

Estuda FQ
Professor Marco Pereira



www.estudafq.pt



96 310 99 94

Ficha de Exames Nacionais

Química 11.º ano - Unidade I e II

Exame Nacional de 2025 - Época Especial

*** 4.** Nas proximidades do arquipélago das Berlengas, existem vários navios naufragados.

Uma equipa de mergulhadores recolheu, junto a um desses navios, algumas moedas de cobre e de ouro, assim como algumas peças de ferro. A observação destes objetos permitiu constatar que as moedas de cobre apresentavam a sua superfície oxidada, mas mantinham a sua forma original, que as moedas de ouro não apresentavam vestígios de corrosão e que as peças de ferro se apresentavam bastante corroídas.

Ordene os metais cobre, ouro e ferro por ordem crescente do seu poder redutor, fundamentando a ordenação com base nas observações relatadas.

Apresente um texto bem estruturado e utilize linguagem científica adequada.

*** 4. Elementos de resposta:**

- maior poder redutor do material significa que este é mais facilmente oxidado [e, por isso, estará mais corroído] (ou equivalente);
- as peças de ferro estavam bastante corroídas; logo, o ferro tem o maior poder redutor e, pelo mesmo motivo, o ouro terá o menor poder redutor (ou equivalente);
- a ordenação dos metais por ordem crescente do seu poder redutor é: ouro, cobre, ferro.

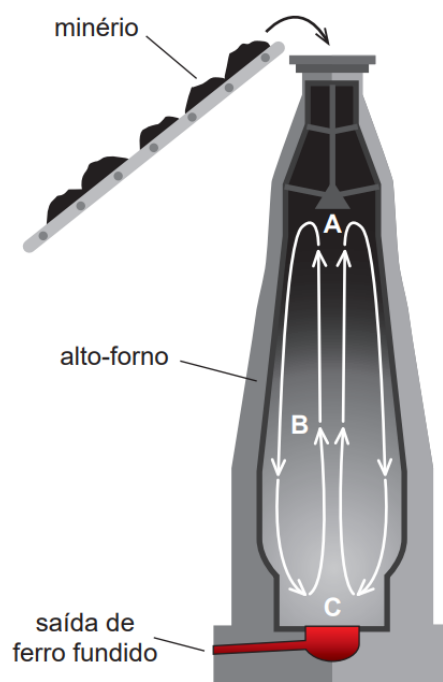
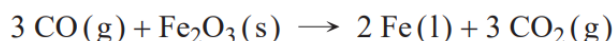
Exemplo de resposta:

O maior poder redutor do material significa que este é mais facilmente oxidado e, por isso, estará mais corroído. Deste modo, as peças de ferro estavam bastante corroídas; logo, o ferro tem o maior poder redutor e, pelo mesmo motivo, o ouro terá o menor poder redutor. Assim, a ordenação dos metais por ordem crescente do seu poder redutor é: ouro, cobre, ferro.

5. Os artefactos de ferro são fabricados desde a Antiguidade, sendo frequente encontrá-los em naufrágios de diferentes épocas.

Atualmente, a maior parte do ferro é obtida a partir de minério contendo elevada percentagem de trióxido de ferro, $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$, num alto-forno, tal como representado na Figura 3.

As reações químicas que ocorrem no alto-forno podem ser traduzidas, de forma simplificada, por



*** 5.1.** Complete o texto seguinte, selecionando a opção correta para cada espaço.

Escreva, na folha de respostas, cada uma das letras seguida do número que corresponde à opção selecionada.

A reação química apresentada é uma reação de ____ **a)** ____ . Nessa reação, a substância que apresenta ligações metálicas é representada por ____ **b)** ____ .

Tendo em conta as correntes de convecção, representadas no interior do forno, o ar que está a uma temperatura superior situa-se na zona ____ **c)** ____ .

O ferro fundido obtido escorre para o exterior do forno, onde solidifica. Durante este processo de mudança de fase, e enquanto a temperatura se mantém constante, a energia interna do ferro ____ **d)** ____ .

a)	b)	c)	d)
1. oxidação-redução	1. Fe_2O_3	1. A	1. diminui
2. ácido-base	2. Fe	2. B	2. mantém-se
3. precipitação	3. CO_2	3. C	3. aumenta

*** 5.1.** (a) – (1); (b) – (2); (c) – (3); (d) – (1).

(a) – observe que o número de oxidação do ferro passou de um valor positivo para zero, sendo esta, portanto, uma reação de oxidação-redução.

(b) – uma ligação metálica é feita entre metais, pelo que a única opção que representa isso é entre os átomos de ferro, Fe.

(c) – o ar mais quente situa-se mais superiormente e o ar mais frio inferiormente. Deste modo, a posição A representa a posição onde se encontra o ar quente.

(d) – a energia interna é dada por $E_i = E_p + E_c$, pelo que a mudança do estado físico do ferro permite uma manutenção da energia cinética, mas diminuição da energia potencial, levando à diminuição da energia interna do ferro.

*** 5.2.** Este processo de produção de ferro, Fe (l), tem a desvantagem de produzir um gás com efeito de estufa, o dióxido de carbono, CO_2 (g).

Considere que o minério usado contém 80% de Fe_2O_3 (s) ($M = 159,70 \text{ g mol}^{-1}$) e que o rendimento da reação de produção de Fe (l) é 79%.

Calcule a massa de CO_2 (g) ($M = 44,01 \text{ g mol}^{-1}$) produzida na reação de 1,0 tonelada de minério, com excesso de CO (g).

Apresente todos os cálculos efetuados.

*** 5.2.**

- Cálculo da massa de Fe_2O_3 numa tonelada de minério ($8,00 \times 10^5 \text{ g}$)

Havendo excesso de CO , não é preciso haver preocupação com o reagente limitante.

Deste modo, a massa de Fe_2O_3 numa tonelada é $\frac{80}{100} \times 10^3 = 8,00 \times 10^5 \text{ g}$

- Cálculo da quantidade estequiométrica de CO_2 ($8,00 \times 10^5 \text{ g}$)

Através da estequiometria da reação, e sabendo que $n = \frac{m}{M}$, tem-se

$$\frac{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{3 \text{ mol CO}_2} = \frac{\frac{8,00 \times 10^5 \text{ g}}{159,70 \text{ g mol}^{-1}}}{n} \Leftrightarrow n = 1,50 \times 10^4 \text{ mol}$$

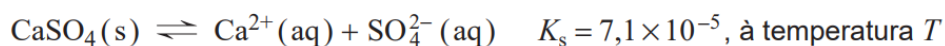
- Cálculo da massa de CO_2 produzido ($8,00 \times 10^5 \text{ g}$)

Como o rendimento é de 79%, a massa de CO_2 produzido é

$$\frac{79}{100} \times (1,50 \times 10^4) \times 44,01 = 5,2 \times 10^5 \text{ g}$$

8. A dessalinização da água do mar permite obter água potável a partir de água salgada.

8.1. Neste processo, pode ser necessário acidificar a água do mar pela adição de uma solução aquosa de ácido sulfúrico, H_2SO_4 ($M = 98,08 \text{ g mol}^{-1}$). Os iões SO_4^{2-} podem conduzir à precipitação dos iões Ca^{2+} , existentes na água do mar, sob a forma de sulfato de cálcio, CaSO_4 . Entre o precipitado e os iões em solução estabelece-se um equilíbrio que pode ser traduzido por



*** 8.1.1.** A solubilidade, s , do sulfato de cálcio é dada por

(A) K_s^2 (B) $\sqrt{K_s}$ (C) $4 K_s^5$ (D) $\sqrt[5]{\frac{K_s}{4}}$

*** 8.1.1.** (B)

A concentração em equilíbrio do Ca^{2+} e do SO_4^{2-} é dado por s , em ambos, visto não haver nenhum coeficiente estequiométrico. Deste modo, $K_s = s^2 \Leftrightarrow s = \sqrt{K_s}$

- * 8.1.2. Para estudar o efeito da adição de $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ a uma solução contendo $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$, preparou-se 500 cm^3 de uma solução com a concentração $1,05 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ deste ião, idêntica à que existe numa determinada água do mar.

Considere que, nesta situação, a concentração de $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ é igual à concentração de $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$.

Determine o volume máximo de solução aquosa de H_2SO_4 ($\rho = 1,28 \text{ g cm}^{-3}$), com 30% em massa de H_2SO_4 , que pode ser adicionado àquela solução sem que ocorra precipitação de CaSO_4 , à temperatura T .

Admita que é desprezável a variação de volume devido à adição de $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$.

Apresente todos os cálculos efetuados.

* 8.1.2.

- Cálculo da concentração máxima de $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ no equilíbrio

Sabe-se que, em equilíbrio, $K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$. Como queremos saber o volume máximo possível de ser adicionado, devemos saber o máximo de SO_4^{2-} que pode ser adicionado, para a concentração inicial de Ca^{2+} existente.

Assim, tem-se

$$7,1 \times 10^{-5} = (1,05 \times 10^{-2}) \times [\text{SO}_4^{2-}] \Leftrightarrow [\text{SO}_4^{2-}] = 6,76 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

- Cálculo da massa de H_2SO_4 em 500 cm^3 da solução (0,332 g)

O ácido sulfúrico é um ácido forte, pelo que a estequiometria entre o ácido ionizado e não ionizado é 1:1. Portanto, para a massa de H_2SO_4 em 500 cm^3 da solução, tem-se

$$m = n \times M \quad n = cV \Rightarrow m = cV \times M \quad m = (6,76 \times 10^{-3}) \times 0,500 \times 98,08 = 0,332 \text{ g}$$

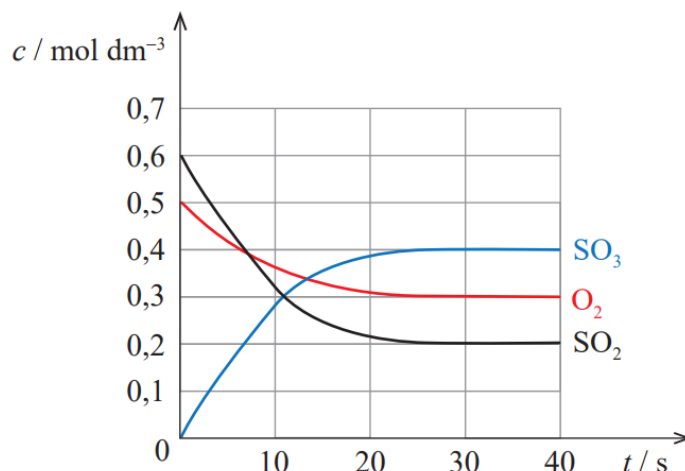
- Cálculo do volume máximo de $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ (0,87 cm^3)

Desta forma, para esta massa de H_2SO_4 , tem-se uma percentagem em massa de 30%, pelo que o volume máximo será dado por

$$m \times \frac{30}{100} = 0,332 \Leftrightarrow m = 1,11 \text{ g} \quad \rho = \frac{m}{V} \Leftrightarrow V = \frac{m}{\rho} \quad V = \frac{1,11}{1,28} = 0,87 \text{ cm}^3$$

9. Uma das etapas da produção de ácido sulfúrico, H_2SO_4 , envolve um equilíbrio químico, em fase gasosa, entre as substâncias $\text{SO}_3(\text{g})$, $\text{SO}_2(\text{g})$ e $\text{O}_2(\text{g})$.

Num reator fechado e indeformável, a uma determinada temperatura, estudou-se a evolução da concentração, c , de cada uma das substâncias ao longo do tempo, t , tendo-se obtido o gráfico representado na Figura 6.



* 9.1. Inicialmente, foram colocados no reator

- (A) SO_2 e SO_3
- (B) SO_2 e O_2
- (C) SO_3 e O_2
- (D) SO_3 , SO_2 e O_2

* 9.1. (B)

Ao observar o gráfico, tem-se inicialmente no reator nenhuma concentração de SO_3 , mas há concentração de O_2 e SO_2 , pelo que essas foram as espécies adicionadas.

9.2. A expressão da constante de equilíbrio, K_c , é

- (A) $\frac{[\text{SO}_3]_e}{[\text{SO}_2]_e [\text{O}_2]_e}$
- (B) $\frac{[\text{SO}_2]_e^2 [\text{O}_2]_e}{[\text{SO}_3]_e^2}$
- (C) $\frac{[\text{SO}_3]_e^2}{[\text{SO}_2]_e^2 [\text{O}_2]_e}$
- (D) $\frac{[\text{SO}_2]_e [\text{O}_2]_e}{[\text{SO}_3]_e}$

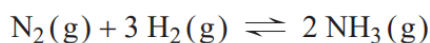
9.2. (C)

Esta é uma reação de produção de SO_3 , pelo que a constante de equilíbrio será com o produto no numerador e os reagentes no denominador, $\frac{[\text{SO}_3]_e^2}{[\text{SO}_2]_e^2 [\text{O}_2]_e}$.

Exame Nacional de 2025 - 2.ª fase

1. A síntese de Haber-Bosch é um processo industrial de produção de amoníaco, $\text{NH}_3(\text{g})$, a partir de dinitrogénio, $\text{N}_2(\text{g})$, e di-hidrogénio, $\text{H}_2(\text{g})$.

Esta reação pode ser traduzida por



- 1.1. Com o objetivo de maximizar a produção de $\text{NH}_3(\text{g})$, a reação foi estudada em diferentes condições de pressão e de temperatura.

A tabela apresenta a fração molar do $\text{NH}_3(\text{g})$, em equilíbrio, em determinadas condições de pressão e de temperatura.

Pressão / atm \ Temperatura / °C	10	100	1000
400	0,04	0,25	0,80
500	0,01	0,11	0,57
600	0,005	0,05	0,31

- 1.1.1. A quantidade de $\text{NH}_3(\text{g})$, em equilíbrio, é maximizada quando se utiliza

- (A) maior pressão e maior temperatura.
- (B) maior pressão e menor temperatura.
- (C) menor pressão e menor temperatura.
- (D) menor pressão e maior temperatura.

1.1.1. Versão 1 – (B);

A tabela fornece a fração molar de amoníaco, ou seja, o quociente entre a quantidade de amoníaco e a quantidade total da amostra, $\frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{total}}}$.

Deste modo, devemos escolher o componente da tabela que valor mais próximo de 1, que será quando a temperatura é 400 °C e 1000 atm.

- * 1.1.2. Num reator indeformável, no qual se criou previamente o vácuo, colocaram-se 0,880 mol de cada um dos reagentes.

Quando o equilíbrio foi atingido, existiam no reator 0,616 mol de $\text{H}_2(\text{g})$.

Conclua, considerando os dados da tabela, quais as condições de pressão e de temperatura em que foi realizada a experiência.

Apresente todos os cálculos efetuados.

* 1.1.2.

- Cálculo da quantidade de N_2 consumida até ser atingido o equilíbrio (0,088 mol)

Sabemos que foram adicionados inicialmente 0,880 mol de N_2 e H_2 . Sabemos também que são necessários três vezes mais H_2 para uma mesma quantidade de N_2 . Assim, e sabendo que foram consumidos $0,880 - 0,616 = 0,264$ mol de H_2 , foram então consumidos $\frac{0,264}{3} = 0,088$ mol de N_2 .

- Calcula as quantidades de N_2 e NH_3 presentes no equilíbrio (0,792 mol e 0,176 mol, respetivamente)

Desta forma, conseguimos calcular qual a quantidade em equilíbrio das restantes substâncias e, consequentemente, determinar a fração molar do amoníaco.

Na etapa anterior, como foram consumidos 0,088 mol de N_2 , existem:

$$0,880 - 0,088 = 0,792 \text{ mol em equilíbrio de } N_2.$$

Como a estequiometria é 1:2 para o N_2 e NH_3 , existe então em equilíbrio, sabendo que no início não havia amoníaco no reator, $2 \times n_{N_2, \text{consumido}} = 2 \times 0,088 = 0,176$ mol.

- Calcula a fração molar do NH_3 no equilíbrio (0,111) e indicação das condições de pressão e temperatura da experiência (100 atm e 500 °C, respetivamente).

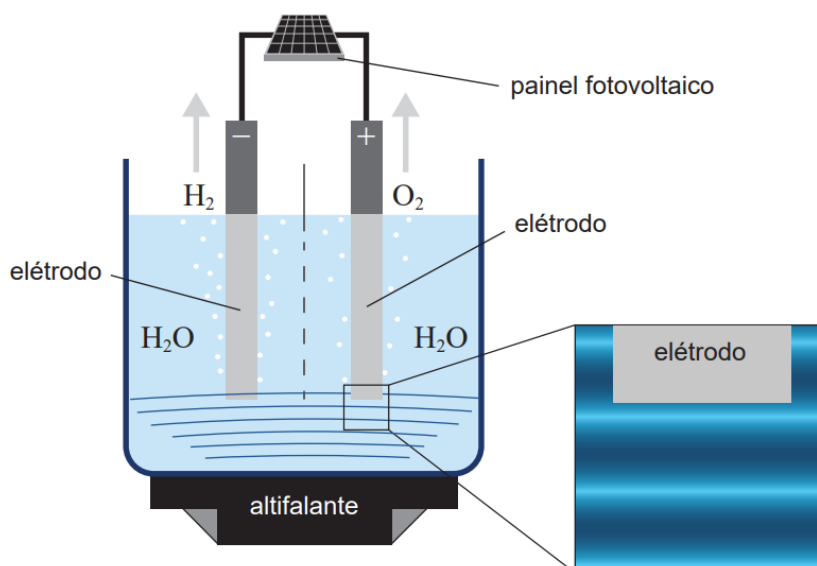
Desta forma, sabendo a quantidade em equilíbrio de todas as substâncias, temos:

$$x_{NH_3} = \frac{n_{NH_3}}{n_{total}} = \frac{n_{NH_3}}{n_{N_2} + n_{H_2} + n_{NH_3}} = \frac{0,176}{0,792 + 0,616 + 0,176} \Leftrightarrow x_{NH_3} = 0,111$$

Assim, cruzando a informação com a tabela, esta fração molar corresponde a condições de pressão e temperatura de 100 atm e 500 °C, respetivamente.

2. O di-hidrogénio, necessário para a produção de amoníaco, pode ser produzido por eletrólise da água.

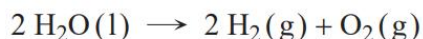
A eletrólise da água, $H_2O(l)$, é uma reação de oxidação-redução provocada pela passagem de corrente elétrica contínua entre dois elétrodos mergulhados na água, formando di-hidrogénio, $H_2(g)$, e dioxigénio, $O_2(g)$, como se representa esquematicamente na Figura 1. Obtém-se «hidrogénio verde» quando, para a eletrólise da água, se recorre a energia elétrica proveniente de fontes renováveis.



Investigações recentes mostram que a eficiência da produção de $\text{H}_2(\text{g})$ aumenta quando se submetem os elétrodos a ultrassons, uma vez que os gases formados são mais rapidamente removidos da superfície dos elétrodos.

No destaque lateral da Figura 1, representam-se as zonas de compressão e de rarefação da água, junto ao elétrodo positivo, formadas devido à propagação dos ultrassons emitidos pelo altifalante.

*** 2.1.** A eletrólise da água pode ser traduzida por



Nesta reação, o hidrogénio

- (A) reduz-se, pois o seu número de oxidação aumenta.
- (B) oxida-se, pois o seu número de oxidação aumenta.
- (C) reduz-se, pois o seu número de oxidação diminui.
- (D) oxida-se, pois o seu número de oxidação diminui.

