

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

2.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 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;
 - 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. A espectroscopia e os métodos de difracção constituem suportes experimentais que contribuem para a compreensão da estrutura atómica e molecular da matéria.

Tendo em conta esta afirmação, seleccione a alternativa correcta.

- (A) A espectroscopia fotoelectrónica é aplicável à determinação das energias dos electrões apenas em átomos.
- (B) Quer os espectros moleculares de absorção, quer os espectros atómicos são espectros de riscas.
- (C) A partir de difractogramas obtidos por difracção de electrões ou de raios X, obtêm-se valores das energias dos electrões em átomos e em moléculas.
- (D) Em moléculas, tal como em átomos, a absorção de radiações ultravioletas e visíveis provoca excitações electrónicas.
- (E) Para cada espécie molecular, a excitação ao nível rotacional requer uma energia superior à de uma excitação electrónica.

2. O diagrama da figura 1 compara as energias, E , das orbitais 1s de átomos de hidrogénio, H, e as das orbitais moleculares que resultam da combinação linear dessas orbitais atómicas.

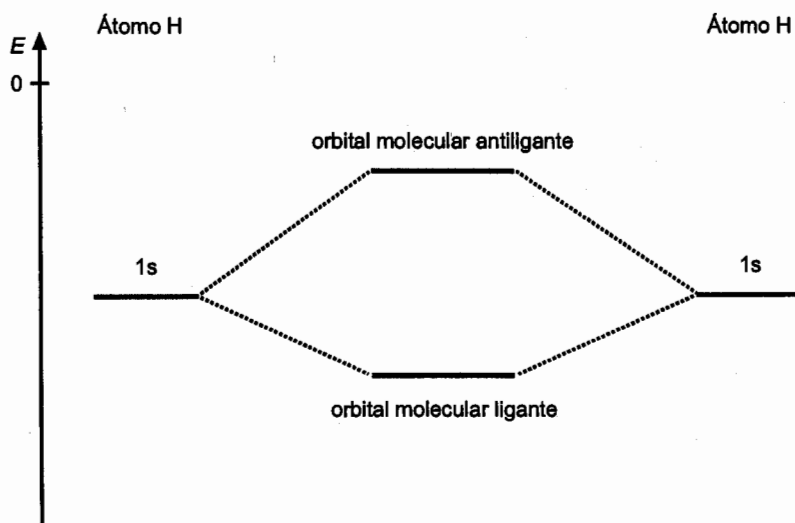


Fig. 1

Tendo em conta o diagrama de energia representado, seleccione a afirmação correcta.

- (A) A energia de (primeira) ionização de H_2 é inferior à energia de ionização de H .
- (B) O comprimento da ligação hidrogénio-hidrogénio aumenta quando H_2 origina H_2^- .
- (C) A ordem da ligação hidrogénio-hidrogénio aumenta quando H_2 origina H_2^+ .
- (D) A frequência mínima da radiação capaz de remover um electrão de H_2^- também ioniza H .
- (E) No estado de menor energia, os electrões de H_2 ocupam orbitais moleculares diferentes.

${}_1H$

3. O metoxietano (ou éter etilmetílico) e o propan-1-ol (ou 1-propanol) são dois compostos com a mesma fórmula química, C_3H_8O .

Na tabela 1, estão registados os valores das respectivas temperaturas de ebulição, à pressão de 1,0 atm.

Tabela 1

Composto	Temperatura de ebulição, $\theta_e/^\circ C$
Metoxietano	10,8
Propan-1-ol	97,2

Relativamente a estes dois compostos, seleccione a afirmação correcta.

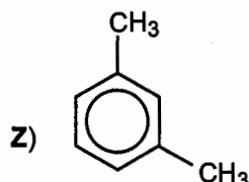
- (A) À temperatura de 25 °C e à pressão de 1,0 atm, ambos os compostos estão no estado líquido.
- (B) À temperatura de 10 °C e à pressão de 1,0 atm, a volatilidade do metoxietano é inferior à do propan-1-ol.
- (C) À temperatura de 25 °C, a pressão de vapor de propan-1-ol é superior a 1,0 atm.
- (D) As moléculas de propan-1-ol podem estabelecer ligações de hidrogénio com as moléculas de metoxietano.
- (E) O metoxietano líquido é praticamente imiscível em propan-1-ol líquido.

