

Proposta de resolução do Exame Nacional de Química do 12º ano
Prova 142, 1ª Fase, 2ª chamada, 14 de Julho de 2003

Versão 1

Grupo I

1. A afirmação verdadeira é a **(B)**. O conjunto de números quânticos $n=2$, $l=1$ e $m_l=-1$, define uma das três orbitais 2p. Atendendo à configuração electrónica do Mg ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$), conclui-se que as três orbitais 2p estão completamente ocupadas, ou seja, há dois electrões em cada uma delas.
2. A afirmação verdadeira é a **(A)**. A molécula de benzeno é apolar, pelo que as ligações intermoleculares no benzeno são do tipo dipolo instantâneo-dipolo induzido.
3. A afirmação verdadeira é a **(D)**. Os álcoois primários podem ser oxidados a aldeídos e a ácidos carboxílicos, sendo os aldeídos obtidos em condições de oxidação moderadas.
4. A afirmação verdadeira é a **(D)**. Atendendo à proporção estequiométrica entre a hidrazina e o ácido nítrico nesta reacção (1:2), a reacção completa de 1 mol de hidrazina conduziria à formação de 2 mol de ácido nítrico, ou seja, à formação adicional de 0,8 mol.
5. A afirmação verdadeira é a **(E)**. O equilíbrio considerado é:



A figura indica que, em t_1 , há uma diminuição brusca do quociente reaccional, a qual só pode ter sido levada a cabo por introdução no sistema de excedente de X.

A figura mostra que o sistema evolui a partir de t_1 de tal forma que o valor $Q = K_c = 100$ é recuperado quando o sistema atinge o novo estado de equilíbrio.

Em t_2 a perturbação do equilíbrio é tal que o quociente reaccional aumenta de forma contínua, sendo a constante de equilíbrio final maior do que era em t_2 . Isso significa que o equilíbrio se deslocou no sentido dos produtos da reacção, o que ocorre por aumento da temperatura dado que a reacção directa é endotérmica.

A única afirmação verdadeira é pois a **(E)**.

6. Ocorrendo a reacção a volume constante, não há trabalho realizado, nem pelo sistema para o exterior nem pelo meio exterior para o sistema. Há pois, apenas, trocas de calor. Como a reacção considerada é exotérmica, isso significa que quando ela ocorre há transferência de calor do sistema para o meio exterior.

A afirmação correcta é pois a **(B)**.

Grupo II

1.

1.1. Dois elementos de um mesmo grupo da Tabela Periódica possuem o mesmo número de electrões de valência. O magnésio e o cálcio possuem ambos dois electrões de valência (configuração de valência ns^2), pelo que pertencem ao mesmo grupo da Tabela Periódica (T.P.).

1.2. O flúor é um elemento do 2º período da T.P., enquanto que o sódio e o magnésio são ambos do 3º período. Um aumento do número de camadas electrónicas conduz a um aumento do raio atómico, pelo que o raio atómico do flúor é menor do que o do sódio e o do magnésio, ou seja, é igual a 72 pm. Entre sódio e magnésio, possuidores do mesmo número de camadas, o de menor raio é o magnésio, já que tendo mais um electrão, terá também mais um protão no núcleo, que atrai mais os electrões (este efeito predomina sobre o aumento das repulsões interelectrónicas por aumento do número de electrões), havendo por isso uma contracção da nuvem electrónica. Assim, 160 pm corresponde ao raio atómico do magnésio e 186 pm corresponde ao do sódio.

- 1.3. Na T.P. o raio atómico e a energia de ionização assumem, com algumas excepções, variações inversas. Uma redução do raio atómico corresponde a uma maior atracção dos electrões pelo núcleo, ou seja, a uma redução da energia dos electrões de valência e, por isso, a um aumento da energia de ionização. Assim, o flúor é, dos três elementos, o que possui maior energia de ionização (1680 kJ mol^{-1}). Entre o cálcio e o magnésio, elementos pertencentes ao mesmo grupo da T.P., o cálcio tem mais uma camada electrónica, pelo que este possui menor energia de ionização. Assim, o valor da energia de ionização do magnésio é 738 kJ mol^{-1} e para o cálcio o valor é 590 kJ mol^{-1} .
- 1.4. Os iões F^- e Mg^{2+} são isoelectrónicos, ou seja, possuem o mesmo número de electrões (configuração electrónica $1s^2 2s^2 2p^6$). No entanto, o número atómico do Mg é superior ao do F, ou seja, o ião Mg^{2+} possui mais protões no núcleo, pelo que a atracção sobre a nuvem electrónica é maior. Assim, o raio do ião F^- é superior ao raio do Mg^{2+} .