*** 2.1.** Versão 1 – (C);

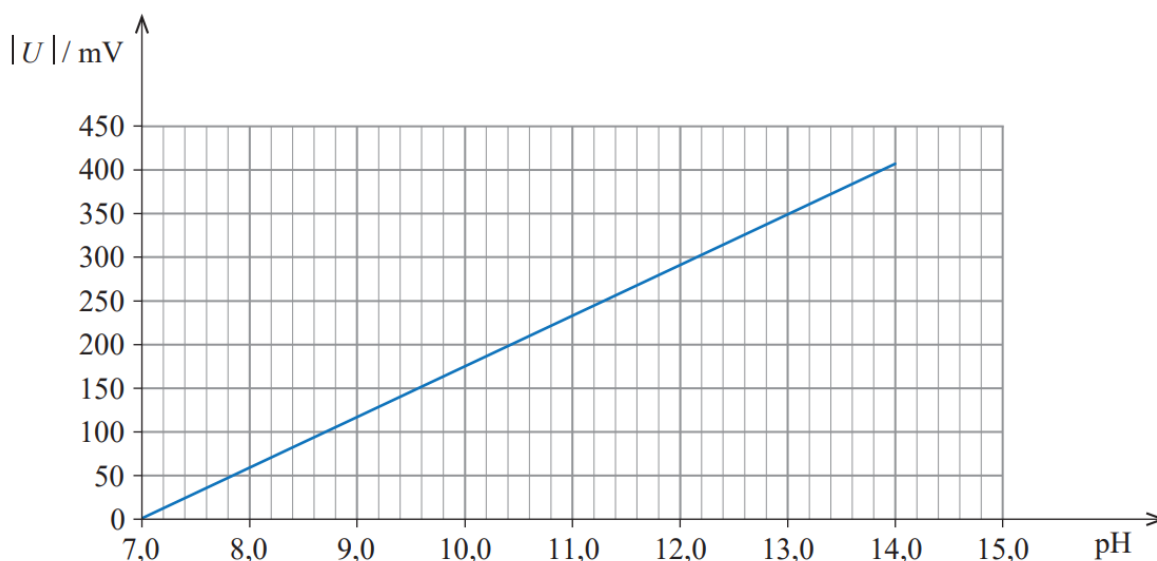
Na água, o número de oxidação do oxigénio é -2 (possui outros valores em outras substâncias), pelo que o número de oxidação do hidrogénio será, para que o resultado seja zero, $+1$, pois $-2 + 2x = 0 \Leftrightarrow x = +1$.

No H_2 , como está o elemento sozinho, o seu número de oxidação será 0 , pelo que o hidrogénio perdeu um eletrão, e, portanto, **reduz-se, pois o seu número de oxidação diminui**.

*** 2.5.** A passagem de corrente elétrica através da água pode ser facilitada adicionando-se, por exemplo, hidróxido de potássio, KOH ($M = 56,11 \text{ g mol}^{-1}$), uma base forte muito solúvel em água.

O pH da solução pode ser medido com um aparelho medidor de pH. Este possui dois elétrodos, entre os quais se estabelece uma diferença de potencial, U , que é função do pH da solução.

A Figura 4 apresenta o gráfico do módulo da diferença de potencial, $|U|$, em função do pH da solução em análise, a 25°C .



Admita que, ao medir o pH de uma solução de KOH, se estabelece uma diferença de potencial aos terminais dos elétrodos idêntica à que se obteria aos terminais de uma resistência de $2,0 \times 10^6 \Omega$ percorrida por uma corrente de $1,75 \times 10^{-7} \text{ A}$.

Determine a massa de KOH necessária para preparar 500 cm^3 dessa solução.

Apresente todos os cálculos efetuados.

(Contém conteúdos de Física 10)

*** 2.5.**

- Cálculo da diferença de potencial aos terminais dos elétrodos (0,350 V)

Para se obter a diferença de potencial numa solução de KOH, tem-se

$$U = R I \quad U = (2,0 \times 10^6) \times (1,75 \times 10^{-7}) \Leftrightarrow U = 0,350 \text{ V}$$

- Obtenção, por leitura do gráfico, do pH da solução aquosa de KOH (13,0)

Deste modo, no gráfico, 0,350 V corresponde a 350 mV, que corresponde ao pH 13,0.

- Cálculo da concentração de OH^- em solução ($1,01 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$)

Assim, a concentração de KOH será igual à concentração de OH^- , já que se trata de uma base forte com dissociação completa.

$$10^{-\text{pH}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \quad 10^{-13,0} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad 1,012 \times 10^{-14} = 10^{-13,0} \times [\text{OH}^-] \Leftrightarrow [\text{OH}^-] = 1,01 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$$

- Cálculo da massa de KOH que se dissolveu (2,8 g)

Ao sabermos a concentração de KOH, conseguimos determinar a sua massa em 500 mL.

$$m = n M \quad \text{e} \quad n = c V \Rightarrow m = c V M \Leftrightarrow m = (1,01 \times 10^{-1}) \times 0,500 \times 56,11 \Leftrightarrow m = 2,8 \text{ g}$$

2.6. Ao dissolver KOH(s) em água, verifica-se um aumento da temperatura da solução.

A dissolução do KOH(s) em água ocorre por

- (A) ionização e apresenta $\Delta H > 0$.
- (B) ionização e apresenta $\Delta H < 0$.
- (C) dissociação e apresenta $\Delta H > 0$.
- (D) dissociação e apresenta $\Delta H < 0$.

2.6. Versão 1 – (D);

Como se trata de uma base forte, a sua dissolução ocorre por dissociação dos elementos.

Como a temperatura da solução aumentou, significa que houve libertação de energia da reação química na dissolução de KOH. Assim, significa que a variação de entalpia da reação, ΔH , é negativa, pois perdeu-se energia para o exterior.

6. A utilização do «hidrogénio verde» na produção de amoníaco, $\text{NH}_3(\text{g})$, tem incentivado a exploração do $\text{NH}_3(\text{g})$ como combustível ambientalmente mais sustentável do que os combustíveis fósseis.

A combustão do $\text{NH}_3(\text{g})$ pode ser traduzida por



- * 6.3.** Para estudar a reação de combustão do $\text{NH}_3(\text{g})$, colocaram-se, num motor de teste, 2,3 mol de $\text{NH}_3(\text{g})$, com excesso de $\text{O}_2(\text{g})$.

Considere que, nas condições em que se realizou a combustão, o volume molar é $24,1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e o rendimento da reação é 30%.

Determine o volume de $\text{N}_2(\text{g})$ formado na combustão.

Apresente todos os cálculos efetuados.

*** 6.3.**

- Cálculo da quantidade de $\text{N}_2(\text{g})$ formado de acordo com a estequiometria da reação (1,15 mol)

Para obter o volume de $\text{N}_2(\text{g})$ formado, devemos então determinar a quantidade de N_2 formado, tanto a nível estequiométrico, como após aplicarmos o rendimento da reação, de forma a obter o volume de gás formado, por aplicação do volume molar.

Assim, ao admitirmos que há $\text{O}_2(\text{g})$ em excesso, tem-se

$$\frac{4 \text{ mol NH}_3}{2 \text{ mol N}_2} = \frac{2,3 \text{ mol NH}_3}{n} \Leftrightarrow n = 1,15 \text{ mol N}_2$$

- Cálculo da quantidade de $\text{N}_2(\text{g})$ formado de acordo com o rendimento da reação (0,345 mol)

Com o rendimento da reação, vem $\frac{30}{100} \times 1,15 = 0,345 \text{ mol N}_2$

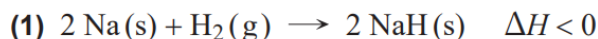
- Cálculo do volume de $\text{N}_2(\text{g})$ formado ($8,3 \text{ dm}^3$)

$$V_m = \frac{V}{n} \Leftrightarrow V = 0,345 \times 24,1 = 8,3 \text{ dm}^3$$

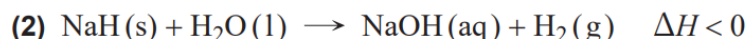
Exame Nacional de 2025 - 1.ª fase

8. O armazenamento e o transporte do di-hidrogénio, H_2 , têm sido estudados com vista à utilização deste gás como recurso energético.

Num laboratório, estuda-se um processo de armazenar quimicamente o H_2 sob a forma de hidretos sólidos, mais fáceis e seguros de transportar, como é o caso do hidreto de sódio, NaH , cuja formação pode ser traduzida por



Na reação entre o NaH e a água, forma-se H_2 , de acordo com a equação



Admita que, nas reações (1) e (2), os reagentes se transformam completamente em produtos de reação e que não existem reações paralelas.

- * 8.1. Nas substâncias NaH e H_2O , o número de oxidação do hidrogénio é

- (A) +1 em ambas.
- (B) -1 e +1, respetivamente.
- (C) -1 em ambas.
- (D) +1 e -1, respetivamente.

- * 8.1. Versão 1 – (B);

As substâncias envolvidas são eletricamente neutras, ou seja, a soma dos números de oxidação dos elementos deve ser zero. No NaH , como o sódio possui sempre número de oxidação +1, o número de oxidação do H deverá ser, naturalmente -1, pois $(+1) + x = 0 \Leftrightarrow x = -1$

Na água, o número de oxidação do oxigénio é -2 (possui outros valores em outras substâncias), pelo que o número de oxidação do hidrogénio será, para que o resultado seja zero, +1, pois $-2 + 2x = 0 \Leftrightarrow x = +1$.

- 8.2. No processo que envolve as reações (1) e (2), é _____ energia e, no final, a quantidade de $H_2(g)$ que se forma é _____ quantidade de $H_2(g)$ inicial.

- (A) libertada ... o dobro da
- (B) libertada ... igual à
- (C) absorvida ... o dobro da
- (D) absorvida ... igual à

*** 8.2. Versão 1 – (A);**

Observe que a variação da entalpia de ambas as reações é negativa, pelo que houve **libertação de energia** (naturalmente, se fosse positivo, haveria absorção de energia).

A segunda parte do exercício pode ser considerada como uma ratoeira. Observe que no final da reação (2), temos um mole de H_2 formado. Formou-se 1 mol de H_2 para 1 mol de NaH. No entanto, na reação (1), formaram-se 2 mol de NaH. Ou seja, a partir do obtido na reação (1), seria formado, admitindo que temos água em excesso na reação (2), 2 mol H_2 , ou seja, **o dobro da quantidade** de H_2 (g) inicial, porque a estequiometria, considerando ambas as reações, fica 1 mol H_2 reagente (1) : 2 mol NaH : 2 mol H_2 produto (2).

*** 8.3. Na reação (2), forma-se H_2 (g) e uma solução aquosa de hidróxido de sódio, NaOH (aq), uma base forte.**

Considere que se obtêm 270 cm^3 de NaOH (aq), de pH 13,78, a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Admita que, nas condições de pressão e de temperatura em que este processo foi estudado, o volume molar do H_2 (g) é $26,4\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}$.

Determine o volume de H_2 (g) formado.

Apresente todos os cálculos efetuados.

*** 8.3.****Etapas de raciocínio de resolução do item.**

- I) A instrução do item é obter o volume de H_2 formado. Como é informado o volume molar desse gás, podemos começar a prever que na etapa final será utilizada a expressão $V_m = \frac{V}{n}$.
- II) De forma intuitiva, como o NaOH e o H_2 estão no mesmo produto da reação, sabemos que ao descobrirmos a quantidade de NaOH formado, saberemos a quantidade de H_2 formado, já que nenhum deles estava presente no início da reação.
- III) Para descobrirmos a quantidade de NaOH formado, só temos o seu volume, mas sabemos que ao descobrirmos a quantidade de OH^- existente a partir do pH, acharemos a quantidade de NaOH, pela sua estequiometria ser 1:1 na dissociação do NaOH.

- Cálculo da concentração de OH^- na solução aquosa de NaOH ($0,610\text{ mol dm}^{-3}$)

$$10^{-\text{pH}} = [H_3O^+] \quad 10^{-13,78} = 1,66 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \quad 1,012 \times 10^{-14} = (1,66 \times 10^{-14}) \times [OH^-] \Leftrightarrow [OH^-] = 0,610 \text{ mol dm}^{-3}$$

É altamente recomendado determinar a concentração hidroxílica da forma feita acima, visto que a expressão $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, é incorreta e é considerada um erro de tipo 1, por ser um arredondamento das constantes da tabela de constante.

- Cálculo da quantidade de NaOH na solução (0,165 mol)

É sabido que o NaOH dissocia-se em água pela equação $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$, ou seja, 1 mol de OH^- na solução representa a mesma quantidade de NaOH originalmente na solução, o que permite determinar a quantidade de NaOH.

$$n = cV \quad n = 0,610 \times (270 \times 10^{-3}) = 0,165 \text{ mol}$$

- Cálculo da quantidade de NaOH na solução (0,165 mol)

Assim, também como a estequiometria entre o NaOH e o H_2 é 1:1, sabemos que foi formado 0,165 mol de H_2 .

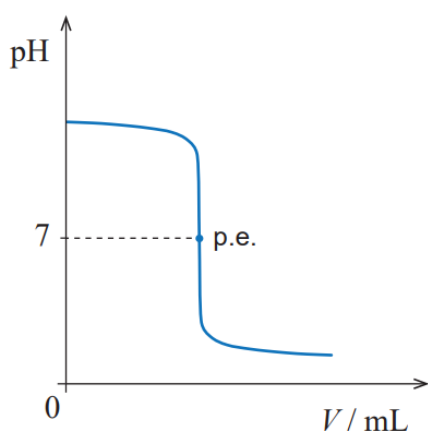
Deste modo, utilizando o volume molar, temos

$$V = V_m \times n \quad V = 26,4 \times 0,165 \Leftrightarrow V_{\text{H}_2} = 4,4 \text{ mol}$$

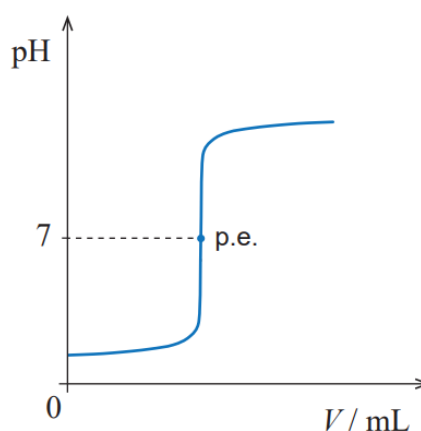
8.4. Procedeu-se à titulação de uma amostra de NaOH (aq), contida num balão de Erlenmeyer, com uma solução padrão de ácido clorídrico, HCl (aq), um ácido forte, contida numa bureta.

Selecione a opção que apresenta o esboço da curva da titulação, a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

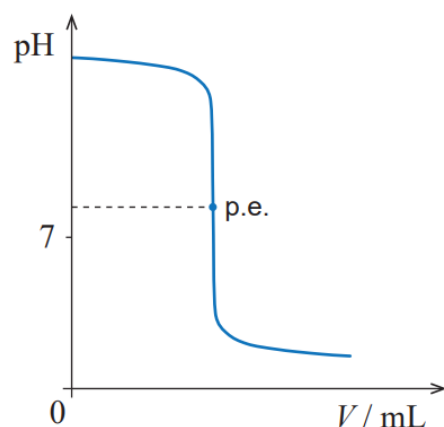
(A)



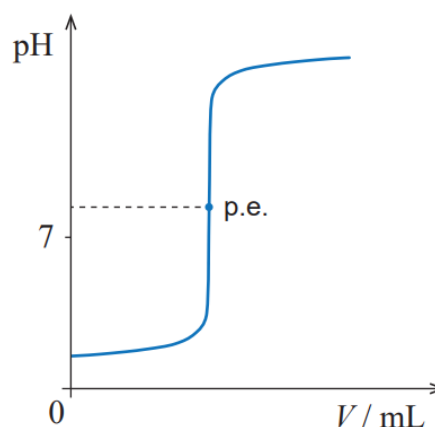
(B)



(C)



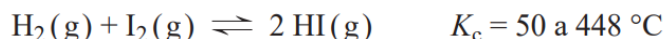
(D)



*** 8.4.** Versão 1 – (A);

A titulação de uma base forte com um ácido forte possuirá o ponto de equivalência próximo do pH 7,0, a 25 °C. Observe ainda que o que estava inicialmente no balão de Erlenmeyer era NaOH, pelo que no início da titulação o pH será bastante superior a 7,0.

9. A reação entre o di-hidrogénio, $H_2(g)$, e o di-iodo, $I_2(g)$, origina iodeto de hidrogénio, $HI(g)$, num equilíbrio que pode ser traduzido por



- * 9.2.** Num reator fechado, de volume V , foram introduzidas 2,0 mol de $I_2(g)$ e uma determinada quantidade de $H_2(g)$, não existindo inicialmente $HI(g)$ no reator.

Quando foi atingido o estado de equilíbrio, à temperatura de 448 °C, existiam 3,2 mol de $HI(g)$ no reator.

Determine a quantidade de $H_2(g)$ inicialmente introduzida no reator.

Apresente todos os cálculos efetuados.

*** 9.2.****Etapas de raciocínio de resolução do item.**

I) A instrução é determinar a quantidade de H_2 inicialmente no reator. Como observamos a quantidade formada de HI , podemos já perceber que será necessário determinar quanto foi consumido de reagentes e consequentemente fazer as relações adequadas com a constante de equilíbrio para se determinar quanto havia em equilíbrio de H_2 e consequentemente determinar quanto havia inicialmente.

- Cálculo da diminuição da quantidade de $I_2(g)$ até se atingir o equilíbrio químico (1,60 mol)

Como não havia HI no início da reação, foram produzidos 3,2 mol. Como a estequiometria de H_2 , I_2 e HI é 1:1:2, foram consumidos $\frac{3,2}{2} = 1,6$ mol de H_2 e I_2 .

- Obtenção da quantidade de $I_2(g)$ em equilíbrio (0,40 mol)

Deste modo, em equilíbrio, existem $2,0 - 1,6 = 0,4$ mol de I_2 em equilíbrio, a 448 °C.

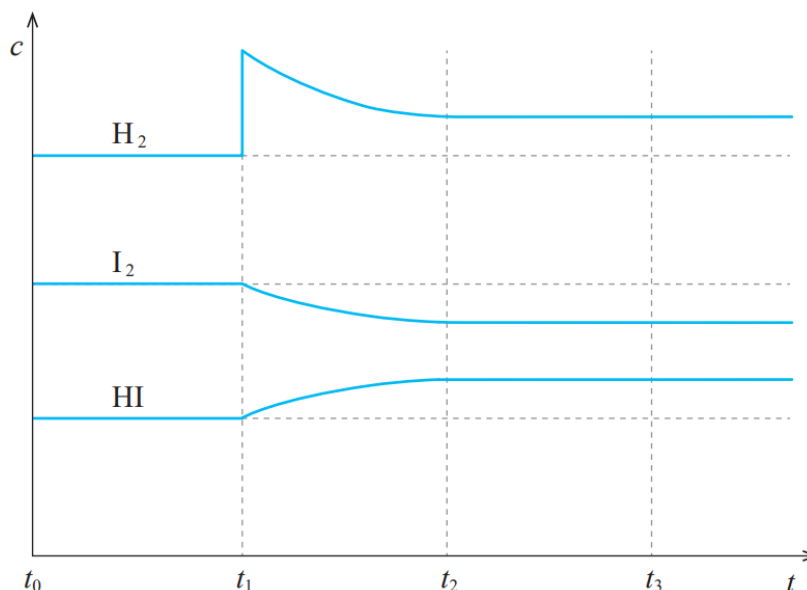
- Cálculo da quantidade de $H_2(g)$ inicialmente introduzida no reator (2,1 mol)

Esta é a etapa mais complexa. Ao sabermos o valor da constante de equilíbrio e a quantidade em equilíbrio de HI e I_2 , é possível determinar a quantidade de H_2 em equilíbrio e, consequentemente, a quantidade inicial de H_2 .

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \quad 50 = \frac{\left(\frac{3,2}{V}\right)^2}{\frac{n_{H_2}}{V} \times \frac{0,40}{V}} \Leftrightarrow n_{H_2} = 0,512 \text{ mol}$$

Assim, com esta quantidade em equilíbrio, e sabendo que foram consumidos 1,6 mol, a quantidade de H_2 inicial é a soma do consumido com a quantidade em equilíbrio, $0,512 + 1,6 = 2,1$ mol.

- * 9.3. A Figura 6 apresenta o esboço do gráfico, que não está à escala, das concentrações, c , das três substâncias envolvidas na reação química, a volume e a temperatura constantes, em função do tempo, t .