4. Considere os seguintes compostos de carbono, referidos quer pelo nome, quer pela respectiva fórmula química.

X) 1,1-dicloroeteno

Y) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$

W) propan-2-ol (ou 2-propanol)



Relativamente a estes compostos, seleccione a afirmação correcta.

(A) O composto X é isómero geométrico do 1,2-dicloroeteno.

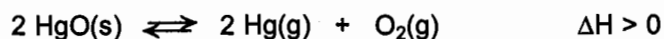
(B) O composto Y é isómero de posição do composto W.

(C) O composto Z pode apresentar cinco isómeros de posição.

(D) O composto W tem a mesma fórmula empírica que o composto Y.

(E) O composto Y é isómero funcional da propanona.

5. Quando uma pequena quantidade de óxido de mercúrio (II), $\text{HgO}(\text{s})$, é colocada num vaso fechado onde previamente se fez o vácuo, ocorre, a determinada temperatura, a sua decomposição térmica parcial:



Relativamente ao equilíbrio atingido a essa temperatura, seleccione a afirmação correcta.

(A) O valor da constante de equilíbrio, K_c , é independente da quantidade de $\text{HgO}(\text{s})$ inicialmente presente no vaso reaccional.

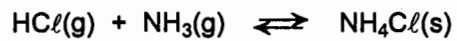
(B) O valor da constante de equilíbrio, K_p , varia com as pressões parciais de $\text{Hg}(\text{g})$ e $\text{O}_2(\text{g})$ em equilíbrio.

(C) No equilíbrio, a fracção molar de $\text{O}_2(\text{g})$ é igual à fracção molar de $\text{Hg}(\text{g})$.

(D) A constante de equilíbrio, K_c , é traduzida pela equação $K_c = \frac{[\text{Hg}]_e^2}{[\text{HgO}]_e^2 [\text{O}_2]_e}$.

(E) Os valores das constantes de equilíbrio, K_c e K_p , diminuem quando se aquece o sistema reaccional em equilíbrio.

6. Um dos métodos considerados na síntese industrial do cloreto de amónio, $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$, por reacção directa entre $\text{HCl}(\text{g})$ e $\text{NH}_3(\text{g})$, está de acordo com a seguinte equação química:



Selecione a afirmação que completa correctamente a frase seguinte:

Realizando esta reacção em vaso fechado, de capacidade variável, à pressão de 1,0 atm e à temperatura de 25 °C...

- (A) ... a entropia do sistema reaccional aumenta.
- (B) ... não ocorre realização de trabalho.
- (C) ... a variação de entalpia que ocorre no sistema reaccional é negativa.
- (D) ... a variação de entalpia que ocorre no sistema é igual à variação da energia interna.
- (E) ... a entropia do meio exterior diminui.

II

Apresente todos os cálculos que efectuar.