2.

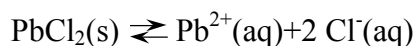
2.1. O número de moles de PbCl_2 , $n(\text{PbCl}_2)$, correspondente a $0,167 \text{ g}$ deste sal é

$$n(\text{PbCl}_2) = \frac{m}{M(\text{PbCl}_2)} = \frac{0,167 \text{ g}}{278,1 \text{ g mol}^{-1}} = 6,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Atendendo a que o volume da solução é 100 cm^3 , ou seja, $0,100 \text{ dm}^3$, a concentração de PbCl_2 é

$$[\text{PbCl}_2] = \frac{n(\text{PbCl}_2)}{V} = \frac{6,00 \times 10^{-4} \text{ mol}}{0,100 \text{ dm}^3} = 6,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

2.2. Para a reacção



o quociente de reacção, Q , é

$$Q = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$$

Atendendo à estequiometria da reacção, temos que

$$[\text{Pb}^{2+}] = 6,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

e

$$[\text{Cl}^-] = 2[\text{Pb}^{2+}] = 1,20 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3},$$

pelo que o quociente de reacção é

$$Q = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = (6,00 \times 10^{-3}) \times (1,20 \times 10^{-2})^2 = 8,64 \times 10^{-7}$$

Como $Q < K_s$, a solução não está saturada.

2.3.

2.3.1. Admitindo que a adição de cloreto de sódio não provoca variação apreciável de volume, temos que a concentração de $\text{Cl}^-(\text{aq})$ a partir da qual se inicia a precipitação de cloreto de chumbo, $\text{PbCl}_2(\text{s})$, é obtida a partir da relação

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}} [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}^2 = 2,4 \times 10^{-4}$$

como

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{eq}} = 6,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3},$$

vem que

$$[\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Pb}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{2,4 \times 10^{-4}}{6,00 \times 10^{-3}}} \text{ mol dm}^{-3} = 2,0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$$

ou seja, quando a concentração de cloreto em solução ultrapassar este valor ($Q > K_s$), ocorre a precipitação de cloreto de chumbo.

2.3.2. A quantidade máxima de cloreto de sódio que se pode adicionar sem que ocorra precipitação de cloreto de chumbo é a que corresponde a obter em solução uma concentração de cloreto igual a $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$. Este valor corresponde à soma da concentração de cloreto resultante da dissolução do cloreto de chumbo ($1,20 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) mais a concentração resultante da dissolução do cloreto de sódio adicionado. Considerando o número de moles de cloreto envolvidas, vem que o número máximo nos 100 cm^3 de solução é

$$n_{\text{total}}(\text{Cl}^-) = 2,0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3} \times 0,100 \text{ dm}^3 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

e o número de moles de $\text{Cl}^-(\text{aq})$ resultantes da dissolução de cloreto de chumbo é

$$n_1(\text{Cl}^-) = 1,20 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \times 0,100 \text{ dm}^3 = 1,20 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

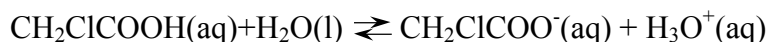
pelo que o número de moles que deve resultar da dissolução do cloreto de sódio é

$$n_2(\text{Cl}^-) = n_{\text{total}}(\text{Cl}^-) - n_1(\text{Cl}^-) = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} - 1,20 \times 10^{-3} \text{ mol} = 1,88 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

sendo que este é pois o número máximo de moles de cloreto de sódio, $n(\text{NaCl})$, que se pode adicionar sem que ocorra precipitação de $\text{PbCl}_2(\text{s})$.

3.

3.1.



3.2. Como a percentagem de ácido que se ioniza é 31,1%, significa que em 1 dm^3 de solução, o número de moles de ácido que se ioniza é

$$n_{\text{ioniz}} = 0,311 \times 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} = 3,11 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Assim, o número de moles de ácido não ionizado em 1 dm^3 de solução é

$$n(\text{CH}_2\text{ClCOOH}) = (1,00 \times 10^{-2} - 3,11 \times 10^{-3}) \text{ mol} = 6,89 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

pelo que a concentração de ácido em equilíbrio é

$$[\text{CH}_2\text{ClCOOH}]_{\text{eq}} = 6,89 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