Complete o texto seguinte, selecionando a opção correta para cada espaço.

Escreva, na folha de respostas, cada uma das letras seguida do número que corresponde à opção selecionada.

Atendendo ao gráfico da Figura 6 e à equação química dada:

- o sistema, inicialmente em equilíbrio, foi perturbado pela **a)** no instante t_1 ;
- entre t_1 e t_2 , a velocidade da reação direta é **b)** à velocidade da reação inversa e, nesse intervalo de tempo, o quociente da reação, Q_c , é **c)** à constante de equilíbrio, K_c ;
- o quociente $\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$ entre os instantes t_2 e t_3 é **d)** ao quociente $\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$ entre os instantes t_0 e t_1 .

a)	b)	c)	d)
1. adição de H_2	1. superior	1. superior	1. superior
2. remoção de I_2	2. igual	2. igual	2. igual
3. adição de HI	3. inferior	3. inferior	3. inferior

*** 9.3.** Versão 1 – (a) – (1); (b) – (1); (c) – (3); (d) – (2).

Em (a), observa-se um aumento imediato e súbito da concentração de H_2 , que representa uma perturbação do sistema, nomeadamente a adição de H_2 . As outras substâncias não sofreram alteração em t_1 .

Em (b), observa-se que as concentrações de H_2 e I_2 diminuíram e a de HI aumentou, indicando uma reação que tem predominância do sentido direto. Além disso, pelo princípio de Le Châtelier, a reação vai evoluir no sentido direto da reação de modo a contrariar a perturbação efetuada em t_1 .

Em (c), o quociente da reação será inferior entre t_1 e t_2 , pois imediatamente após a adição de H_2 havia maior concentração de reagentes, pelo que o quociente $\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$ diminuiu. Com o evoluir do tempo, este quociente aumentou progressivamente, para que em equilíbrio exista $Q_c = K_c$, visto que a concentração de HI aumentou (o produto), e a de H_2 e I_2 diminuiu (os reagentes).

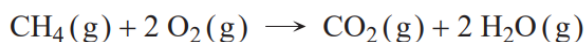
Em (d), a reação já se encontra em equilíbrio, visto que as concentrações permanecem constantes.

Assim, o quociente $\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$ será igual nos dois intervalos de tempo mencionados.

Exame Nacional de 2024 - Época Especial

2. O metano, $CH_4(g)$, tem um potencial de efeito de estufa muito superior ao do dióxido de carbono. Por esse motivo, em aterros sanitários ou em refinarias de petróleo, é preferível realizar a sua combustão, originando a libertação de dióxido de carbono.

A reação de combustão pode ser traduzida por



- 2.1. Num recipiente fechado, foram inseridas 2 mol de CH_4 e 3 mol de O_2 .

Nestas condições, e considerando a reação completa, o reagente limitante é o

- (A) CH_4 , obtendo-se 1 mol de H_2O .
 (B) CH_4 , obtendo-se 4 mol de H_2O .
 (C) O_2 , obtendo-se 2 mol de H_2O .
 (D) O_2 , obtendo-se 3 mol de H_2O .

2.1. (D)

De acordo com a estequiometria da reação, $1(CH_4):2(O_2)$, pode concluir-se que, considerando a reação completa, 2 mol de CH_4 reagiriam com 4 mol de O_2 . Como só foram inseridas 3 mol de O_2 , conclui-se que o reagente limitante é o dioxigénio, o que elimina as opções (A) e (B).

A mesma conclusão pode ser obtida comparando as frações $\frac{\text{Quantidade de reagente}}{\text{Coeficiente estequiométrico}}$ para CH_4 e O_2 :

$$\frac{2 \text{ mol}}{1}(CH_4) < \frac{3 \text{ mol}}{2}(O_2) \Rightarrow \text{o dioxigénio é o reagente limitante}$$

O produto obtido numa reação é determinado a partir do reagente limitante.

De acordo com a estequiometria da reação, $1(O_2):1(H_2O)$, considerando a reação completa, a partir de 3 mol de O_2 , obter-se-iam 3 mol de H_2O , o que está de acordo com a opção (D).

3. A reação entre o monóxido de carbono, CO, e a água, em fase gasosa, permite obter di-hidrogénio, num equilíbrio traduzido por



* 3.1. Complete o texto seguinte, selecionando a opção correta para cada espaço.

Escreva, na folha de respostas, cada uma das letras seguida do número que corresponde à opção selecionada.

Num reator vazio, fechado e indeformável, introduziram-se CO (g) e H₂O (g). Até ser atingido o equilíbrio químico, a concentração dos reagentes a), e a velocidade da reação direta é b) à velocidade da reação inversa. A reação direta é favorecida pela diminuição da c).

a)	b)	c)
1. aumenta	1. inferior	1. pressão
2. diminui	2. igual	2. temperatura
3. mantém-se	3. superior	3. concentração de CO (g)

3.1. (a) – (2); (b) – (3); (c) – (2)

Como, num reator vazio, fechado e indeformável, se introduziram inicialmente apenas CO(g) e H₂O(g), reagentes da reação, até ser atingido o equilíbrio químico, a concentração dos reagentes **diminui**, e a velocidade da reação direta é **superior** à velocidade da reação inversa, pelo que (a) – (2) e (b) – (3).

À medida que o tempo passa, a velocidade da reação no sentido direto vai diminuindo, porque as concentrações dos reagentes também vão diminuindo. A velocidade da reação no sentido inverso vai aumentando, devido ao aumento da concentração dos produtos da reação. Após atingido o estado de equilíbrio, as velocidades das reações direta e inversa são iguais.

Como $\Delta H < 0$, a reação é exotérmica no sentido direto. De acordo com o Princípio de Le Châtelier, as reações exotérmicas são favorecidas pela diminuição de temperatura, que faz evoluir a reação no sentido direto, aumentando a constante de equilíbrio. A reação direta é favorecida pela diminuição da **temperatura**, pelo que (c) – (2).

Note-se que, como todos os componentes são gasosos e não há variação do número total de moles de partículas na passagem de reagentes a produtos, a diminuição da pressão não altera o estado de equilíbrio. De acordo com o Princípio de Le Châtelier, com a diminuição da concentração de CO(g), seria favorecida a reação inversa.

- * 3.2. Considere que, num reator fechado e indeformável, de volume V , mantido à temperatura T , existem, num determinado instante, 0,2 mol de CO(g) , 5,0 mol de $\text{H}_2\text{O(g)}$, 4,0 mol de $\text{CO}_2\text{(g)}$ e 1,0 mol de $\text{H}_2\text{(g)}$.

Desde esse instante, e até se atingir o equilíbrio químico, todos os constituintes do sistema reacional alteraram a sua quantidade em 0,15 mol.

Determine a quantidade de CO(g) no reator quando se atinge o equilíbrio.

Apresente todos os cálculos efetuados.

3.2. $n = 0,35 \text{ mol}$

Constante de equilíbrio: $K_c = 1,8$

$n(\text{CO}_2\text{(g)}) = 0,2 \text{ mol}$; $n(\text{H}_2\text{O(g)}) = 5,0 \text{ mol}$; $n(\text{CO}_2\text{(g)}) = 4,0 \text{ mol}$; $n(\text{H}_2\text{(g)}) = 1,0 \text{ mol}$

Variação das quantidades dos constituintes do sistema até ao equilíbrio: 0,15 mol

- Identificação do sentido em que ocorre a reação até atingir o equilíbrio:

$$\text{Quociente da reação: } Q = \frac{[\text{CO}_2] \times [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \times [\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow Q = \frac{(4,0/V) \times (1,0/V)}{(0,2/V) \times (5,0/V)} = 4,0 \quad (\text{à temperatura } T)$$

Como $Q > K_c$, para se atingir o equilíbrio, a reação evolui no sentido inverso.

- Quantidade de CO(g) quando se atinge o equilíbrio:

	CO(g)	$+$	$\text{H}_2\text{O(g)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}_2\text{(g)}$	$+$	$\text{H}_2\text{(g)}$
Quantidades iniciais/mol	0,2		5,0		4,0		1,0
Variação das quantidades/mol	+0,15		+0,15		-0,15		-0,15
Quantidades finais/mol	0,35		5,15		3,85		0,85

$$\text{Verificação: No equilíbrio, } K_c = \frac{3,85 \times 0,85}{0,35 \times 5,15} = 1,8 \quad (\text{à temperatura } T)$$

A quantidade de CO(g) no reator, quando se atinge o equilíbrio, é 0,35 mol.

5. A água do mar contém vários sais dissolvidos.

Para simular uma água do mar, preparou-se, em laboratório, uma solução contendo quatro sais.

Na tabela, estão registadas a concentração mássica e a solubilidade em água, a 25 °C, desses sais.

Sal	Concentração mássica / g dm ⁻³	Solubilidade em água / g dm ⁻³
Cloreto de sódio, NaCl	29,7	357
Dicloreto de magnésio, MgCl ₂	3,32	542
Sulfato de cálcio, CaSO ₄	1,80	2,1
Brometo de sódio, NaBr	0,55	946

* 5.1. Qual é o primeiro sal a precipitar durante a evaporação de uma amostra dessa solução?

(A) NaCl

(B) MgCl₂

(C) CaSO₄

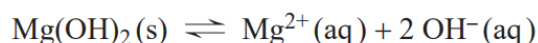
(D) NaBr

5.1. (C)

O primeiro sal a precipitar durante a evaporação de uma amostra da solução em estudo é o que tiver menor solubilidade e o que estiver mais próximo da saturação, ou seja, o CaSO₄, de solubilidade 2,1 g dm⁻³ e de concentração mássica 1,80 g dm⁻³.

A opção correta é a (C).

* 5.2. O ião magnésio pode ser extraído da água do mar mediante a sua precipitação sob a forma de di-hidróxido de magnésio, Mg(OH)₂(s), estabelecendo-se um equilíbrio que pode ser traduzido por



Preveja, justificando, como varia a solubilidade do Mg(OH)₂(s) com a diminuição do pH, a temperatura constante.

Apresente um texto bem estruturado e utilize linguagem científica adequada.

5.2. De acordo com a definição de pH, $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$, a diminuição de pH, a temperatura constante, conduz a um aumento da concentração de H⁺(aq) ou H₃O⁺(aq).

Como, a temperatura constante, $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]$ se mantém, o aumento da concentração de H₃O⁺ provoca uma diminuição da concentração de OH⁻.

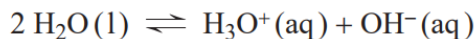
De acordo com o Princípio de Le Châtelier, a diminuição da concentração de OH⁻ faz evoluir o sistema em equilíbrio, traduzido pela equação em causa, no sentido de se formar mais OH⁻, ou seja, no sentido direto.

Assim, a diminuição do pH, a temperatura constante, conduz a um aumento da solubilidade do hidróxido de magnésio, Mg(OH)₂.

8. Numa aula laboratorial, pretende-se que os alunos efetuem medições de massas e de volumes e, posteriormente, determinem o número de iões hidróxido, OH^- , numa gota de água.

* 8.2. Outro grupo de alunos mediu um volume de $5,92 \text{ cm}^3$ para 120 gotas de água pura, à temperatura de 25°C .

A autoionização da água pode ser traduzida por



Determine o número de iões OH^- existentes, em média, numa gota de água pura.

Apresente todos os cálculos efetuados.

8.2. $2,99 \times 10^{12}$ iões OH^-

Produto iónico da água a 25°C : $K_w = 1,012 \times 10^{-14}$

Volume de 120 gotas de água a 25°C = $5,92 \text{ cm}^3$

Como $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]$ e, de acordo com a estequiometria da reação da autoionização da água, $1(\text{H}_3\text{O}^+) : 1(\text{OH}^-)$, na água (neutra) $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \Leftrightarrow K_w = [\text{OH}^-]^2$.

Assim, a 25°C , $[\text{OH}^-] = \sqrt{1,012 \times 10^{-14}} = 1,006 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$.

Como $n = c \times V$, a quantidade de iões OH^- existentes em $5,92 \text{ cm}^3$ (120 gotas) de água é:

$$n = 5,92 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \times 1,006 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} = 5,956 \times 10^{-10} \text{ mol}$$

A quantidade de iões OH^- existentes numa gota de água é:

$$\frac{5,956 \times 10^{-10} \text{ mol}}{120 \text{ gotas}} = 4,963 \times 10^{-12} \text{ mol}$$

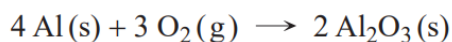
Como $N = n \times N_A$, o número de iões OH^- existentes, em média, numa gota de água pura é:

$$N = 4,963 \times 10^{-12} \text{ mol} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 2,99 \times 10^{12} \text{ iões } \text{OH}^-$$

Exame Nacional de 2024 - 2.ª Fase

- * **1.4.2.** Na Terra, a superfície refletora de alumínio dos espelhos é protegida por um vidro que impede o contacto do metal com o ar, evitando a sua deterioração.

A reação do alumínio com o dióxigénio do ar pode ser traduzida pela equação



Nesta reação, o alumínio é o

- (A) redutor, e o seu número de oxidação aumenta.
- (B) redutor, e o seu número de oxidação diminui.
- (C) oxidante, e o seu número de oxidação aumenta.
- (D) oxidante, e o seu número de oxidação diminui.

- * **1.4.2.** Versão 1 – (A);

Com o átomo isolado, o seu número de oxidação será 0, já que é eletricamente neutro. Ao calcular o valor do número de oxidação nos produtos, tem-se

$$2x + 3 \times (-2) = 0 \Leftrightarrow x = +3$$

Logo, $\Delta x = +3$

Assim, o alumínio oxidou, atuando como redutor, sendo que o seu número de oxidação aumentou.

- 5.3.** Na atmosfera, os óxidos de nitrogénio podem originar o ácido nítrico, HNO_3 , um ácido forte, e o ácido nitroso, HNO_2 , um ácido fraco, que contribuem para a acidificação da água da chuva.

Considere duas soluções aquosas, uma de HNO_3 , com pH 1,00, e outra de HNO_2 , com pH 2,16, ambas com a mesma concentração e à mesma temperatura.

- * **5.3.1.** Determine a constante de acidez, K_a , do HNO_2 para a temperatura considerada.

Apresente todos os cálculos efetuados.

- * **5.3.1.** • Cálculo da concentração da solução de HNO_3 ($1,000 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$)

Como o ácido nítrico é um ácido forte, é possível assumir que todo o seu ácido foi ionizado, pelo que a sua concentração é igual à concentração hidrogeniónica, ou seja, $[\text{HNO}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+]$.

$$\text{Logo, } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,000 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$$

- Cálculo da concentração de HNO_2 no equilíbrio ($9,308 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$)

Quando é referido no enunciado que a concentração de um ácido possui um certo valor, deve-se considerar que esta concentração refere-se à concentração total do ácido na solução, ou seja, $c_{\text{ácido total}} = c_{\text{ácido ionizado}} + c_{\text{ácido não ionizado}}$.

Observe ainda que no ácido nitroso, que é fraco, a concentração hidrogeniónica é diferente do ácido nítrico, justamente por ser mais fraco e nem toda a sua substância ionizar.

Deste modo, o enunciado refere que a concentração dos ácidos são iguais, pelo que se tem, em equilíbrio, a concentração de ácido nitroso:

$$1,000 \times 10^{-1} = 10^{-2,16} + c_{\text{ácido não ionizado}} \Leftrightarrow c_{\text{ácido não ionizado}} = 9,308 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

- Calcula a constante de acidez, K_a , do HNO_2

$$K_a = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]} \quad K_a = \frac{(10^{-2,16})^2}{9,308 \times 10^{-2}} \Leftrightarrow K_a = 5,14 \times 10^{-4}$$

5.3.2. Soluções de HNO_3 e de HNO_2 , de igual volume, foram tituladas com uma solução aquosa de uma base forte, NaOH , à temperatura de 25°C , até se atingir o ponto de equivalência.

O volume de titulante gasto para titular a solução de HNO_2 é _____ ao volume de titulante gasto para titular a solução de HNO_3 , e o pH no ponto de equivalência para a titulação de HNO_2 é _____ a 7.

- (A) inferior ... superior
- (B) inferior ... inferior
- (C) igual ... superior
- (D) igual ... inferior

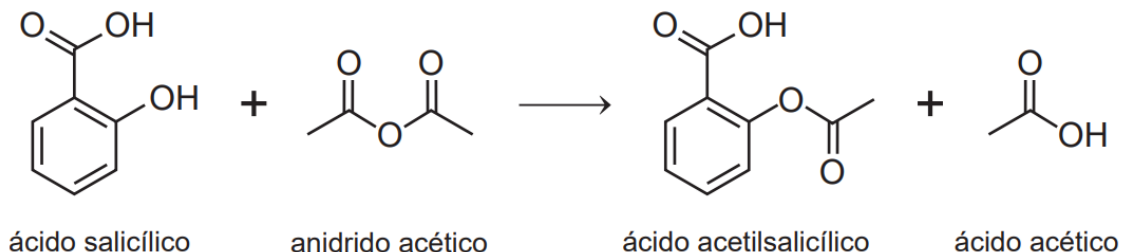
5.3.2. Versão 1 – (C);

Observe que neste caso é pedido para indicar se o volume é inferior ou igual. Numa titulação ácido-base, o ponto de equivalência é atingido quando as proporções estequiométricas estão de acordo com a equação química, ou seja, não existem substâncias em falta nem em excesso, sendo possível determinar a quantidade de ácido existente na solução (que reagiu completamente). Deste modo, como as concentrações dos ácidos possuem o mesmo valor, foi utilizado o **mesmo valor de titulante** para se reagir completamente com os ácidos nas soluções.

Por outro lado, quando se reage um ácido forte com uma base forte, o ponto de equivalência encontra-se no 7, enquanto uma base forte com um ácido fraco possui ponto de equivalência acima do 7, já que a base é forte e o ácido é fraco, ou seja, aquando das proporções estequiométricas corretas de acordo com a reação, existe maior concentração de OH^- do que de H_3O^+ .

6. O ácido acetilsalicílico é uma das substâncias mais utilizadas na redução da inflamação, da dor e da febre.

Na síntese desta substância, o ácido salicílico, $C_7H_6O_3$ ($M = 138,13 \text{ g mol}^{-1}$), reage com o anidrido acético, $C_4H_6O_3$ ($M = 102,10 \text{ g mol}^{-1}$ e $\rho = 1,08 \text{ g cm}^{-3}$), dando origem ao ácido acetilsalicílico, $C_9H_8O_4$ ($M = 180,17 \text{ g mol}^{-1}$), e ao ácido acético. Esta reação é catalisada por ácido sulfúrico e pode ser traduzida por



- 6.2. Ordene as ações identificadas pelas letras de **A** a **E**, de modo a reconstituir parte do procedimento que permite determinar experimentalmente o rendimento na síntese do ácido acetilsalicílico.

Escreva, na folha de respostas, a sequência correta das letras.

- A. Juntar o anidrido acético ao ácido salicílico.
- B. Medir a massa dos cristais de ácido acetilsalicílico.
- C. Secar os cristais de ácido acetilsalicílico.
- D. Adicionar o catalisador e agitar.
- E. Filtrar a vácuo os cristais obtidos.

6.2. Versão 1 – A, D, E, C, B

Observe que a função do catalisador é aumentar a velocidade de uma reação, pelo que será adicionado após a junção das duas substâncias. Após, filtra-se os diferentes cristais obtidos, a vácuo. Após a filtração, seca-se os cristais, para só assim medir a massa dos cristais de ácido acetilsalicílico (seca-se primeiro para não medir outras substâncias para além dos cristais).

- 6.3. Na reação de síntese, qual é, aproximadamente, a percentagem, em massa, dos átomos dos reagentes incorporados no ácido acetilsalicílico?