1. Nos diagramas da figura 2, estão representadas transições electrónicas possíveis no átomo de hidrogénio.

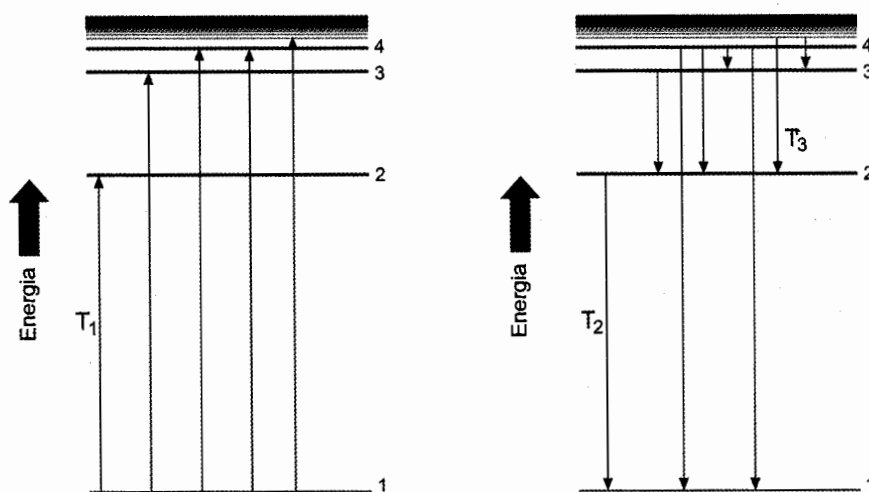


Fig. 2

- 1.1. Qual das transições, T_1 , T_2 ou T_3 , corresponde a uma linha do espectro de emissão do átomo de hidrogénio na zona do visível? Justifique a sua resposta.
- 1.2. Calcule o comprimento de onda, λ , da radiação correspondente à linha de menor frequência, na zona do visível, no espectro do átomo de hidrogénio.
- 1.3. Qual é o valor da diferença, $\Delta\nu$, entre a frequência da radiação associada à transição T_1 e a frequência da radiação associada à transição T_2 ? Justifique a sua resposta, sem apresentar cálculos.

(energia do electrão no átomo de H num nível de energia, n)
$$E_n = - \frac{2,18 \times 10^{-18} \text{ J}}{n^2}$$

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

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

${}_1\text{H}$

2. Propriedades físicas como a pressão de vapor e as temperaturas de ebulição e de congelação podem designar-se por propriedades coligativas.

2.1. O gráfico da figura 3 representa duas curvas, A e B, de pressão de vapor, p_v , uma para um solvente puro e outra para uma mistura desse solvente com um soluto involátil, em função da temperatura, θ .

Qual das curvas, A ou B, representa a pressão de vapor da solução? Apresente uma justificação baseada na análise do gráfico.

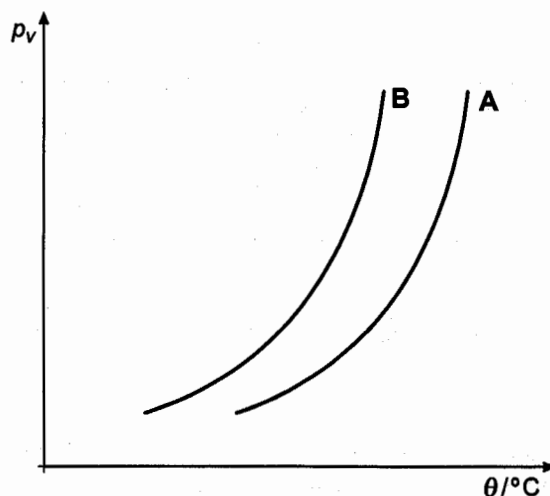


Fig. 3

2.2. Dissolve-se uma certa massa de glicose em 500 cm^3 de água desionizada. Procede-se à ebulição da solução e verifica-se que a variação da temperatura de ebulição da solução em relação ao solvente puro é numericamente igual ao valor da constante ebullioscópica molal da água.

Calcule a massa de glicose dissolvida no volume de água considerado.

2.3. Calcule a temperatura de congelação de uma solução aquosa de ureia, cuja concentração de soluto é 10% em massa.

$$M(\text{glicose}) = 180 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{ureia}) = 60,0 \text{ g mol}^{-1}$$

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

$$\rho (\text{H}_2\text{O}(\ell)) = 1,0 \text{ kg dm}^{-3}$$

$$\theta_c (\text{temperatura de congelação da água}) = 0 \text{ }^\circ\text{C}$$

3. Nas tabelas 2 e 3, são apresentados valores de constantes de acidez, K_a , e de basicidade, K_b , de alguns pares ácido-base conjugados, à temperatura de 25 °C.