3.3. Atendendo a que

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]_{\text{eq}}$$

e dado que, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, se tem que

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{OH}^-]_{\text{eq}} = 1,0 \times 10^{-14}$$

vem que

$$\text{pOH} = -\log \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}$$

Atendendo à estequiometria da reacção (e desprezando a contribuição da água para a concentração hidrogeniónica), tem-se que, em 1 dm^3 de solução, o número de moles de H_3O^+ é igual ao número de moles de ácido ionizado, ou seja, $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 3,11 \times 10^{-3} \text{ mol}$, a que corresponde

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 3,11 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3},$$

vindo então que

$$\text{pOH} = -\log \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} = -\log \frac{1,0 \times 10^{-14}}{3,11 \times 10^{-3}} = 11,5$$

3.4. A expressão da constante de acidez, K_a , do ácido cloroacético, é

$$K_a(\text{CH}_2\text{ClCOOH}) = \frac{[\text{CH}_2\text{ClCOO}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_2\text{ClCOOH}]_{\text{eq}}}$$

Como se viu na alínea anterior,

$$[\text{CH}_2\text{ClCOO}^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 3,11 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

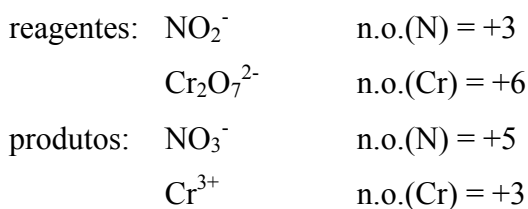
e,

$$[\text{CH}_2\text{ClCOOH}]_{\text{eq}} = 6,89 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

pelo que, substituindo na expressão de K_a , se obtém $K_a = 1,40 \times 10^{-3}$.

4.

4.1. Os números de oxidação do azoto e do crómio nos reagentes e produtos são:

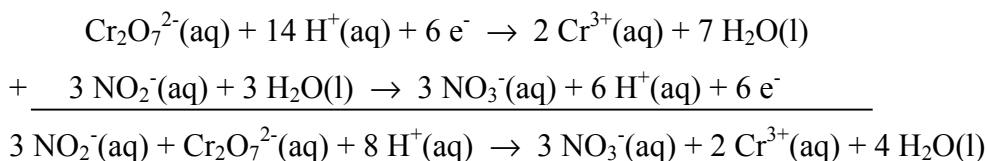


pelo que a espécie que é reduzida na reacção é o ião dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

4.2. A equação da outra semi-reacção é



Para obter a reacção global somam-se as duas semi-reacções, com o mesmo número de electrões envolvidos em cada uma delas, ou seja,



4.3. De acordo com o enunciado, esta reacção global é espontânea no sentido directo, ou seja, $\Delta G^0 < 0$. Significa que, para a reacção global, $\Delta E^0 > 0$. Como

$$\Delta E^0 = E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) - E^0(\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-)$$

e sendo

$$E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = +1,33 \text{ V}$$

a condição de $\Delta E^0 > 0$, impõe que

$$\Delta E^0 = 1,33 \text{ V} - E^0(\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-) > 0$$

ou seja,

$$E^0(\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-) < +1,33 \text{ V}$$

De facto o valor de $E^0(\text{NO}_3^-, \text{H}^+ / \text{NO}_2) = +0,80 \text{ V}$.

Grupo III

1. A $20^\circ\text{C} = 293,15 \text{ K}$ o volume do gás (saco elástico) é 50 cm^3 . O volume do gás às temperaturas consideradas no decurso do aquecimento são dados na Tabela.

T / °C	T / K	V / cm ³	V / T / (cm ³ K ⁻¹)
20	293,15	50	0,170
30	303,15	50 + 1,8 = 51,8	0,171
50	323,15	51,8 + 3,5 = 55,3	0,171
60	333,15	55,3 + 1,6 = 56,9	0,171

Para que se verifique a lei enunciada (Charles e Gay-Lussac), a razão entre volume e temperatura absoluta deve ser a mesma para as diferentes temperaturas, como se verifica na última coluna da Tabela.

2. O gráfico (A) é aquele que traduz os resultados obtidos, porque exprime precisamente que o quociente V/T é o mesmo às diferentes temperaturas.

3. Pela equação dos gases perfeitos temos que o número de moles de gás é dado por

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1,0 \text{ atm} \times 0,050 \text{ dm}^3}{0,082 \text{ atm dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 293,15 \text{ K}} = 2,1 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

A massa de gás será então

$$m(\text{CO}_2) = n \times M = 2,1 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 44,0 \text{ g mol}^{-1} = 9,2 \times 10^{-2} \text{ g.}$$