- (A) 32%
- (B) 75%
- (C) 49%
- (D) 57%

6.3. Versão 1 – (B);

Quando for solicitado para determinar a percentagem, em massa, dos **átomos dos reagentes incorporados**, é necessário relembrar que é solicitado a economia atómica percentual. Deste

modo, esta expressão é dada por Economia atómica (%) = $\frac{m_{\text{átomos dos reagentes no produto desejado}}}{m_{\text{total de átomos dos reagentes}}}$

Deste modo, a economia atómica não considera todos os produtos na reação. Neste caso, será determinada a economia atómica do ácido acetilsalicílico. Assim, o numerador representará a massa do produto, já que ele é originado a partir dos reagentes, pelo que, neste caso, tem-se

$$m/m (\%) = \frac{180,17}{138,13 + 102,10}$$

- * 6.4.** Adicionaram-se 5,00 cm³ de anidrido acético a 2,02 g de ácido salicílico e obtiveram-se 1,83 g de ácido acetilsalicílico.

Determine o rendimento da síntese do ácido acetilsalicílico.

Apresente todos os cálculos efetuados.

*** 6.4. Etapas de raciocínio de resolução do item.**

I) Observe que a solicitação do item é determinar o rendimento da síntese escolhida. Neste caso, já podemos, então, saber que deveremos realizar um quociente entre o valor previsto e o valor obtido.

II) A partir do enunciado, é informado quais são as substâncias fornecidas para a criação do ácido, bem como as suas massas. Deste modo, e sabendo que as substâncias devem estar em quantidade química para que seja possível fazer a comparação qual o reagente limitante da reação, obtém-se as quantidades das substâncias.

III) Finalmente, com as quantidades, transformamos em massa e obtemos o rendimento da reação.

- Calcula as quantidades de ácido salicílico ($1,462 \times 10^{-2}$ mol) de anidrido acético ($5,289 \times 10^{-2}$ mol)

A quantidade de ácido salicílico é dada por $m = \frac{2,02}{138,13} \Leftrightarrow m = 1,462 \times 10^{-2}$ mol

Para o anidrido acético, tem-se $\rho = \frac{m}{V}$, logo $m = 1,08 \times 5,00 \Leftrightarrow m = 5,400$ g

$$n = \frac{5,400}{102,10} \Leftrightarrow n = 5,289 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

- Identifica o reagente limitante (ácido salicílico)

A estequiometria é 1:1, pelo que o ácido salicílico é o reagente limitante, uma vez que se encontra em menor quantidade na solução.

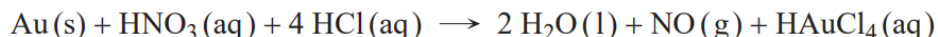
- Calcula o rendimento da reação de síntese do ácido acetilsalicílico (69,5%)

Portanto, sendo a reação completa quando se esgota o ácido salicílico, e considerando ainda que todas as substâncias têm a mesma estequiometria, tem-se que a massa que seria formada seria de $1,462 \times 10^{-2} \times 180,17 = 2,634$ g

Assim, o rendimento é dado por $\eta(\%) = \frac{1,83}{2,634} \times 100\% \Leftrightarrow \eta(\%) = 69,5\%$

Exame Nacional de 2024 - 1.ª Fase

2.2. A água régia é uma mistura de ácido nítrico, HNO_3 , e ácido clorídrico, HCl , que permite extrair o ouro presente em equipamentos eletrónicos, de acordo com a reação traduzida por



* 2.2.1. Nesta reação, o ouro é _____, e o HNO_3 é o agente _____.

(A) oxidado ... oxidante

(B) reduzido ... redutor

(C) oxidado ... redutor

(D) reduzido ... oxidante

* 2.2.1. Versão 1 – (A); Versão 2 – (D)

O átomo isolado terá número de oxidação 0.

Logo, e sabendo que o hidrogénio tem número de oxidação +1 e o cloro -1, e considerando que a soma das cargas elétricas no produto deverá ser 0 (pela equação química), tem-se que, nos produtos, que o número de oxidação do ouro é

$$(+1) + x + (4 \times (-1)) = 0 \Leftrightarrow x = +3$$

Assim, a variação será de +3 eletrões, pelo que o **ouro foi oxidado**.

Para analisar se o HNO_3 é o oxidante ou redutor, basta verificarmos o número de oxidação do nitrogénio, que é o único elemento que se mantém entre os reagentes e produtos. Seguindo o mesmo raciocínio, tem-se:

$$+1 + x - 3 \times 2 = 0 \Leftrightarrow x = +5 \quad \text{Nos produtos: } x - 3 = 0 \Leftrightarrow x = +3$$

O nitrogénio possui número de oxidação de +5 nos reagentes e número de oxidação +3 nos produtos, com variação de -2, **pelo que reduziu, sendo o agente oxidante**.

* 2.2.2. Determine o volume mínimo da solução de HCl ($\rho = 1,19 \text{ g cm}^{-3}$) com 37%, em massa, de HCl ($M = 36,46 \text{ g mol}^{-1}$) que deve ser utilizado para a extração completa de 60,0 g de ouro.

Considere que o HNO_3 se encontra em excesso.

Apresente todos os cálculos efetuados.

* 2.2.2.

Como é pedido o volume mínimo de HCl para a extração completa de 60,0 g de ouro, sabemos que devemos seguir os seguintes passos:

Etapas de raciocínio de resolução do item.

- I) Achar quantos gramas de HCl devem reagir para haver a extração de 60,0 g de ouro.
- II) Como, em massa, a solução é 37%, devemos encontrar qual a massa da solução que vai conter a massa de HCl encontrada na etapa anterior.
- III) Por fim, vamos transformar essa massa da solução em volume, a partir da massa volúmica.

- Cálculo da quantidade de HCl necessária para a reação completa (1,22 mol)

$$M(\text{Au}) = 196,97 \text{ g mol}^{-1} \quad n = \frac{m}{M} \quad n_{\text{Au}} = \frac{60,0 \text{ g}}{196,97 \text{ g mol}^{-1}} \Leftrightarrow n_{\text{Au}} = 0,3046 \text{ mol}$$

Como a estequiometria é 1 mol Au : 4 mol HCl, são necessárias 4 vezes mais moles de HCl para se extrair completamente o ouro, logo, 1,218 mol.

- Cálculo da massa de solução de HCl necessária para a reação (120 g)

$$m = n \times M \quad m_{\text{HCl}} = 36,46 \times 1,218 \Leftrightarrow m_{\text{HCl}} = 44,41 \text{ g}$$

$$\text{Considerando a percentagem massa-massa, tem-se } m \times \frac{37}{100} = 44,41 \Leftrightarrow m = 120 \text{ g}$$

- Cálculo do volume mínimo da solução de HCl que deve ser utilizado ($1,0 \times 10^2 \text{ cm}^3$)

$$\rho = \frac{m}{V} \quad 1,19 = \frac{120}{V} \Leftrightarrow V = 1,0 \times 10^2 \text{ cm}^3$$

4. A prova de 400 metros planos exige um esforço muscular intenso, o que pode levar à formação de ácido láctico, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, que, em excesso, causa dores musculares e cansaço.

4.2. A produção de ácido láctico pode provocar uma descida de pH muscular.

Quando, a uma determinada temperatura, o pH diminui em 0,5, a concentração de $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

- (A) aumenta, aproximadamente, para o triplo.
- (B) diminui, aproximadamente, para um terço.
- (C) aumenta, aproximadamente, para o dobro.
- (D) diminui, aproximadamente, para metade.

4.2. Versão 1 – (A);

A escala de pH é logarítmica, pelo que um aumento de concentração de H_3O^+ em 10 vezes diminui o pH em uma unidade e um aumento em 100 vezes da concentração diminui o pH em duas unidades. Portanto, deve-se fazer uma análise rigorosa para a variação do pH e esta não deve ser de forma intuitiva.

Portanto, para comparar a concentração de H_3O^+ nessa diminuição do pH numa razão, deve-se fazer o seguinte:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{pH final}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{pH inicial}}} \Leftrightarrow \frac{10^{-(\text{pH}_i - 0,5)}}{10^{-\text{pH}_i}} = 10^{-\text{pH}_i + 0,5 + \text{pH}_i} = 10^{0,5} \Leftrightarrow \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{pH final}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{pH inicial}}} = 3$$

Note-se que **é possível realizar este exercício muito mais rapidamente**, sem realizar a demonstração acima feita, que seria, de certa forma, a mais correta e “bonita”. No entanto, como esta relação do pH é constante para qualquer que seja o seu valor, basta utilizarmos dois exemplos. Ou seja, por exemplo, $\frac{10^{-1,0}}{10^{-1,5}} = 3,2$.

*** 4.3.** O ácido láctico é um ácido monoprotónico que se ioniza parcialmente em água, de acordo com a equação



À temperatura de 25 °C, a constante de acidez, K_a , é $1,38 \times 10^{-4}$.

Num laboratório, encontra-se um frasco que apresenta um rótulo manuscrito: «ácido láctico (aq), pH 2,65».

Para confirmar esta informação, foi retirada do frasco uma amostra de 50,00 mL da solução de ácido láctico e foi feita uma titulação com uma solução padrão de NaOH, de concentração $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, tendo-se gastado 11,20 mL até se atingir o ponto de equivalência.

Determine o pH da solução de ácido láctico, a 25 °C, mostrando que o valor apresentado no rótulo está incorreto.

Apresente todos os cálculos efetuados.

*** 4.3.**

Etapas de raciocínio de resolução do item.

- I) A solicitação do item é determinar o pH da solução, pelo que se sabe que a última etapa será para utilizar a expressão $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$. Portanto, precisamos saber a concentração de H_3O^+ .
- II) Num primeiro momento, é possível observar que o K_a do ácido láctico é pequeno, logo já se sabe que não é possível assumir que a concentração de H_3O^+ será igual à concentração de ácido láctico que será descoberta na titulação.
- III) A partir do raciocínio anterior, a concentração do ácido láctico descoberta na titulação corresponderá à concentração total do ácido, ou seja, ionizado + não ionizado, pelo que utilizaremos esse conhecimento nos nossos cálculos.

- Cálculo da concentração da solução de ácido láctico ($2,240 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)

Nesta titulação, foram gastos 11,20 mL de titulante até se atingir o ponto de equivalência, que representa o ponto onde as proporções estequiométricas estão de acordo com a equação química, ou seja, não existem substâncias em falta nem em excesso, sendo possível determinar a quantidade de ácido existente na solução (que reagiu completamente). Deste modo, tem-se

$$n_{\text{NaOH}} = 0,1120 \times 1,00 \times 10^{-2} \Leftrightarrow n_{\text{NaOH}} = 1,120 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Sabendo que esta é a quantidade do titulante, e sabendo que a estequiometria é 1:1 do titulante com o titulado, por ser um ácido monoprotónico, a quantidade do ácido é a mesma do titulante.

$$c = \frac{n}{V} \quad c_{\text{ácido láctico}} = \frac{1,120 \times 10^{-4}}{50,00 \times 10^{-3}} \Leftrightarrow c_{\text{ácido láctico}} = 2,240 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

- Cálculo da concentração de H_3O^+ no equilíbrio ($4,913 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$)

Como a estequiometria da reação é 1:1, tem-se $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}] - x} \quad 1,38 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{2,240 \times 10^{-3} - x} \Leftrightarrow$$

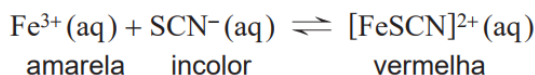
$$\Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 4,913 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

- Cálculo do pH da solução de ácido láctico (3,31)

$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) \quad \text{pH} = 3,31$$

9. Um grupo de alunos adicionou, num gobelé, uma solução amarela contendo iões ferro(3+), Fe^{3+} , a uma solução incolor contendo iões tiocianato, SCN^- , a uma determinada temperatura T , obtendo uma solução de cor vermelha, devido à presença do ião complexo tiocianato de ferro(III), $[\text{FeSCN}]^{2+}$.

O equilíbrio que se estabelece pode ser traduzido por



- * 9.1.** Para testar o efeito da temperatura no equilíbrio em estudo, arrefeceu-se a solução preparada no gobelé, tendo sido observada uma intensificação da cor vermelha.

Conclua, justificando, se a variação de entalpia associada à reação de formação do ião $[\text{FeSCN}]^{2+}(\text{aq})$ é positiva ou negativa.

Apresente um texto bem estruturado e utilize linguagem científica adequada.

*** 9.1. Elementos de resposta:**

- quando se arrefece a solução, [observa-se uma intensificação da cor vermelha, o que indica que] o sistema evolui no sentido de formação de $[\text{FeSCN}]^{2+}$ [isto é, no sentido direto];
- [de acordo com o princípio de Le Châtelier,] a diminuição da temperatura favorece a reação exotérmica (ou equivalente);
- a reação de formação de $[\text{FeSCN}]^{2+}$ é uma reação exotérmica, sendo negativa a variação de entalpia associada à reação de formação do ião $[\text{FeSCN}]^{2+}$.

Exemplo de resposta:

Quando se arrefece a solução, observa-se uma intensificação da cor vermelha, o que indica que o sistema evolui no sentido de formação de $[\text{FeSCN}]^{2+}$, isto é, no sentido direto. De acordo com o princípio de Le Châtelier, a diminuição da temperatura favorece a reação exotérmica. Deste modo, a reação de formação de $[\text{FeSCN}]^{2+}$ é uma reação exotérmica, sendo negativa a variação de entalpia associada à reação de formação do ião $[\text{FeSCN}]^{2+}$.

- 9.2.** Para testar o efeito da concentração no equilíbrio em estudo, os alunos dispunham ainda de soluções aquosas de trinitrato de ferro, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, e de hidróxido de sódio, NaOH , cujos iões hidróxido, OH^- , formam com o ião Fe^{3+} um sal pouco solúvel de tri-hidróxido de ferro, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Mantendo a temperatura constante, adicionaram ao gobelé algumas gotas de uma destas soluções e observaram uma diminuição da intensidade da cor vermelha.

Na solução preparada inicialmente no gobelé, encontram-se presentes _____. A diminuição da intensidade da cor vermelha deve-se à adição da solução aquosa de _____.

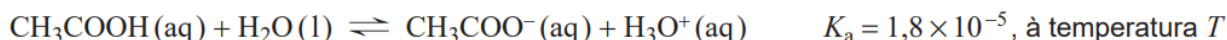
- (A) os iões Fe^{3+} , SCN^- e $[\text{FeSCN}]^{2+}$... $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
(B) apenas os iões Fe^{3+} e SCN^- ... $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
(C) os iões Fe^{3+} , SCN^- e $[\text{FeSCN}]^{2+}$... NaOH
(D) apenas os iões Fe^{3+} e SCN^- ... NaOH

9.2. Versão 1 – (C);

O gobelé inicialmente preparado já possuía cor vermelha, pelo que provavelmente a solução encontrava-se em equilíbrio (já que esse era o objetivo do estudo). Se houve diminuição da cor vermelha, significa que a reação evoluiu no sentido indireto. Para isso acontecer, de acordo com o princípio de Le Châtelier, deve ser adicionado NaOH para que os seus iões OH^- formem com o Fe^{3+} o sal $\text{Fe}(\text{OH})_3$, fazendo com que a quantidade disponível de Fe^{3+} diminua, pelo que o sistema evolui no sentido indireto de forma a contrariar essa perturbação.

Exame Nacional de 2023 - Época Especial

- 1.3. Em solução aquosa, o ácido etanoico, $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$, ioniza-se parcialmente, originando $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ e $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$. Esta reação pode ser traduzida por



Após ionização, à temperatura T , uma solução aquosa de CH_3COOH apresenta um pH de 2,6.

- * 1.3.1. Determine a concentração de CH_3COOH em equilíbrio, à temperatura T .

Apresente todos os cálculos efetuados.

1.3.1. $[\text{CH}_3\text{COOH}]_e = 0,35 \text{ mol dm}^{-3}$

$\text{pH} = 2,6$

$K_a = 1,8 \times 10^{-5} \quad (T)$

$[\text{CH}_3\text{COOH}]_e = ?$

- Cálculo da concentração de $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ em equilíbrio:

Tendo em conta que $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) / \text{mol dm}^{-3}]$,

$$[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) / \text{mol dm}^{-3}] = 10^{-2,6} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = 2,51 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

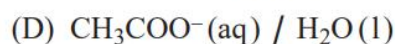
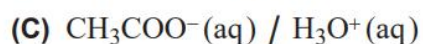
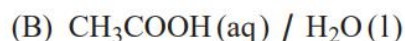
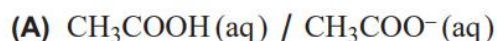
- Cálculo da concentração de $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ em equilíbrio:

Desprezando a quantidade de H_3O^+ proveniente da autoionização da água, e de acordo com a estequiometria da reação de ionização do ácido etanoico, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]:[\text{H}_3\text{O}^+] = 1:1$, podemos considerar que: $[\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})]_e = [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_e = 2,51 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

Considerando que $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_e \times [\text{H}_3\text{O}^+]_e}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_e}$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{2,51 \times 10^{-3} \times 2,51 \times 10^{-3}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_e} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}]_e = \frac{6,30 \times 10^{-6}}{1,8 \times 10^{-5}} = 0,35 \text{ mol dm}^{-3}$$

- * 1.3.2. Qual das opções seguintes apresenta um par conjugado ácido-base resultante da ionização do ácido etanoico em água?



1.3.2. (A)

Um par conjugado ácido-base é um conjunto de duas partículas que diferem entre si em um H^+ . A opção (A) é a única que apresenta duas partículas, em que a segunda resulta da primeira por perda de um ião H^+ , sendo, por isso, a base conjugada desse ácido.

1.4. Fazendo reagir etanol com ácido etanoico, obtém-se etanoato de etilo, $CH_3COOCH_2CH_3$, e água, num equilíbrio traduzido por



1.4.1. Para otimizar o processo, pode recorrer-se ao uso de catalisadores e de um equipamento de laboratório que permite remover a água produzida.

Considere que a temperatura se mantém constante.

Quando se _____, o quociente da reação, Q , passa a ser _____ à constante de equilíbrio, K_c .

- (A) adicionam os catalisadores ... superior
- (B) remove a água produzida ... superior
- (C) remove a água produzida ... inferior
- (D) adicionam os catalisadores ... inferior

1.4.1. (C)

A adição de catalisadores não tem efeito sobre a posição de equilíbrio da reação. O papel dos catalisadores é, exclusivamente, aumentar a velocidade da reação, mantendo-se $Q = K_c$, o que invalida as opções (A) e (D).

De acordo com a equação do enunciado, $Q = K_c = \frac{[CH_3COOCH_2CH_3(l)] \times [H_2O(l)]}{[CH_3CH_2OH(l)] \times [CH_3COOH(l)]}$.

Como a temperatura se mantém constante, a constante de equilíbrio, K_c , também se mantém constante. Se for removida a água produzida, (produto da reação), o quociente da reação, Q , torna-se inferior a K_c . Para se atingir um novo estado de equilíbrio, isto é, para que Q iguale K_c , as concentrações dos produtos devem aumentar, ou seja, ocorre uma evolução do sistema no sentido direto. A opção correta é a (C).

*** 1.4.2.** Num laboratório, juntaram-se 40,0 g de CH_3COOH ($M = 60,06 \text{ g mol}^{-1}$) a etanol em excesso e obtiveram-se 40,0 g de $CH_3COOCH_2CH_3$ ($M = 88,12 \text{ g mol}^{-1}$).

Determine o rendimento da reação.

Apresente todos os cálculos efetuados.

1.4.2. $\eta = 68,2\%$

- Determinação da quantidade de $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ máxima produzida, isto é, se a reação fosse completa:

Se o etanol está em excesso, o reagente limitante é o ácido etanoico ou acético.

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{40,0 \text{ g}}{60,06 \text{ g/mol}} = 0,666 \text{ mol de } \text{CH}_3\text{COOH}$$

Atendendo à proporção estequiométrica 1:1 entre o reagente limitante e o produto acetato de etilo, prevê-se que se poderiam teoricamente originar 0,666 mol de $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$.