Tabela 2

Ácido	Fórmula	K_a
Etanóico	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$1,8 \times 10^{-5}$
Cianídrico	HCN	$4,9 \times 10^{-10}$

Tabela 3

Base	Fórmula	K_b
ião etanoato	CH_3CO_2^-	$5,6 \times 10^{-10}$
ião cianeto	CN^-	$2,1 \times 10^{-5}$

- 3.1. Mostre que os valores que constam nas tabelas verificam a relação entre K_a e K_b para cada par conjugado ácido-base, a 25 °C.
- 3.2. Escreva a equação química que traduz a reação do ião etanoato com a água, indicando os estados das espécies químicas que nela figuram.
- 3.3. Calcule o pH de uma solução aquosa de etanoato de sódio, $\text{NaCH}_3\text{CO}_2(\text{aq})$, de concentração $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$, à temperatura de 25 °C. Tenha em consideração os valores das tabelas acima.

$$K_w \text{ (produto iônico da água a 25 °C)} = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$4,98 = -\log (1,06 \times 10^{-5})$$

4. Na figura 4, estão representados dois copos, **A** e **B**, que contêm, respectivamente, solução aquosa de nitrato de prata, $\text{AgNO}_3(\text{aq})$, e solução aquosa diluída de ácido nítrico, $\text{HNO}_3(\text{aq})$. Em ambas as soluções, estão mergulhados fios de cobre. Na tabela 4, estão indicadas as cores de soluções aquosas de alguns iões.

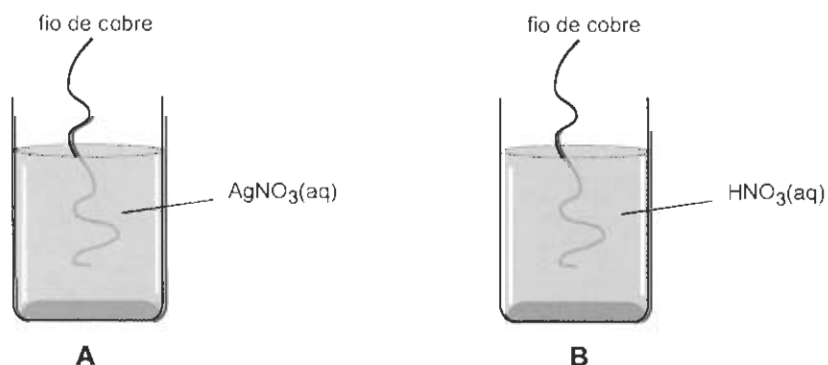


Fig. 4

Tabela 4

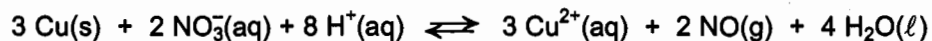
Iões(aq)	Cor
Ag^+	incolor
Cu^{2+}	azul
NO_3^-	incolor

4.1. No copo A, observam-se alterações resultantes da ocorrência de uma reacção química.

4.1.1. Descreva as duas alterações observadas no copo A.

4.1.2. Escreva a equação química que traduz a reacção que ocorre no copo A, indicando os estados das espécies químicas que nela figuram.

4.2. No copo B, há libertação de um gás, de acordo com a equação química:



4.2.1. Indique qual das espécies reagentes é o agente oxidante. Justifique a sua resposta com base nos conceitos de oxidação e de redução.

4.2.2. Determine a quantidade, n , de electrões transferida na reacção, sabendo que nela se libertam $0,60 \text{ dm}^3$ de gás, à temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e à pressão de $1,0 \text{ atm}$.

$$E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = + 0,800\text{V}$$

$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = + 0,337\text{V}$$

$$V_m(\text{volume molar dos gases a } 20 \text{ }^\circ\text{C e a } 1,0 \text{ atm}) = 24,0 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

III

Apresente todos os cálculos que efectuar.

Um grupo de alunos efectua alguns ensaios experimentais, para estudar a formação e a dissolução de precipitados, à temperatura de 25 °C (figura 5).

