)} = 1{,}00 \times 10^{-14}$$

$$M(Mg(OH)_2) = 58{,}3\ g\ mol^{-1}$$

$$M(MgC\ell_2) = 95{,}3\ g\ mol^{-1}$$

$$\sqrt[3]{3{,}00 \times 10^{-12}} = 1{,}44 \times 10^{-4}$$

III

Apresente todos os cálculos que efectuar.

Para executar uma experiência laboratorial, um grupo de alunos necessita de uma solução aquosa de ácido nítrico, HNO_3, de concentração 0,12 mol dm^{-3}, mas apenas dispõem de uma solução comercial desse ácido.
O rótulo do frasco que contém ácido nítrico comercial está representado na figura 6.

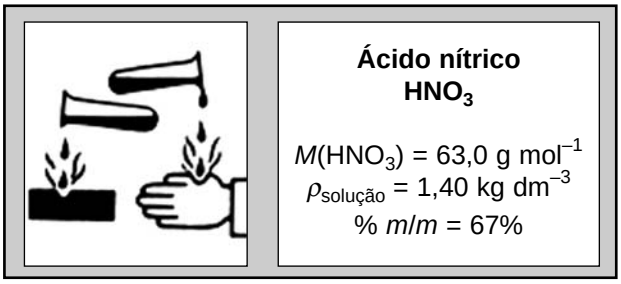


Fig. 6

1. Seleccione a opção que completa correctamente a frase seguinte:

«O símbolo impresso no rótulo alerta para o perigo de a substância, contida no frasco, ser...

(A) ... explosiva.»

(B) ... inflamável.»

(C) ... corrosiva.»

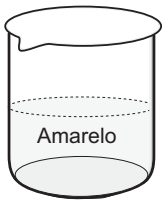
2. Com base nas informações contidas no rótulo reproduzido na figura 6:

2.1. verifique que a solução do ácido nítrico comercial apresenta uma concentração aproximada de 15 mol dm^{-3}.

2.2. determine o volume da solução comercial de ácido nítrico que os alunos deverão pipetar, para preparar 250 cm^3 da solução aquosa deste ácido com a concentração 0,12 mol dm^{-3}.

3. Identifique os dois pares conjugados ácido/base (Brönsted-Lowry) presentes na solução aquosa de ácido nítrico.

4. A 100 cm^3 da solução aquosa de HNO_3, preparada em **2.2.**, a 25 ºC, foram adicionados 20 cm^3 de solução aquosa de hidróxido de sódio, NaOH, de concentração desconhecida, e em seguida algumas gotas do indicador azul de bromotimol (figura 7). A mistura, então homogeneizada, apresenta uma coloração amarela quando iluminada com luz natural.



100 cm^3 $HNO_3(aq)$ (0,12 mol dm^{-3}) + 20 cm^3 NaOH(aq) (concentração desconhecida) + gotas de azul de bromotimol

Fig. 7

Indicador (HIn)	**Zona de viragem (pH)**	**Cor**	
		forma ácida	**forma alcalina**
azul de bromotimol	6,0 – 7,6	amarelo	azul

Relativamente à mistura:

100 cm^3 $HNO_3(aq)$ (0,12 mol dm^{-3}) + 20 cm^3 NaOH(aq) (concentração desconhecida) + gotas de azul de bromotimol,

classifique como Verdadeira ou Falsa cada uma das seguintes afirmações.

(A) A mistura tem uma concentração em iões OH^- inferior à concentração em iões H_3O^+.

(B) A mistura absorve preferencialmente radiação verde e vermelha quando iluminada com luz natural.

(C) O nitrato de sódio, $NaNO_3$, obtido por evaporação da mistura, é um sal cuja solução aquosa, a 25 ºC, tem $pH < 7$.

(D) Na mistura, a concentração da forma ácida do indicador, HIn, é superior à concentração da sua forma básica, In^-.

$$K_{w\,(a\ 25\ ^oC)} = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

FIM

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. ..... **26 pontos**
1.1. ..... 9 pontos
1.2. ..... 9 pontos
1.3. ..... 8 pontos
2. ..... **17 pontos**
2.1. ..... 10 pontos
2.2. ..... 7 pontos
3. ..... **30 pontos**
3.1. ..... 8 pontos
3.2. ..... 12 pontos
3.3. ..... 10 pontos
3.3.1. ..... 5 pontos
3.3.2. ..... 5 pontos
4. ..... **37 pontos**
4.1. ..... 10 pontos
4.2. ..... 18 pontos
4.2.1. ..... 13 pontos
4.2.2. ..... 5 pontos
4.3. ..... 9 pontos

III ..... **30 pontos**

1. ..... **3 pontos**
2. ..... **13 pontos**
2.1. ..... 8 pontos
2.2. ..... 5 pontos
3. ..... **4 pontos**
4. ..... **10 pontos**

TOTAL ..... **200 pontos**