- Determinação do rendimento da reação:

A quantidade de $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ efetivamente produzida é

$$n(\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3)_{\text{obtida}} = \frac{40,0 \text{ g}}{88,12 \text{ g/mol}} = 0,454 \text{ mol de } \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$$

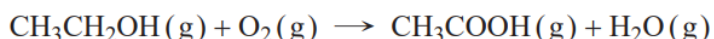
Como o rendimento da reação é:

$$\eta = \frac{\text{Quantidade de produto obtida}}{\text{Quantidade máxima de produto de acordo com a estequiometria}} = \frac{0,454 \text{ mol}}{0,666 \text{ mol}} = 0,682 = 68,2\%$$

4. A presença de etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($M = 46,08 \text{ g mol}^{-1}$), num indivíduo pode ser detetada por diferentes métodos.

- * 4.1. Um dos métodos utilizados envolve um alcoolímetro. No alcoolímetro, o etanol presente no ar expirado reage com o dioxigénio, O_2 , presente no ar, sendo convertido em ácido etanoico, CH_3COOH .

Esta reação pode ser traduzida por



Considere que o ar contém 21%, em volume, de O_2 e admita que o volume molar de um gás à temperatura e à pressão a que ocorre a reação é $24,0 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Qual das expressões seguintes permite calcular, em dm^3 , o volume de ar necessário à reação completa de 0,0275 g de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$?

(A) $\frac{21 \times 0,0275 \times 24,0}{100 \times 46,08}$

(B) $\frac{100 \times 0,0275 \times 24,0}{21 \times 46,08}$

(C) $\frac{21 \times 0,0275}{100 \times 46,08 \times 24,0}$

(D) $\frac{100 \times 0,0275}{21 \times 46,08 \times 24,0}$

4.1 (B)

$$\%V/V(O_2) = 21\%$$

$$V_m = 24,0 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$m(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,0275 \text{ g}$$

Como $n = \frac{m}{M}$, a quantidade de etanol usada na reação é:

$$n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = \frac{0,0275 \text{ g}}{46,08 \text{ g/mol}} = \frac{0,0275}{46,08} \text{ mol}$$

De acordo com a estequiometria da reação, $1(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}):1(\text{O}_2)$, a quantidade de dioxigénio necessário à reação completa é:

$$n(\text{O}_2) = n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = \frac{0,0275}{46,08} \text{ mol}$$

Como $n = \frac{V}{V_m}$, o volume de dioxigénio necessário é:

$$V(\text{O}_2) = n(\text{O}_2) \times V_m(\text{O}_2) \Leftrightarrow V(\text{O}_2) = \frac{0,0275}{46,08} \text{ mol} \times 24,0 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = \frac{0,0275 \times 24,0}{46,08} \text{ dm}^3$$

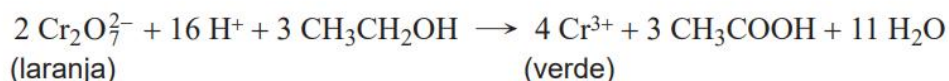
Dado que $\%V/V(\text{O}_2) = \frac{V(\text{O}_2)}{V_{\text{ar}}} \times 100\%$, o volume de ar necessário será:

$$V(\text{ar}) = \frac{100}{21} \times \frac{0,0275 \times 24,0}{46,08} \text{ dm}^3 = \frac{100 \times 0,0275 \times 24,0}{21 \times 46,08} \text{ dm}^3$$

o que está de acordo com a opção (B).

4.3. O primeiro dispositivo prático para a deteção de álcool no organismo humano ficou conhecido como «teste do balão».

A presença de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ no ar expirado era detetada por uma alteração de cor, devida à reação traduzida por



Na presença de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, observa-se a cor _____, sendo o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a espécie _____.

(A) laranja ... oxidante

(B) laranja ... redutora

(C) verde ... redutora

(D) verde ... oxidante

4.3. (D)

O Cr^{3+} é um produto da reação de cor verde (o ácido etanoico e a água são incolores), pelo que as opções (A) e (B) não são válidas.

O número de oxidação do cromo em $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ é +6 e em Cr^{3+} é +3. Assim, a variação do número de oxidação do cromo, $\Delta n.o.(\text{Cr})$, é $3 - 6 = -3$. Como o número de oxidação diminuiu, ocorreu um ganho de eletrões. A espécie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ foi reduzida. Atuou, portanto, como agente oxidante, o que está de acordo com a opção (D).

Exame Nacional de 2023 - 2.ª Fase

1. O «papel salgado» foi um dos primeiros processos de impressão fotográfica, tendo sido utilizado comercialmente com muito sucesso entre 1840 e 1860.

Nesta técnica, um papel era impregnado com duas soluções:

- uma solução aquosa de cloreto de sódio, NaCl ($M = 58,44 \text{ g mol}^{-1}$);
- uma solução aquosa de nitrato de prata, AgNO_3 ($M = 169,88 \text{ g mol}^{-1}$).

A Figura 1 apresenta o gráfico da solubilidade do AgNO_3 e do NaCl em função da temperatura.

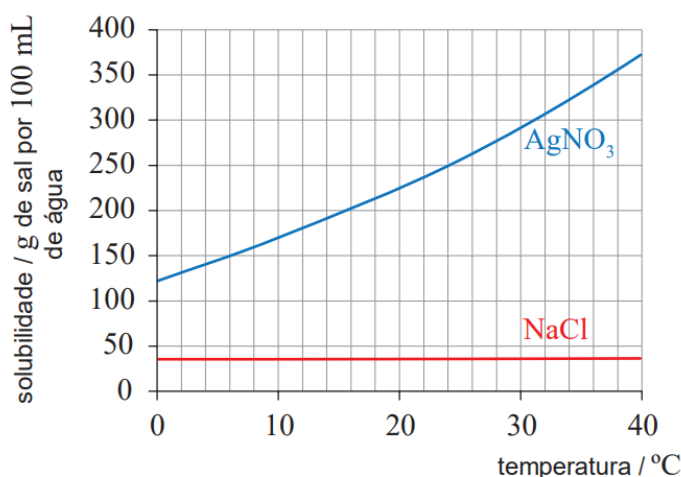


Figura 1

* 1.1. O sal mais solúvel em água, no intervalo de temperaturas considerado no gráfico, é o

- (A) NaCl , e a sua solubilidade aumenta com o aumento da temperatura.
- (B) NaCl , e a sua solubilidade não é afetada pela temperatura.
- (C) AgNO_3 , e a sua solubilidade aumenta com o aumento da temperatura.
- (D) AgNO_3 , e a sua solubilidade não é afetada pela temperatura.

1.1. (C)

Na figura 1, é evidente que a solubilidade do nitrato de prata é sempre maior do que a do outro sal no intervalo de temperaturas considerado, o que invalida as opções (A) e (B). Nessa figura observa-se ainda que a solubilidade do nitrato de prata aumenta com o aumento de temperatura no referido intervalo (0 a 40 °C) e, portanto, a opção válida é a (C).

1.2. Numa reprodução deste processo, as soluções foram preparadas a 24 °C, de acordo com o procedimento seguinte:

- dissolver 12,0 g de AgNO_3 em 100 mL de água destilada;
- dissolver 5,0 g de NaCl em 100 mL de água destilada.

Admita que o volume de cada solução corresponde ao volume do solvente.

1.2.1. Qual é a massa de AgNO_3 que ainda seria possível adicionar à solução inicialmente preparada desse sal, para obter uma solução saturada, à temperatura de 24 °C?

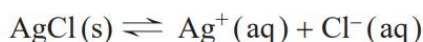
- (A) 245 g
- (B) 238 g
- (C) 250 g
- (D) 210 g

1.2.1. (B)

De acordo com a definição de solubilidade e a partir dos dados fornecidos no gráfico da Figura 1, a massa máxima de nitrato de prata que, a 24 °C, poderá existir dissolvida em 100 mL de solução saturada é 250 g.

Como a massa de nitrato de prata já dissolvida, a 24 °C, em 100 mL de água destilada é 12,0 g, a massa de nitrato de prata que ainda seria possível adicionar é: $250 \text{ g} - 12,0 \text{ g} = 238 \text{ g}$, o que está de acordo com a opção (B).

*** 1.2.2.** O cloreto de prata, AgCl , é um sal pouco solúvel em água, sendo o seu equilíbrio de solubilidade expresso por



O produto de solubilidade do AgCl , K_s , é $1,6 \times 10^{-10}$, à temperatura de 24 °C.

Verifique que ocorreu formação de precipitado de AgCl(s) quando se juntaram as soluções de AgNO_3 e de NaCl previamente preparadas.

Mostre como chegou à verificação solicitada, apresentando todos os cálculos efetuados.

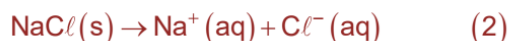
1.2.2. Há formação de precipitado.

$$K_s(\text{AgCl}) = 1,6 \times 10^{-10}, \text{ a } 24 \text{ °C}$$

$$\text{Solução 1: } m(\text{AgNO}_3) = 12,0 \text{ g} \quad V(\text{solução}) = 100 \text{ mL}$$

$$\text{Solução 2: } m(\text{NaCl}) = 5,0 \text{ g} \quad V(\text{solução}) = 100 \text{ mL}$$

Os dois sais, AgNO_3 e NaCl , são eletrólitos fortes, pelo que estão totalmente dissociados.



- Determinação da concentração de Ag^+ na solução aquosa de AgNO_3 , expressa em mol dm^{-3}

Como a massa molar de AgNO_3 é $M = 169,88 \text{ g mol}^{-1}$ e $n(\text{AgNO}_3) = \frac{m(\text{AgNO}_3)}{M(\text{AgNO}_3)}$, a quantidade de AgNO_3 existente em 100 mL de solução é:

$$n(\text{AgNO}_3) = \frac{12,0 \text{ g}}{169,88 \text{ g mol}^{-1}} = 0,0706 \text{ mol}$$

Como $c(\text{AgNO}_3) = \frac{n(\text{solute})}{V(\text{solução})}$, a concentração da solução preparada deste sal é

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{0,0706 \text{ mol}}{100 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0,706 \text{ mol dm}^{-3}$$

Atendendo à estequiometria da reação de solubilização de AgNO_3 (equação 1), a concentração de Ag^+ na solução preparada deste sal é

$$c(\text{Ag}^+) = 0,706 \text{ mol dm}^{-3}$$

- Determinação da concentração de Cl^- na solução aquosa de NaCl , expressa em mol dm^{-3}

Como a massa molar de NaCl é $M = 58,44 \text{ g mol}^{-1}$ e $n(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})}$, a quantidade de NaCl existente em 100 mL de solução é:

$$n(\text{NaCl}) = \frac{5,0 \text{ g}}{58,44 \text{ g mol}^{-1}} = 0,0856 \text{ mol}$$

Como $c = \frac{n(\text{solute})}{V(\text{solução})}$, a concentração da solução preparada deste sal é

$$c = \frac{0,0856 \text{ mol}}{100 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0,856 \text{ mol dm}^{-3}$$

Atendendo à estequiometria da reação de solubilização de NaCl (equação 2), a concentração de Cl^- na solução preparada deste sal é

$$c(\text{Cl}^-) = 0,856 \text{ mol dm}^{-3}$$

- Determinação da concentração dos iões Ag^+ e Cl^- após a adição das duas soluções

Tendo em conta que se misturaram volumes iguais das soluções, as concentrações de todos os iões, após a junção das duas soluções, reduzem-se a metade das primitivas:

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{0,706 \text{ mol dm}^{-3}}{2} = 0,353 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{0,856 \text{ mol dm}^{-3}}{2} = 0,428 \text{ mol dm}^{-3}$$

- Determinação do quociente Q da reação traduzida pela equação $\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$

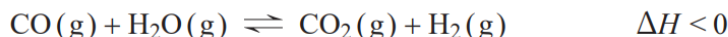
$$Q = [\text{Ag}^+(aq)] \times [\text{Cl}^-(aq)] = 0,353 \times 0,428 = 0,151$$

- Comparação do quociente Q da reação com o produto de solubilidade K_s dado

$$Q = 0,151 \gg K_s = 1,6 \times 10^{-10}$$

Verifica-se, assim, que ocorrerá formação de precipitado após a junção das duas soluções citadas.

- * 6. O di-hidrogénio, $\text{H}_2(\text{g})$, pode ser obtido a partir de uma reação do monóxido de carbono, $\text{CO}(\text{g})$, com água. Esta reação pode ser traduzida por



Admita que o sistema se encontra inicialmente em equilíbrio, num reservatório fechado.

Pretende-se maximizar a produção de H_2 .

Preveja, justificando, se cada um dos procedimentos seguintes assegura o cumprimento do objetivo pretendido:

- diminuir o volume do reservatório, mantendo a temperatura do sistema constante;
- diminuir a temperatura do sistema, mantendo o volume do reservatório constante.

Escreva um texto estruturado, utilizando linguagem científica adequada.

6. Se diminuir o volume do reservatório, mantendo a temperatura constante, aumenta a pressão do sistema. A pressão está relacionada com o número de partículas gasosas que chocam entre si e com as paredes do recipiente (fronteira do sistema). De acordo com o Princípio de Le Châtelier, a diminuição do volume do reservatório não afeta o equilíbrio, porque, neste sistema, não há variação do número **total** de partículas no estado gasoso quando os reagentes se convertem em produtos (a soma dos coeficientes estequiométricos dos reagentes é igual à dos produtos). Assim, o aumento da pressão não tem influência na quantidade de H_2 produzido.

Como $\Delta H < 0$, a reação é exotérmica. Segundo o princípio de Le Châtelier, a diminuição de temperatura do sistema provoca um deslocamento do equilíbrio no sentido em que contraria essa diminuição. Então, a reação será favorecida no sentido direto pela diminuição da temperatura do sistema, mantendo constante o volume do recipiente. Este procedimento aumentará, assim, a produção de H_2 , como pretendido.

7. As indústrias cimenteiras são grandes emissoras de dióxido de carbono, CO_2 .

Uma das estratégias para a redução e valorização do $\text{CO}_2(\text{g})$ consiste em fazê-lo reagir com di-hidrogénio, $\text{H}_2(\text{g})$, formando metano, $\text{CH}_4(\text{g})$, e água, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, o que permite armazenar energia na forma de CH_4 (gás natural sintético). A reação pode ser traduzida por



- 7.2. Uma indústria cimenteira avalia a produção de gás natural sintético num teste-piloto. Neste teste, faz-se reagir 4,40 kg de CO_2 ($M = 44,01 \text{ g mol}^{-1}$) com $4,48 \times 10^3 \text{ dm}^3$ de H_2 , medido em condições PTN.

Considere que o rendimento da reação de formação de CH_4 é 54%.

Qual é a quantidade de CH_4 produzida?

- (A) 27 mol (B) 50 mol (C) 54 mol (D) 108 mol

7.2. (A)

$$m(\text{CO}_2) = 4,40 \text{ kg}$$

$$V(\text{H}_2) = 4,48 \times 10^3 \text{ dm}^3 \quad \text{PTN}$$

$$\eta = 54\%$$

- Cálculo da quantidade de cada reagente

Como a massa molar de CO_2 é $M = 44,01 \text{ g mol}^{-1}$ e $n(\text{CO}_2) = \frac{m(\text{CO}_2)}{M(\text{CO}_2)}$, a quantidade de CO_2 é:

$$n(\text{CO}_2) = \frac{4,40 \times 10^3 \text{ g}}{44,01 \text{ g mol}^{-1}} = 100 \text{ mol}$$

Como o volume molar é $V_m = \frac{V(\text{H}_2)}{n(\text{H}_2)}$, ou seja, $n(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{V_m}$, e, nas condições PTN,

$V_m = 22,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, a quantidade de H_2 é:

$$n(\text{H}_2) = \frac{4,48 \times 10^3 \text{ dm}^3}{22,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 200 \text{ mol}$$

- Determinação do reagente limitante

Comparando as frações, $F = \frac{\text{quantidade de reagente}}{\text{coeficiente estequiométrico}}$ para os reagentes CO_2 e H_2 , vem:

$$\frac{100 \text{ mol}(\text{CO}_2)}{1} > \frac{200 \text{ mol}(\text{H}_2)}{4}$$

Conclui-se, assim, que o H_2 é o reagente limitante.

- Determinação da quantidade de CH_4 produzida

De acordo com a estequiometria da reação, 4 mol de H_2 podem teoricamente originar 1 mol de CH_4 . Assim, prevê-se que 200 mol de H_2 podem teoricamente originar:

$$n(\text{CH}_4)_{\text{teórico}} = \frac{200 \text{ mol}(\text{H}_2)}{4 \{ \text{mol}(\text{H}_2) / \text{mol de } \text{CH}_4 \}} = 50,0 \text{ mol de } \text{CH}_4$$

Como o rendimento da reação é:

$$\eta = \frac{\text{Quantidade de produto obtida}}{\text{Quantidade máxima de produto de acordo com a estequiometria}}$$

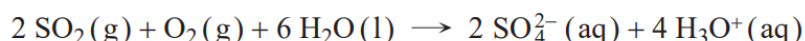
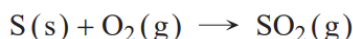
$$0,54 = \frac{n(\text{CH}_4)_{\text{real}}}{50,0 \text{ mol de } \text{CH}_4} \Rightarrow n(\text{CH}_4)_{\text{real}} = 27 \text{ mol de } \text{CH}_4, \text{ o que está de acordo com a opção (A).}$$

- * 8.3. A utilização de carvão nas cimenteiras é responsável pela presença de dióxido de enxofre, SO_2 , nos gases à saída do precipitador eletrostático.

Admita que:

- o teor de enxofre, S(s) , no carvão é 3,5% (em massa);
- na queima de 1,0 tonelada de carvão, todo o enxofre se espalha na atmosfera, sob a forma de $\text{SO}_2(\text{g})$, numa área circular de 1,0 km de raio ($A = \pi r^2$);
- a precipitação nesta área arrasta os produtos gasosos resultantes da combustão e origina uma «toalha» líquida no solo de 10 mm de altura;
- todo o enxofre presente no combustível fóssil é oxidado a ião sulfato, $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$.

As duas reações que ocorrem podem ser traduzidas por



Determine o pH da água da chuva nesta área, após a queima de 1,0 tonelada de carvão.

Apresente todos os cálculos efetuados.

8.3. pH = 4,2

$$\%m/m(\text{S(s)}) = 3,5\%$$

$$m(\text{C}) = 1,0 \text{ t} = 1,0 \times 10^6 \text{ g}$$

$$r(\text{círculo}) = 1,0 \text{ km} = 1,0 \times 10^4 \text{ dm}$$

$$h(\text{círculo}) = 10 \text{ mm} = 0,10 \text{ dm}$$

- Determinação da quantidade de enxofre numa tonelada de carvão

Como a fração mássica de enxofre $\frac{m(\text{S})}{m(\text{carvão})} = 3,5\% = 0,035$, a massa de enxofre por tonelada de carvão é:

$$m(\text{S}) = 0,035 \times (1,0 \times 10^6 \text{ g}) = 35 \times 10^3 \text{ g}$$

Como a massa molar do enxofre é $M = 32,06 \text{ g mol}^{-1}$ e $n(\text{S}) = \frac{m(\text{S})}{M(\text{S})}$, a quantidade de enxofre é:

$$n(\text{S}) = \frac{35 \times 10^3 \text{ g}}{32,06 \text{ g mol}^{-1}} = 1,09 \times 10^3 \text{ mol}$$

- Determinação do volume de água da chuva na área considerada

$$V = A \times h = \pi r^2 \times h = 3,14 \times (1,0 \times 10^4 \text{ dm})^2 \times 0,10 \text{ dm} = 3,14 \times 10^7 \text{ dm}^3$$

- Determinação da quantidade de H_3O^+ formada na água da chuva, considerando reações completas
- Atendendo à estequiometria $1(\text{S}):1(\text{SO}_2)$ da primeira equação, a quantidade de SO_2 formada é $1,09 \times 10^3 \text{ mol}$.