Introduzem, num tubo de ensaio **A**, 10,0 cm³ de uma solução aquosa de iodeto de potássio, KI, de concentração 0,10 mol dm⁻³, e adicionam 0,50 cm³ de uma solução aquosa de nitrato de mercúrio (II), Hg(NO₃)₂, de concentração 0,10 mol dm⁻³. Forma-se um precipitado cor de salmão.

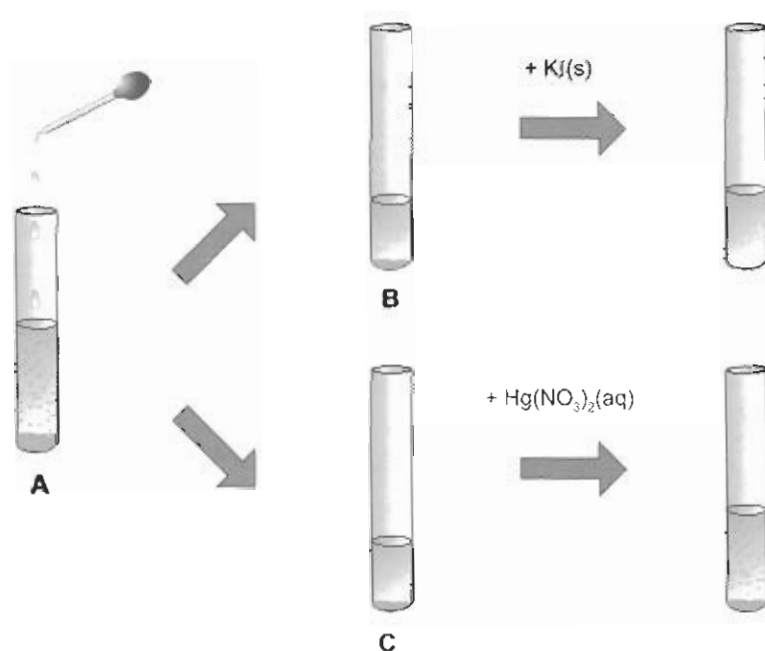


Fig. 5

Dividem o conteúdo do tubo **A** por dois tubos de ensaio, **B** e **C**.

No tubo **B**, adicionam uma pequena quantidade de iodeto de potássio, KI(s). No tubo **C**, adicionam algumas gotas de solução aquosa de nitrato de mercúrio (II), Hg(NO₃)₂(aq).

Observam que, no tubo **B**, o precipitado se dissolve e que, no tubo **C**, a quantidade de precipitado aumenta.

1. Escreva a equação química, não iônica, que traduz a formação do precipitado cor de salmão, indicando os estados das espécies químicas que nela figuram.
2. Justifique, através de cálculos, a ocorrência de precipitado no tubo A.
3. Interprete a dissolução do precipitado $\text{HgI}_2(\text{s})$, que ocorreu no tubo B após a adição de $\text{KI}(\text{s})$.
4. Apresente uma justificativa para o aumento da quantidade do precipitado $\text{HgI}_2(\text{s})$, que ocorreu no tubo C, após a adição de mais $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$.

$$K_s (\text{HgI}_2, \text{ a } 25 \text{ }^\circ\text{C}) = 1,1 \times 10^{-28}$$

$$K (\text{constante de formação de } \text{HgI}_4^{2-}, \text{ a } 25 \text{ }^\circ\text{C}) \gg 1$$

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.	27 pontos
1.1.	8 pontos
1.2.	11 pontos
1.3.	8 pontos
2.	28 pontos
2.1.	9 pontos
2.2.	10 pontos
2.3.	9 pontos
3.	24 pontos
3.1.	7 pontos
3.2.	6 pontos
3.3.	11 pontos
4.	31 pontos
4.1.	14 pontos
4.1.1.	8 pontos
4.1.2.	6 pontos
4.2.	17 pontos
4.2.1.	7 pontos
4.2.2.	10 pontos

III	30 pontos
1.	6 pontos
2.	11 pontos
3.	7 pontos
4.	6 pontos

TOTAL 200 pontos