Atendendo à estequiometria $2(\text{SO}_2):4(\text{H}_3\text{O}^+)$ da segunda equação, a quantidade de H_3O^+ formada é:

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{4}{2} \times 1,09 \times 10^3 \text{ mol} = 2,18 \times 10^3 \text{ mol}$$

- Determinação da concentração de H_3O^+ , expressa em mol dm^{-3} , e do pH da água da chuva

Como $c(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{n(\text{solute})}{V(\text{solution})}$, a concentração de H_3O^+ é:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{2,18 \times 10^3 \text{ mol}}{3,14 \times 10^7 \text{ dm}^3} = 6,94 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

Como $\text{pH} = -\log\left\{\left|\text{H}_3\text{O}^+\right|/\text{mol dm}^{-3}\right\}$, o pH da água da chuva é:

$$\text{pH} = -\log(6,94 \times 10^{-5}) = 4,2$$

Exame Nacional de 2023 - 1.ª Fase

3. O aço é formado, essencialmente, por ferro, Fe, e carbono, C. Para melhorar algumas das propriedades do aço, como a resistência à corrosão ou ao calor, podem adicionar-se outros elementos.

Adicionando-se cromo, Cr, obtém-se uma liga bastante resistente à corrosão atmosférica. Este aço, em contacto com o dioxigénio, O_2 , presente no ar, forma uma película sólida protetora, não porosa e impermeável, maioritariamente de trióxido de dicromo, Cr_2O_3 .

- * 3.2. Mesmo perante um dano na superfície do aço, a película de Cr_2O_3 autorrepara-se. Este comportamento dinâmico de autorreparação está esquematizado na Figura 3.

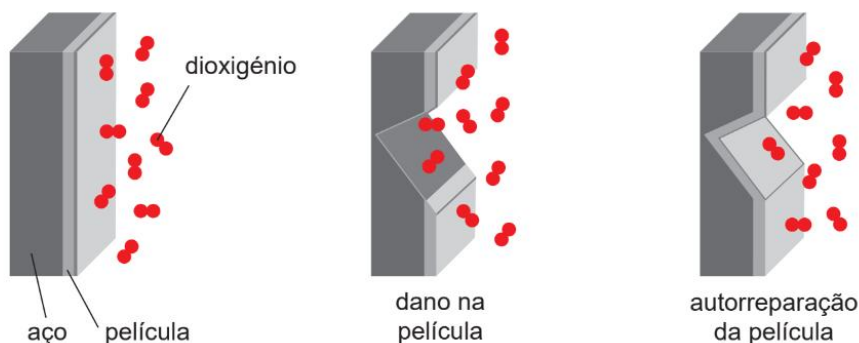


Figura 3

Explique a resistência à corrosão atmosférica deste aço.

Na sua resposta:

- apresente a razão pela qual a película torna o aço resistente à corrosão;
- fundamente o processo de autorreparação da película, comparando o poder redutor do Fe com o do Cr.

Apresente um texto estruturado, utilizando linguagem científica adequada.

*** 3.2. Elementos de resposta:**

- refere que a película [de Cr_2O_3] dificulta o contacto do O_2 com os metais da liga [, evitando a sua oxidação e tornando o aço resistente à corrosão];
- identifica o Cr como o metal com maior poder redutor por se oxidar, preferencialmente, formando a película [de Cr_2O_3 quando ocorre um dano na superfície da liga].

Exemplo de resposta:

A película impermeável de Cr_2O_3 dificulta o contacto do O_2 com os metais da liga, evitando a sua oxidação e tornando o aço resistente à corrosão. Para além disso, como o Cr se oxida, possui maior poder redutor do que o Fe, formando a película de Cr_2O_3 , inclusive quando ocorre um dano na superfície da liga.

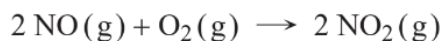
Para resolver este item, é necessário saber a capacidade oxidante/redutora dos elementos, bem como a utilização das instruções do enunciado para formar a resposta.

6. O ácido nítrico, $\text{HNO}_3(\text{aq})$ ($M = 63,02 \text{ g mol}^{-1}$), é considerado um ácido forte, sendo bastante corrosivo. É um dos compostos químicos mais produzidos mundialmente. Desde 1902, é preparado industrialmente em três etapas sequenciais (processo de Ostwald):

Etapa I) Combustão do amoníaco, NH_3 ($M = 17,04 \text{ g mol}^{-1}$), para formar monóxido de nitrogénio, NO.



Etapa II) Oxidação do NO a dióxido de nitrogénio, NO_2 .



Etapa III) Reação do NO_2 com água, para formação de HNO_3 .



- * 6.2.** Os números de oxidação do nitrogénio nos compostos NH_3 e HNO_3 são, respetivamente,

(A) 3 e 5.

(B) 3 e 4.

(C) -3 e 5.

(D) -3 e 4.

*** 6.2. Versão 1 – (C);**

O número de oxidação do hidrogénio e oxigénio, nestas substâncias, é +1 e -2, respetivamente, pelo que se tem

$$x + 3 \times (+1) = 0 \Leftrightarrow x = -3 \quad ; \quad (+1) + x + 3 \times (-2) = 0 \Leftrightarrow x = 5$$

- * 6.3. Considere que, nas duas primeiras etapas do processo de Ostwald, se dá a conversão completa dos reagentes em produtos e que a terceira etapa tem um rendimento de 75%.

Determine a massa de NH_3 , em kg, necessária para produzir 1200 toneladas de HNO_3 .

Apresente todos os cálculos efetuados.

- * 6.3. • Cálculo da quantidade de HNO_3 que seria obtida se o rendimento fosse de 100% ($2,54 \times 10^7 \text{ mol}$)

Sabe-se que, a partir dos 1200 kg formados, vem $n = \frac{m}{M}$ $n = \frac{1200 \times 10^6}{63,02} = 1,9042 \times 10^7 \text{ mol}$

Como o rendimento é de 75%, tem-se $n \times 0,75 = 1,9042 \times 10^7 \Leftrightarrow n = 2,54 \times 10^7 \text{ mol}$ de HNO_3 que se produziria se o rendimento fosse de 100%.

- Cálculo da quantidade de NO_2 necessária na etapa III ($3,81 \times 10^7 \text{ mol}$)

Admitindo o rendimento da última etapa, determina-se a quantidade necessária de NO_2 .

$$\frac{3 \text{ mol NO}_2}{2 \text{ mol HNO}_3} = \frac{n}{2,54 \times 10^7 \text{ mol}} \Leftrightarrow n = 3,81 \times 10^7 \text{ mol}$$

- Relação das quantidades de NO_2 , de NO e de NH_3 , obtendo a massa necessária de NH_3 ($6,5 \times 10^5 \text{ kg}$)

Ora, a partir das etapas da reação, verifica-se a estequiometria $4 \text{ mol NH}_3 : 4 \text{ mol NO}$ e, ao mesmo tempo, $2 \text{ mol NO} : 2 \text{ mol NO}_2$, pelo que a quantidade necessária de NH_3 é igual à quantidade necessária de NO_2 . Portanto, a massa de NH_3 necessária será

$$m = nM \quad m = 3,81 \times 10^7 \times 17,04 = 6,5 \times 10^8 \text{ g} \Leftrightarrow m = 6,5 \times 10^5 \text{ kg}$$

- 6.4. De acordo com os princípios da química verde, que apela à sustentabilidade dos processos químicos industriais, na obtenção de HNO_3 pelo processo de Ostwald, seria vantajoso reutilizar o NO resultante da

- (A) etapa III na etapa I. (B) etapa III na etapa II.
(C) etapa I na etapa II. (D) etapa I na etapa III.

6.4. Versão 1 – (B);

A química verde visa tornar, por exemplo, as reações mais económicas, pelo que é vantajoso utilizar o NO produzido na etapa III na etapa II, de forma a não desperdiçar o produto formado.

Analise as outras opções: **etapa III na etapa I** (não faz sentido, pois não poderia ser utilizado no reagente); **etapa I na etapa II** (o processo já é assim, pelo que não apela à sustentabilidade da reação); **etapa I na etapa III** (não faz sentido, pois não poderia ser utilizado no reagente).

7. Numa titulação, a 25 °C, 10,00 mL de uma solução diluída de ácido nítrico, $\text{HNO}_3(\text{aq})$ ($M = 63,02 \text{ g mol}^{-1}$), foram titulados com uma solução padrão de hidróxido de sódio, $\text{NaOH}(\text{aq})$, de concentração $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$.

A reação que ocorre pode ser traduzida por



O volume de base gasto até se atingir o ponto de equivalência (p.e.) foi 13,80 mL.

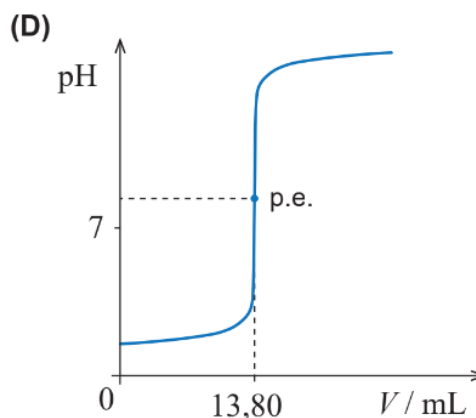
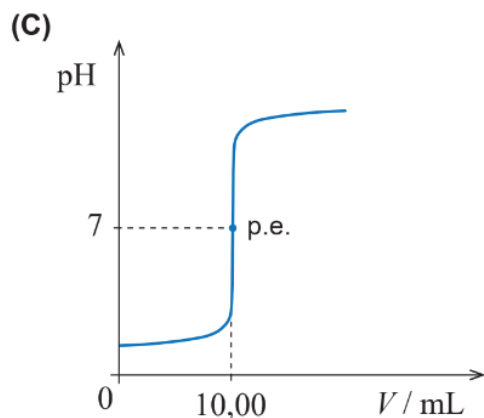
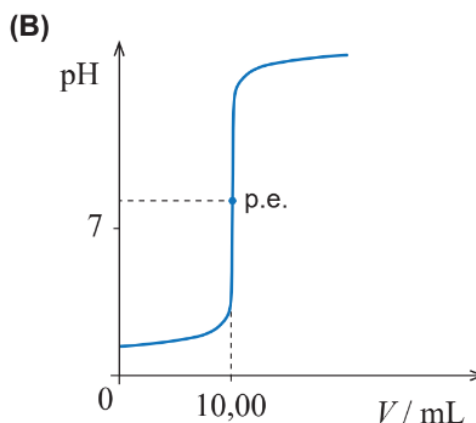
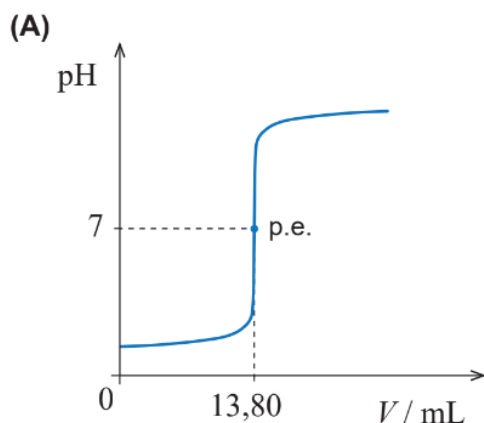
- * 7.1. A medição do volume gasto de NaOH foi realizada recorrendo a uma _____, tendo sido registada uma incerteza de leitura de _____.

- (A) bureta ... 0,05 mL
- (B) bureta ... 0,5 mL
- (C) pipeta volumétrica ... 0,05 mL
- (D) pipeta volumétrica ... 0,5 mL

- * 7.1. Versão 1 – (A);

O instrumento para a medição do volume gasto de NaOH é a bureta (a pipeta volumétrica, pelo próprio nome, volumétrica, determina que esta possui um traço adequado de referência e só pode ser medido o volume correspondente ao valor ali inscrito). O valor vertido é de 13,80 mL. Logo, a incerteza de leitura será metade do menor valor da escala (0,1 mL): 0,05 mL.

- 7.2. Selecione a opção que apresenta o esboço do gráfico que representa a curva da titulação, a 25 °C.



7.2. Versão 1 – (A);

O enunciado refere que foi titulado 13,80 mL. Ao mesmo tempo, a titulação é feita com um ácido forte e uma base forte, pelo que o ponto de equivalência terá pH igual a 7. As opções com pH superior a 7 correspondem às situações onde seria titulado um ácido fraco com uma base forte.

- * 7.3.** A solução aquosa diluída de HNO_3 foi preparada a partir de uma solução concentrada do mesmo ácido ($\rho = 1,260 \text{ g cm}^{-3}$ e 35%, em massa).

Determine a razão entre as concentrações das duas soluções aquosas de HNO_3 , a concentrada e a diluída.

Apresente todos os cálculos efetuados.

*** 7.3.****Etapas de raciocínio para a resolução do item.**

Premissa I) É solicitado a razão de concentrações. O enunciado fornece informações sobre a solução concentrada, pelo que podemos começar a associar as informações de **massa da amostra, volume da amostra e massa do ácido** para determinar a concentração na solução concentrada. Por outro lado, é necessário recorrer à outra página para aceder às informações da concentração diluída, onde devemos ter em atenção o ponto de equivalência e a relação da quantidade de ácido e base.

Premissa II) Como são mostradas três etapas, é necessário ter **cuidado nas estequiometrias** quando os cálculos forem realizados para determinar quantidades/massas necessárias.

- Cálculo da concentração da solução aquosa concentrada de HNO_3 ($7,00 \text{ mol dm}^{-3}$)

A partir da informação de massa volúmica da solução e percentagem em massa do ácido, podemos calcular a massa de ácido presente em 1 mL de solução concentrada.

$$\frac{35 \text{ g HNO}_3}{100 \text{ g solução}} = \frac{m}{1,260 \text{ g solução}} \Leftrightarrow m = 0,441 \text{ g HNO}_3 \Rightarrow n = \frac{0,441}{63,02} = 7,00 \times 10^{-3} \text{ mol em 1}$$

mL de solução, pelo que a concentração, para 1 L de solução, será $7,00 \text{ mol dm}^{-3}$

- Cálculo da concentração da solução aquosa diluída de HNO_3 ($0,138 \text{ mol dm}^{-3}$)

Como a estequiometria do ácido e da base é de 1:1, no ponto de equivalência, a quantidade de ácido e base são iguais que reagem, para o volume de 13,80 mL titulados da base. Portanto, calcula-se a quantidade e consequentemente a concentração do ácido.

$$c = \frac{n_{\text{HNO}_3}}{V_{\text{sol. diluída}}} \quad c = \frac{\overbrace{c \text{ do NaOH}}^{n=cV} \times \overbrace{V \text{ titulado}}^{V \text{ titulado}}}{10,00 \times 10^{-3}} = \frac{0,100 \times 13,80 \times 10^{-3}}{10,00 \times 10^{-3}} = 0,138 \text{ mol dm}^{-3}$$

- Cálculo da razão entre as concentrações das duas soluções aquosas de HNO_3 , concentrada e diluída (51)

$$\frac{7,00}{0,138} = 51$$

É de se relevar outro processo de resolução da 1.^a etapa, nomeadamente calculando a massa e quantidade de ácido e o volume da solução concentrada, obtendo a concentração de HNO_3 .

$$n = cV \quad n_{\text{HNO}_3} = 0,100 \times 13,80 \times 10^{-3} = 1,380 \times 10^{-3} \text{ mol HNO}_3$$

$$m = nM \quad m_{\text{HNO}_3} = 1,380 \times 10^{-3} \times 63,02 = 8,697 \times 10^{-2} \text{ g HNO}_3$$

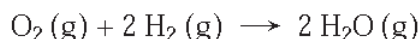
$$m_{\text{total}} \times 0,35 = 8,697 \times 10^{-2} \Leftrightarrow m_{\text{total}} = 0,248 \text{ g}$$

$$\rho = \frac{m}{V} \quad 1,260 = \frac{0,248 \text{ g}}{V} \Leftrightarrow V = 1,97 \times 10^{-4} \text{ dm}^3$$

$$c = \frac{n}{V} \quad c = \frac{1,380 \times 10^{-3}}{1,97 \times 10^{-4}} = 7,00 \text{ mol dm}^{-3}$$

Exame Nacional de 2022 - Época Especial

- 1.2. A água pode ser obtida a partir da reação entre o dióxigénio, O_2 , e o di-hidrogénio, H_2 . Tal reação é traduzida por



Num recipiente fechado, introduziram-se 6 mol de O_2 e 10 mol de H_2 .

Após reação completa,

- (A) foram obtidas 16 mol de $H_2O(g)$.
- (B) ficou por reagir 1 mol de $O_2(g)$.
- (C) foram consumidas 6 mol de $H_2(g)$.
- (D) ficaram por reagir 2 mol de $H_2(g)$.

1.2. (B)

$$n_1(O_2) = 6 \text{ mol} ; n_1(H_2) = 10 \text{ mol}$$

Cálculo do reagente limitante:



Início: 6 mol 10 mol

$$F(O_2) = \frac{6 \text{ mol}}{1} ; F(H_2) = \frac{10 \text{ mol}}{2}$$

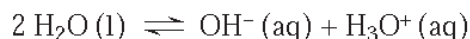
$$\frac{6 \text{ mol}}{1} > \frac{10 \text{ mol}}{2}, \text{ logo o } H_2 \text{ é o reagente limitante.}$$

Sendo assim, após a reação completa, o H_2 será totalmente consumido (10 moles), então as opções (C) e (D) são falsas.

De acordo com a estequiometria da reação, $1(H_2):1(H_2O)$, após reação completa deveriam obter-se 10 mol de H_2O , logo a opção (A) é falsa.

Como a estequiometria da reação em relação aos reagentes é $1(O_2):2(H_2)$, o consumo de 10 moles de H_2 , reagente limitante, deveriam consumir 5 mol de O_2 , ficando por reagir $6 - 5 = 1$ mol de O_2 , o que está de acordo com a opção (B).

- * 1.3. A água é uma substância que reage com ela própria, ainda que em pequena extensão. A reação de autoionização da água é traduzida por



Na tabela seguinte, estão representados os valores do produto iónico da água, K_w , a diferentes temperaturas, θ , expressas em $^{\circ}\text{C}$.

$\theta / ^{\circ}\text{C}$	K_w
0	$0,11 \times 10^{-14}$
20	$0,68 \times 10^{-14}$
40	$2,92 \times 10^{-14}$
60	$9,55 \times 10^{-14}$

Explique, com base na análise da tabela, como varia o pOH da água pura em função do aumento da temperatura.

Escreva um texto estruturado, utilizando linguagem científica adequada.

1.3.

De acordo com a tabela, K_w aumenta com o aumento da temperatura. Assim, aumentando a temperatura, o equilíbrio da reação de autoionização da água evolui no sentido direto, aumentando a $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e a $[\text{OH}^-]$. Como $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$, o aumento da $[\text{OH}^-]$ conduz a uma diminuição do pOH. Conclusão: o pOH da água diminui por aumento de temperatura.

- 5.3. Durante o período de crescimento das espécies vegetais utiliza-se o ião potássio em soluções aquosas.

Para preparar uma solução aquosa de sulfato de potássio, $\text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq})$, diluída, adicionaram-se iguais volumes de água dura, com uma concentração de Ca^{2+} de $0,010 \text{ mol dm}^{-3}$, e de uma solução de $\text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq})$ previamente preparada. Após a mistura, a concentração de $\text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$ na solução diluída é $9,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

Admita que, à temperatura a que se realizou a diluição, o produto de solubilidade, K_s , do sulfato de cálcio, CaSO_4 , é $7,10 \times 10^{-5}$ e que são desprezáveis as contribuições dos iões K^+ e SO_4^{2-} provenientes da água dura.

Na solução diluída, a concentração do ião potássio, K^+ , é

- (A) $1,80 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, e há formação de precipitado, $\text{CaSO}_4 (\text{s})$.
- (B) $1,80 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, e não há formação de precipitado, $\text{CaSO}_4 (\text{s})$.
- (C) $9,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, e há formação de precipitado, $\text{CaSO}_4 (\text{s})$.
- (D) $9,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, e não há formação de precipitado, $\text{CaSO}_4 (\text{s})$.

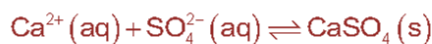
5.3. (B)

$$V(\text{Ca}^{2+}(\text{aq}))_{\text{água dura}} = V(\text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}));$$

$$[\text{Ca}^{2+}(\text{aq})]_{\text{água dura}} = 0,010 \text{ mol dm}^{-3}; [\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})]_{\text{mistura}} = 9,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$K_s(\text{CaSO}_4) = 7,10 \times 10^{-5}$$

A reação de precipitação de $\text{CaSO}_3(\text{s})$ pode ser representada pela equação:



Depois de misturar volumes iguais das duas soluções, a concentração do ião $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ proveniente da água dura reduz-se a metade, porque o volume total da solução duplicou.

$$\text{Assim, } [\text{Ca}^{2+}] = 0,0050 \text{ mol dm}^{-3}.$$

O valor do produto iónico $Q_r = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}]$ é:

$$Q_r = 0,0050 \times 9,00 \times 10^{-3} = 4,50 \times 10^{-5}$$

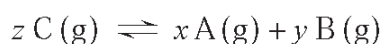
Como $Q_r < K_s$, não há formação de precipitado, o que elimina a opção (A).

Como não ocorreu precipitado e $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow 2\text{K}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, a concentração do ião potássio, $\text{K}^+(\text{aq})$, na solução diluída, é $2 \times [\text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq})]$.

Assim, $[\text{K}^+(\text{aq})] = 2 \times 9,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} = 1,80 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, o que permite excluir as opções (C) e (D).

A opção correta é a (B).

6. Considere um sistema gasoso fechado em que as espécies A, B e C são intervenientes numa reação química e x , y e z correspondem aos seus coeficientes estequiométricos. Esta reação pode ser traduzida por



- 6.1. A Figura 9 apresenta o gráfico que traduz a evolução, ao longo do tempo, da quantidade de cada uma das espécies, A, B e C, até ser atingido o estado de equilíbrio, à temperatura T .

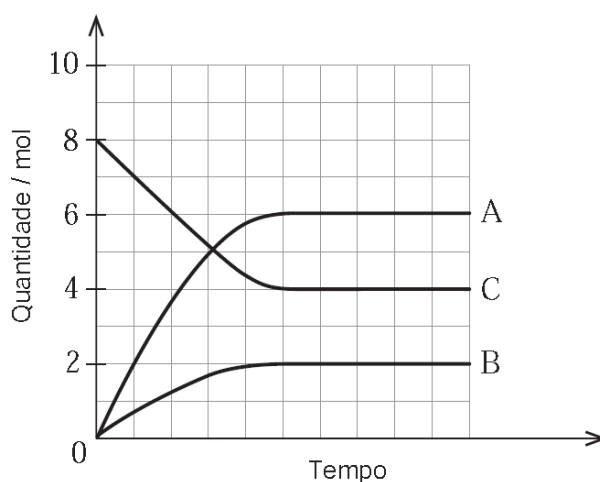


Figura 9

De acordo com a Figura 9, os coeficientes estequiométricos x , y e z são, respetivamente,

- (A) 2, 3 e 1.
- (B) 2, 1 e 3.
- (C) 3, 2 e 1.
- (D) 3, 1 e 2.

6.1. (D)



De acordo com a figura 9, verifica-se que a variação das quantidades relativas das espécies A, B e C, desde o início da reação até à situação de equilíbrio são, respetivamente, 6 mol: 2 mol: 4 mol, o que corresponde a uma proporção de 3:1:2.

Conclui-se, assim, que: $x = 3$, $y = 1$ e $z = 2$, o que está de acordo com a opção (D).

- * 6.2.** Para estudar o efeito da utilização de um catalisador na reação, introduziu-se a mesma quantidade da espécie C em dois reatores iguais, nas mesmas condições de pressão e temperatura. A um dos reatores, adicionou-se ainda o catalisador.

Considere que a temperatura, T , se manteve constante nos dois reatores.

No reator ao qual se adicionou o catalisador, aumentou

- (A) a extensão da reação.
- (B) a constante de equilíbrio, K_c , à temperatura T .
- (C) a velocidade da reação.
- (D) a percentagem de A e B na mistura reacional de equilíbrio.

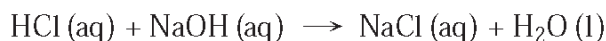
6.2. (C)

Como a temperatura, T , se mantém constante nos dois reatores, a constante de equilíbrio da reação mantém-se, o que elimina a opção (B). A constante de equilíbrio de uma reação determina a sua

extensão. Assim, como a constante de equilíbrio se mantém, a sua extensão é a mesma, o que elimina as opções (A) e (D).

Os catalisadores não afetam a extensão das reações. Diminuem o tempo necessário para se atingir o equilíbrio químico, isto é, aumentam a velocidade da reação, o que está de acordo com a opção (C).

7. Num laboratório, um grupo de alunos pretende titular, com rigor, uma solução aquosa de hidróxido de sódio, NaOH (aq), utilizando uma solução-padrão de ácido clorídrico, HCl (aq), de concentração $0,280 \text{ mol dm}^{-3}$. A reação que ocorre pode ser traduzida por



- * 7.1.** Uma solução aquosa de 80,0 ml de NaOH ($M = 40,00 \text{ g mol}^{-1}$) foi preparada a partir de uma amostra impura do reagente sólido, da qual se gastou 1,20 g. Retiraram-se 20,0 ml dessa solução e titulou-se esta quantidade de solução com a solução-padrão de HCl, tendo-se obtido a curva de titulação representada na Figura 10.

Admita que as impurezas são inertes.

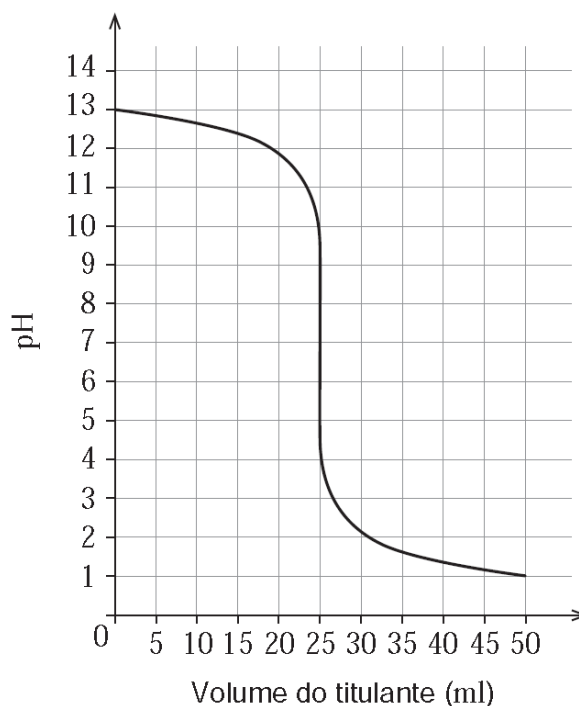
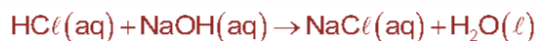


Figura 10

Calcule a massa de impurezas na amostra inicial de NaOH.

Apresente todos os cálculos efetuados.



7.1. $m = 0,08 \text{ g}$

$$c(\text{HCl}) = 0,280 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$V(\text{NaOH}) = 80,0 \text{ mL} ; M(\text{NaOH}) = 40,00 \text{ g mol}^{-1} ; m(\text{NaOH})_{\text{impuro}} = 1,20 \text{ g} ;$$

$$V(\text{NaOH}(\text{aq}))_{\text{retirada}} = 20,0 \text{ mL} ; m(\text{impurezas}) = ?$$

A partir do gráfico representado na figura 10, lê-se que o volume de titulante gasto até atingir o ponto de equivalência (p.e.) é 25,0 mL. Assim, a quantidade de titulante, HCl, gasto até atingir o p.e. é:

$$n(\text{HCl}) = V(\text{HCl}) \times c(\text{HCl}) \Rightarrow n(\text{HCl}) = 25,0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \times 0,280 \text{ mol dm}^{-3} = 7,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

De acordo com a estequiometria da reação traduzida pela equação da titulação referida, a proporção estequiométrica entre os reagentes é de 1:1. Sabendo que, no ponto de equivalência, a quantidade de titulante adicionada e a quantidade de titulado inicial estão em proporção estequiométrica, a quantidade de NaOH que reage até atingir o ponto de equivalência, contida em 20,0 mL de solução, será $7,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

Em 80,0 mL, a quantidade de NaOH puro será, então:

$$n(\text{NaOH}) = 4 \times 7,00 \times 10^{-3} \text{ mol} = 2,80 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

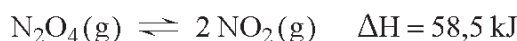
Como $m = n \times M$, a massa de NaOH puro existente em 80,0 mL de solução é:

$$m = 2,80 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 40,00 \text{ g mol}^{-1} = 1,12 \text{ g}$$

A massa de impurezas é, então, $m(\text{impurezas}) = 1,20 \text{ g} - 1,12 \text{ g} = 0,08 \text{ g}$.

Exame Nacional de 2022 - 2.ª Fase

5. Considere o equilíbrio químico entre o tetróxido de dinitrogénio, N_2O_4 , e o dióxido de nitrogénio, NO_2 .



À temperatura de 25°C , a constante de equilíbrio, K_c , é $4,63 \times 10^{-3}$.

- * 5.1.** Num reator de $7,50 \text{ dm}^3$, introduziram-se $3,0 \text{ mol}$ de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$, à temperatura de 25°C . Calcule a fração molar do $\text{NO}_2(\text{g})$ quando o sistema atingiu o equilíbrio, àquela temperatura.

Apresente todos os cálculos efetuados.

5.1. $x(\text{NO}_2)_e = 0,10$

$$K_c = 4,63 \times 10^{-3} \text{ a } 25^\circ\text{C} ; V = 7,50 \text{ dm}^3 ; n_1(\text{N}_2\text{O}_4) = 3,0 \text{ mol}$$

	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{NO}_2(\text{g})$	$K_c = 4,63 \times 10^{-3}$
No início:	$3,0 \text{ mol}$		-	
No equilíbrio:	$3,0 - x \text{ mol}$		$2 x \text{ mol}$	

$$[\text{N}_2\text{O}_4]_e = \frac{(3,0 - x) \text{ mol}}{7,50 \text{ dm}^3} ; \quad [\text{NO}_2]_e = \frac{2 x \text{ mol}}{7,50 \text{ dm}^3}$$

$$\text{Como } K_c = \frac{[\text{NO}_2]_e^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]_e} \text{ vem:}$$

$$4,63 \times 10^{-3} = \frac{4 x^2}{7,50 (3,0 - x)} \Rightarrow 4,63 \times 10^{-3} \times 7,50 (3,0 - x) = 4 x^2 \Rightarrow 4 x^2 + 3,47 \times 10^{-2} \times x - 1,04 \times 10^{-1} = 0$$

Por resolução da equação de $2.^\circ$ grau, dá $x = 0,157$

e as concentrações no equilíbrio serão:

$$[\text{N}_2\text{O}_4]_e = \frac{(3,0 - x) \text{ mol}}{7,50 \text{ dm}^3} = 0,379 \text{ mol dm}^{-3} \text{ e } [\text{NO}_2]_e = \frac{2 x \text{ mol}}{7,50 \text{ dm}^3} = 4,18 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{Fração molar: } x(\text{NO}_2) = \frac{n(\text{NO}_2)}{n(\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{4,18 \times 10^{-2}}{0,421} = 0,10$$

- * 5.2. Noutro reator, foi introduzido NO_2 . A Figura 6 mostra as variações das concentrações, em mol dm^{-3} , de $\text{NO}_2(\text{g})$ e de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ até o equilíbrio ser atingido, à temperatura T .

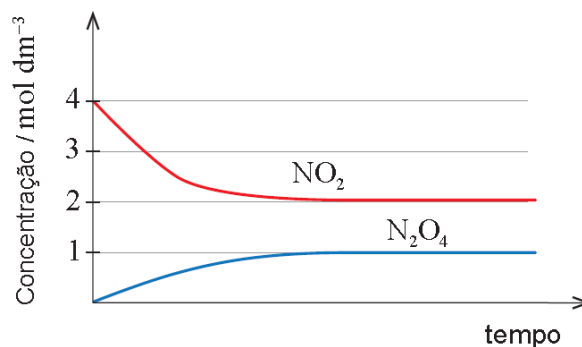


Figura 6

Conclua, justificando, se a temperatura T é maior, menor ou igual a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.2. $T > 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

$$K_c = 4,63 \times 10^{-3} \text{ a } 25\text{ }^{\circ}\text{C};$$

$$[\text{NO}_2]_e = 2,0 \text{ mol dm}^{-3}; [\text{N}_2\text{O}_4]_e = 1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ à temperatura } T$$

$$K'_c(T) = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]_e}{[\text{NO}_2]_e^2} = \frac{1 \text{ mol dm}^{-3}}{(2 \text{ mol dm}^{-3})^2} = 0,25$$

Para a reação inversa $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$, a constante será o inverso desta

$$K_c(T) = \frac{1}{K'_c(T)} = 4$$

que é superior à constante de equilíbrio a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $K_c(T) > K_c(25\text{ }^{\circ}\text{C})$.

Isto significa que a reação é mais extensa à temperatura T do que a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Como a reação é endotérmica no sentido direto, $\Delta H > 0$, de acordo com o Princípio de Le Châtelier, se a temperatura aumentar, o equilíbrio evolui no sentido direto (sentido em que a reação absorve calor), de modo a contrariar a elevação de temperatura, aumentando a extensão da reação. Conclui-se, assim, que, nas reações endotérmicas, a constante de equilíbrio aumenta com a temperatura, como efetivamente se verifica. Por esta razão, temos de concluir que a reação se efetuou a uma temperatura mais alta, ou seja, $T > 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- 5.3. Para produzir o $\text{NO}_2(\text{g})$, recorreu-se a uma reação de oxidação-redução entre o ácido nítrico, HNO_3 , e o cobre, traduzida por



O número de oxidação do nitrogénio na molécula de HNO_3 é

- (A) +5, e esta é a espécie oxidante.
- (B) +6, e esta é a espécie oxidante.
- (C) +5, e esta é a espécie redutora.
- (D) +6, e esta é a espécie redutora.

5.3. (A)

Cálculo do número de oxidação de N em HNO_3 : $1 + x + 3 \times (-2) = 0$ dá $x = +5$.

n. o. (N) em NO_2 : $x + 2 \times (-2) = 0 \Rightarrow x = +4$

Nesta reação, o número de oxidação do nitrogénio, N, passa de +5, em HNO_3 , para +4, em NO_2 . Cada átomo de nitrogénio captou um eletrão, o que quer dizer que a molécula de HNO_3 atuou como oxidante.

Assim, a opção correta é a (A).

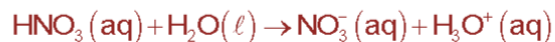
- 5.4. No laboratório, existe uma solução concentrada de HNO_3 ($M = 63,02 \text{ g mol}^{-1}$; K_a muito elevado), com 68% (em massa) de HNO_3 e massa volúmica $1,41 \text{ g cm}^{-3}$.

★ 5.4.2. Qual é o par ácido-base conjugado resultante da ionização do ácido nítrico em água?

- (A) $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$
- (B) $\text{HNO}_3 / \text{NO}_3^-$
- (C) $\text{H}_2\text{O} / \text{NO}_3^-$
- (D) $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{NO}_3^-$

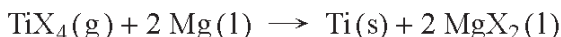
5.4.2. (B)

A reação de ionização de ácido nítrico em água é expressa por:



Como um par conjugado ácido-base é um conjunto de duas partículas que diferem entre si em 1H^+ , e desta ionização resulta o anião NO_3^- , que, com o respetivo ácido conjugado HNO_3 , constitui um par ácido-base que só difere em um protão, a opção correta é a (B).

7. Na construção de aviões a jato, é utilizado titânio, Ti(s) , que pode ser obtido pela reação entre o composto TiX_4 (em que X representa genericamente um elemento não metálico) e o magnésio fundido, Mg(l) . A reação é expressa por



*** 7.1.** Para obtenção de titânio, fez-se reagir $1,85 \times 10^5 \text{ mol}$ de TiX_4 com $1,72 \times 10^3 \text{ kg}$ de Mg .

Determine o rendimento da reação ao obter-se $1,21 \times 10^3 \text{ kg}$ de Ti(s) .

Apresente todos os cálculos efetuados.

7.1. $\eta = 71,4 \%$

$$n(\text{TiX}_4) = 1,85 \times 10^5 \text{ mol}; m(\text{Mg}) = 1,72 \times 10^3 \text{ kg}; m(\text{Ti})_{\text{obtido}} = 1,21 \times 10^3 \text{ kg}$$



Determinação do reagente limitante:

$$n(\text{TiX}_4(\text{g})) = 1,85 \times 10^5 \text{ mol}; n(\text{Mg}) = \frac{m}{M} = \frac{1,72 \times 10^6 \text{ g}}{24,31 \text{ g mol}^{-1}} = 7,075 \times 10^4 \text{ mol}$$

Comparando as frações, $\frac{\text{quantidade de reagente}}{\text{coeficiente estequiométrico}}$ para os reagentes TiX_4 e Mg , vem:

$$\frac{1,85 \times 10^5 \text{ mol}(\text{TiX}_4)}{1} > \frac{7,075 \times 10^4 \text{ mol}(\text{Mg})}{2}$$

Conclui-se, assim, que o Mg é o reagente limitante.

De acordo com a estequiometria da reação, 2 mol de Mg ($2 \times 24,31 \text{ g}$) podem teoricamente originar 1 mol de Ti ($47,87 \text{ g}$). Assim, prevê-se que $7,075 \times 10^4 \text{ mol}$ de Mg poderiam formar

$$\frac{7,075 \times 10^4 \text{ mol}(\text{Mg})}{2} = 3,538 \times 10^4 \text{ mol de Ti(s)},$$

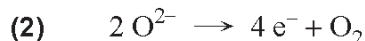
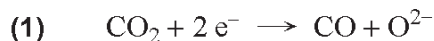
$$n_{\text{obtido}}(\text{Ti}) = \frac{m}{M} = \frac{1,21 \times 10^6 \text{ g}}{47,87 \text{ g mol}^{-1}} = 2,528 \times 10^4 \text{ mol}$$

O rendimento é $\eta = \frac{\text{Quantidade de produto obtida}}{\text{Quantidade máxima de produto de acordo com a estequiometria}}$

$$\eta(\%) = \frac{2,528 \times 10^4}{3,538 \times 10^4} \times 100 \% = 71,4\%$$

Exame Nacional de 2022 - 1.ª Fase

2. Para preparar uma futura expedição a Marte, na missão *Mars 2020* seguiu o módulo MOXIE. Este dispositivo foi concebido para testar, pela primeira vez, a produção local de dióxido de carbono, CO_2 , a partir do dióxido de carbono, CO_2 , existente na atmosfera marciana, de acordo com as semirreações traduzidas por



* 2.1. Na semirreação representada em (1), a variação do número de oxidação do carbono é

- (A) +2, sendo o CO_2 a espécie oxidante.
 (B) -2, sendo o CO_2 a espécie oxidante.
 (C) +2, sendo o CO_2 a espécie redutora.
 (D) -2, sendo o CO_2 a espécie redutora.

* 2.1. Versão 1 – (B); Versão 2 – (C)

$$x + 2 \times (-2) = 0 \Leftrightarrow x = +4$$

$$x - 2 = 0 \Leftrightarrow x = +2$$

$$\Delta x = -2$$

Como a variação do número de oxidação é negativa, o carbono reduz-se, pelo que o CO_2 é a espécie oxidante.

* 2.2. Calcule o número de módulos MOXIE necessários para produzir 1000 kg de O_2 em 365 dias.

Considere que o módulo MOXIE consegue retirar, por hora, 16,70 g de CO_2 da atmosfera marciana e que a transformação de CO_2 em O_2 tem um rendimento de 50%.

Admita que a duração de um dia em Marte é aproximadamente igual à de um dia terrestre.

Apresente todos os cálculos efetuados.

* 2.2.

- Cálculo da quantidade de O_2 que poderia ser obtida, por hora, se toda a massa de CO_2 reagisse completamente.

É de importância relevar que a estequiometria da reação de produção de O_2 é $2 \text{ mol CO}_2 : 1 \text{ mol O}_2$

Sendo $M(\text{CO}_2) = 12,01 + 2 \times 16,00 = 44,01 \text{ g mol}^{-1}$, a quantidade que consegue retirar, por hora, é de

$$n = \frac{m}{M} \quad n = \frac{16,70}{44,01} \Leftrightarrow n = 0,37946 \text{ mol.}$$

Portanto, considerando o rendimento de 100%, a quantidade obtida de oxigénio em uma hora por um módulo seria de 0,18973 mol.

- Cálculo da quantidade de O_2 que é obtida por hora.

Deste modo, como o rendimento da reação é de 50%, são produzidos 0,0949 mol de oxigénio.

- Cálculo do número de módulos de MOXIE necessários.

Em uma hora, são necessários de produzir

$$M(\text{O}_2) = 32,00 \text{ g mol}^{-1} \quad n = \frac{m}{M} \quad n = \frac{1000 \times 10^3}{32,00} \Leftrightarrow n = 3,125 \times 10^4 \text{ mol} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{3,125 \times 10^4 \text{ mol}}{365 \times 24} = 3,56 \text{ mol}$$

Portanto, são necessários produzir 3,56 mol por hora. Portanto, como um módulo produz, por hora, 0,0949 mol, são necessários

$$\frac{3,56 \text{ mol}}{0,0949 \text{ mol}} = 38 \text{ módulos}$$

4. Um navio transporta metano, CH_4 ($M = 16,05 \text{ g mol}^{-1}$), acondicionado em tanques. Um tanque na sua capacidade máxima contém $1,17 \times 10^5 \text{ kg}$ de CH_4 liquefeito. O CH_4 liquefeito tem massa volúmica de $0,4241 \text{ g cm}^{-3}$.
- 4.2.2. O dióxido de carbono, CO_2 , ao reagir com a água da chuva, origina um ácido fraco, o ácido carbónico, H_2CO_3 .

A primeira ionização do ácido carbónico em água pode ser traduzida por



Quais são as duas espécies que resultam da segunda ionização do ácido carbónico em água?

- (A) CO_2 e OH^-
- (B) H_3O^+ e CO_2
- (C) CO_3^{2-} e OH^-
- (D) H_3O^+ e CO_3^{2-}

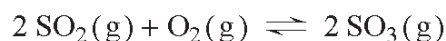
4.2.2. Versão 1 – (D); Versão 2 – (C)

A segunda ionização do ácido carbónico envolve a sua base conjugada, que, quando reage com a água, possui comportamento ácido, pelo que cede um protão à água. Assim, formam-se as espécies mencionadas. A segunda reação de ionização pode ser traduzida por



5. Nas imediações de um lago, um vulcão entra em erupção, com libertação de grandes quantidades de dióxido de enxofre, SO_2 . Este gás reage com o dióxigénio atmosférico, O_2 , transformando-se em trióxido de enxofre, SO_3 .

Em sistema fechado, esta reação pode ser traduzida por



- 5.1. O gráfico da Figura 4 representa o rendimento da reação de formação do SO_3 , a diferentes temperaturas, θ , em equilíbrio, à pressão de 1 atmosfera, em sistema fechado.

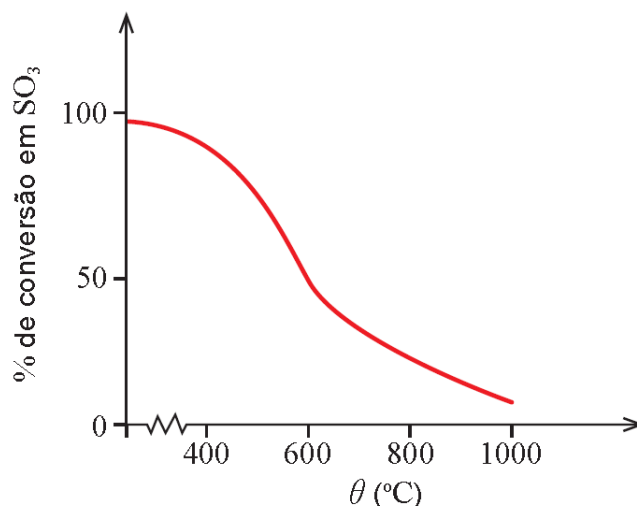


Figura 4

- * 5.1.1. A reação considerada, no sentido direto, é _____, e a constante de equilíbrio à temperatura de 800 °C é _____ à constante de equilíbrio à temperatura de 400 °C.
- (A) exotérmica ... inferior
(B) endotérmica ... inferior
(C) exotérmica ... superior
(D) endotérmica ... superior

* 5.1.1. Versão 1 – (A); Versão 2 – (D)

De acordo com o princípio de Le Châtelier, o aumento da temperatura favorece a reação endotérmica. Como com o aumento da temperatura, a conversão em SO_3 diminui, conclui-se que a reação no sentido direto é exotérmica. Também, como a quantidade de reagentes é maior do que a quantidade de produtos na reação considerada com o aumento da temperatura, a constante de equilíbrio da reação é menor a 800 °C do que a 400 °C.

- * **5.1.2.** Preveja, de acordo com o princípio de Le Châtelier, o que aconteceria ao rendimento de formação de SO_3 se, a uma temperatura constante, a pressão aumentasse.

* **5.1.2.**

Tópicos de Resposta

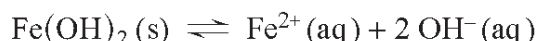
- refere que o aumento de pressão favorece a reação que origina menor quantidade de moléculas.
- refere que o favorecimento da reação direta (OU o sentido de formação de SO_3) aumenta o rendimento da reação de formação de SO_3 .

Exemplo de Resposta

De acordo com o princípio de Le Châtelier, o aumento da pressão favorece a reação que conduz a uma diminuição da pressão, ou seja, que conduz a uma diminuição da quantidade de moléculas. Neste caso, a reação que conduz a uma diminuição da quantidade de moléculas é a reação direta. Consequentemente, a quantidade de produtos aumenta, o que permite concluir que o rendimento da reação deverá aumentar.

- 5.3.** A cinza vulcânica é responsável pela adição de iões metálicos à água, em lagos e cursos de água.

O hidróxido de ferro(II) é um sal pouco solúvel em água. O seu equilíbrio de solubilidade é expresso por



O produto de solubilidade, K_s , é $4,10 \times 10^{-15}$, à temperatura T .

A solubilidade do hidróxido de ferro(II), em água, à temperatura considerada, é

- (A) $1,27 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.
 (B) $6,40 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$.
 (C) $1,01 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.
 (D) $3,20 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$.

5.3. Versão 1 – (C); Versão 2 – (A)

$$K_s = s \times (2s)^2 \Leftrightarrow K_s = 4s^3 \Leftrightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} \quad s = \sqrt[3]{\frac{4,10 \times 10^{-15}}{4}} \Leftrightarrow s = 1,01 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

Exame Nacional de 2021 - Época Especial

- * 1.3. A reação entre o ácido cítrico e o hidrogenocarbonato de sódio, $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$, pode ser traduzida por



Considere que se adicionam 80 mL de $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$, de concentração $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$, a 30 mL de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7(\text{aq})$, com a mesma concentração, e se recolhem $3,6 \times 10^{-2} \text{ mol}$ de $\text{CO}_2(\text{g})$.

O rendimento da reação é

- (A) 65%
- (B) 90%
- (C) 80%
- (D) 30%

- * 1.3. Versão 1 – (B); Versão 2 – (C)

$$V_{\text{NaHCO}_3} = 80 \text{ mL} = 0,080 \text{ dm}^3 \Rightarrow n_{\text{NaHCO}_3} = 0,50 \times 0,080 = 0,0400 \text{ mol}$$

$$V_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7} = 30 \text{ mL} = 0,030 \text{ dm}^3 \Rightarrow n_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7} = 0,50 \times 0,030 = 0,0150 \text{ mol}$$

$$\frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_8\text{O}_7}{3 \text{ mol NaHCO}_3} = \frac{0,0150 \text{ mol C}_6\text{H}_8\text{O}_7}{n} \Leftrightarrow n = \underbrace{0,0450 \text{ mol NaHCO}_3}_{\text{reagente limitante}}$$

$$\frac{3 \text{ mol NaHCO}_3}{3 \text{ mol CO}_2} = \frac{0,0400 \text{ mol NaHCO}_3}{n} \Leftrightarrow n = 0,0400 \text{ mol}$$

$$\eta(\%) = \frac{3,6 \times 10^{-2} \text{ mol}}{0,0400} \times 100\% = 90\%$$

- 1.4. O ácido fosfórico, $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$, é um ácido que, tal como o ácido cítrico, sofre em água ionizações sucessivas.

- * 1.4.1. Considere uma solução aquosa de ácido fosfórico e uma solução aquosa de ácido cítrico com a mesma concentração, a uma dada temperatura, T .

A constante de acidez definida para a primeira ionização de $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$ é cerca de dez vezes maior do que a constante de acidez definida para a primeira ionização de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7(\text{aq})$, à temperatura T .

Conclua, fundamentando, em qual das soluções será maior a concentração de $\text{OH}^-(\text{aq})$, considerando apenas a contribuição da primeira ionização daqueles ácidos em água.

Escreva um texto estruturado, utilizando linguagem científica adequada.

*** 1.4.1.****Tópicos de Resposta**

- reconhecimento de que a uma maior concentração de $\text{OH}^- (\text{aq})$ corresponde uma menor concentração de $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$ [com base no facto de K_w ser constante];
- reconhecimento de que a concentração de $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$ é menor na solução de ácido cítrico, com base na relação entre as constantes de acidez definidas para a primeira ionização e a extensão dessa ionização;
- conclusão de que a concentração de $\text{OH}^- (\text{aq})$ é maior na solução de ácido cítrico.

Exemplo de Resposta

À temperatura T , K_w é constante. Assim, uma maior concentração de $\text{OH}^- (\text{aq})$ corresponde uma menor concentração de $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$. Como a constante de acidez na solução de ácido cítrico é menor do que a constante de acidez na solução de ácido fosfórico, evidencia-se que a extensão da ionização do ácido cítrico é menor, pelo que a concentração de $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$ é menor nesta solução. Assim, a concentração de $\text{OH}^- (\text{aq})$ é maior na solução de ácido cítrico.

*** 1.4.2.** A primeira ionização do ácido fosfórico em água pode ser traduzida por

Escreva as fórmulas químicas das duas espécies que resultam da segunda ionização do ácido fosfórico em água.

*** 1.4.2.** HPO_4^{2-} e H_3O^+

A reação da segunda ionização pode ser traduzida por $\text{H}_2\text{PO}_4^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) = \text{HPO}_4^{2-} (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$

Houve a transferência de um protão do ácido ionizado na primeira ionização para a água.

11. Os metais podem sofrer corrosão.

*** 11.1.** Em canalizações que contenham chumbo pode, a partir de PbCl_2 , formar-se um óxido de chumbo de fórmula química PbO_2 .

Nesta transformação, a variação do número de oxidação do chumbo é

(A) -2

(B) -1

(C) +1

(D) +2

11.1. Versão 1 – (D); Versão 2 – (A)

$$x + 2 \times (-1) = 0 \Leftrightarrow x = +2$$

$$x + 2 \times (-2) = 0 \Leftrightarrow x = +4$$

$$\Delta x = 4 - 2 = +2$$

- 11.2. Uma placa de cobre, Cu (s), e uma placa de zinco, Zn (s), foram mergulhadas numa solução contendo iões Pb^{2+} (aq), tendo-se verificado que, passado algum tempo, apenas a placa de zinco tinha sofrido corrosão.

Pode concluir-se que

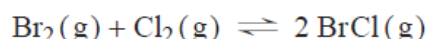
- (A) o poder redutor do Pb (s) é inferior ao do Cu (s).
- (B) o poder redutor do Zn (s) é inferior ao do Pb (s).
- (C) o poder oxidante do Zn^{2+} (aq) é inferior ao do Cu^{2+} (aq).
- (D) o poder oxidante do Pb^{2+} (aq) é inferior ao do Zn^{2+} (aq).

11.2. Versão 1 – (C); Versão 2 – (D)

Na solução, somente a placa de zinco sofreu corrosão. Sabe-se que o poder de oxidação e de redução são inversamente proporcionais, ou seja, se o poder redutor do zinco é maior que o poder redutor do cobre, o poder oxidante do zinco é inferior ao do cobre. Além disso, como o zinco oxidou-se, e o cobre não, é evidente que o poder oxidante do zinco seja menor que o do cobre.

Exame Nacional de 2021 - 2.ª Fase

- 1.3. Num reator com a capacidade de 1,0 L, contendo uma mistura gasosa de bromo, Br_2 (g), cloro, Cl_2 (g), e cloreto de bromo, BrCl (g), à temperatura T , ocorre a reação exotérmica traduzida por



A constante de equilíbrio, K_c , da reação é 7,7, à temperatura T .

- * 1.3.1. Admita que a quantidade inicial de BrCl (g), na mistura gasosa existente no reator, é 1,11 mol.

Quando o sistema atinge um estado de equilíbrio, à temperatura T , as quantidades de Cl_2 (g) e de BrCl (g) na mistura gasosa são, respetivamente, 0,25 mol e 0,80 mol.

Determine a quantidade inicial de Br_2 (g) na mistura gasosa.

Apresente todos os cálculos efetuados.

* 1.3.1.

- Cálculo da concentração de Br_2 (g) no estado de equilíbrio.

$$K_c = \frac{[\text{BrCl}]^2}{[\text{Br}_2][\text{Cl}_2]} \quad 7,7 = \frac{\left(\frac{0,80}{1,0}\right)^2}{[\text{Br}_2] \times \frac{0,25}{1,0}} \Leftrightarrow [\text{Br}_2] = 0,332 \text{ mol dm}^{-3}$$

- Cálculo da quantidade de BrCl (g) que reagiu até atingir o estado de equilíbrio.

$$\text{Reagiram } n_{\text{inicial}} - n_{\text{eq}} \Rightarrow 1,11 - 0,80 = 0,310 \text{ mol BrCl}$$

- Cálculo da quantidade inicial de Br_2 (g)

$$\frac{1 \text{ mol Br}_2}{2 \text{ mol BrCl}} = \frac{n}{0,310 \text{ mol BrCl}} \Leftrightarrow n = 0,155 \text{ mol Br}_2 \text{ que reagiram.}$$

Como a quantidade inicial de BrCl (g) diminuiu entre o estado de equilíbrio e o início, significa que se produziu Br_2 (g), ou seja, a quantidade inicial é a quantidade em equilíbrio menos a quantidade que reagiu. Logo, inicialmente, existiam $n_{\text{inicial}} = n_{\text{eq}} - n_{\text{reagiu}} \Rightarrow n_{\text{inicial}} = (0,332 \times 1,0) - 0,155 = 0,18 \text{ mol Br}_2$

- * 1.3.2. Admita que, uma vez atingido o estado de equilíbrio, à temperatura T , ocorre um aumento de temperatura.

Até ser atingido um novo estado de equilíbrio, prevê-se que a concentração de $\text{Br}_2(\text{g})$ _____ e que a variação das concentrações de $\text{Br}_2(\text{g})$ e de $\text{Cl}_2(\text{g})$ seja _____.

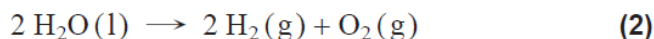
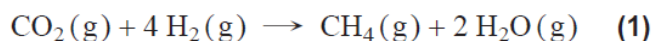
- (A) diminua ... diferente
(B) aumente ... diferente
(C) diminua ... igual
(D) aumente ... igual

- * 1.3.2. Versão 1 – (D); Versão 2 – (B)

A reação considerada é exotérmica, como refere o enunciado. Assim, um aumento da temperatura favorece a reação inversa, pelo que a quantidade de $\text{Br}_2(\text{g})$ irá aumentar. Como a estequiometria é 1 mol Br_2 : 1 mol Cl_2 no mesmo reator, a variação das concentrações de $\text{Br}_2(\text{g})$ e de $\text{Cl}_2(\text{g})$ é igual.

- 2.3. Na EEI é possível, a partir do dióxido de carbono, $\text{CO}_2(\text{g})$, expirado, obter oxigénio, $\text{O}_2(\text{g})$, que é utilizado na zona habitável da estação.

A formação de $\text{O}_2(\text{g})$ pode ser traduzida por



- * 2.3.1. O hidrogénio, $\text{H}_2(\text{g})$, produzido na reação (2) é reutilizado na reação (1).

Que quantidade de H_2 pode ser reutilizada, no máximo, por cada mole de H_2 consumida?

- * 2.3.1. 0,5 mol.

$\frac{4 \text{ mol H}_2 \text{ consumido}}{2 \text{ mol H}_2 \text{ reutilizado}} = \frac{1 \text{ mol H}_2 \text{ consumido}}{n} \Leftrightarrow n = 0,5 \text{ mol H}_2 \text{ reutilizado}$. Assim, pode ser reutilizado, no máximo, 0,5 mol.

- * 2.3.2. Considere que, na zona habitável da EEI, existem $4,1 \times 10^{-2}$ mol de moléculas por cada dm^3 de ar, sendo $7,0 \times 10^{-3}$ a fração molar de CO_2 .

Admita que se consegue recuperar uma quantidade de O_2 igual a $\frac{2}{5}$ da quantidade de CO_2 .

Determine o volume de ar necessário para se conseguir recuperar 1,0 g de O_2 .

Apresente todos os cálculos efetuados.

*** 2.3.2.**

- Cálculo da quantidade de CO_2 que existe por cada dm^3 de ar.

$$x_{\text{CO}_2} = 7,0 \times 10^{-3} \Leftrightarrow \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{total}}} = 7,0 \times 10^{-3} \Leftrightarrow n_{\text{CO}_2} = 7,0 \times 10^{-3} \times 4,1 \times 10^{-2} \Leftrightarrow n_{\text{CO}_2} = 2,87 \times 10^{-4} \text{ mol CO}_2$$

- Cálculo da quantidade de O_2 que se recupera por cada dm^3 de ar.

$$n_{\text{recuperada O}_2} = \frac{2}{5} \times 2,87 \times 10^{-4} = 1,15 \times 10^{-4} \text{ mol O}_2$$

- Cálculo do volume de ar necessário para se conseguir recuperar 1,0 g de O_2 .

$$M(\text{O}_2) = 2 \times 16,00 = 32,00 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n = \frac{m}{M} \quad n = \frac{1,0}{32,00} = 3,13 \times 10^{-2} \text{ mol O}_2$$

$$\frac{1 \text{ dm}^3 \text{ ar}}{1,15 \times 10^{-4} \text{ mol O}_2} = \frac{V}{3,13 \times 10^{-2} \text{ mol O}_2} \Leftrightarrow V = 2,7 \times 10^2 \text{ dm}^3$$

3. O ácido hipobromoso, $\text{HBrO}(\text{aq})$, usado como antimicrobiano, é um ácido cuja ionização em água se pode traduzir por



- * 3.1.** A espécie $\text{HBrO}(\text{aq})$ tem uma ação antimicrobiana mais eficaz do que a espécie $\text{BrO}^-(\text{aq})$.

Um aumento de pH favorece a reação

- (A) direta, aumentando a eficácia antimicrobiana do ácido hipobromoso.
 (B) inversa, aumentando a eficácia antimicrobiana do ácido hipobromoso.
 (C) direta, diminuindo a eficácia antimicrobiana do ácido hipobromoso.
 (D) inversa, diminuindo a eficácia antimicrobiana do ácido hipobromoso.

- * 3.1.** Versão 1 – (C); Versão 2 – (A)

O aumento do pH conduz à diminuição da concentração hidrogeniónica. De acordo com o princípio de Le Châtelier, a diminuição da concentração hidrogeniónica favorece a reação que contraria esta perturbação, ou seja, a reação de ionização do ácido (reação direta), de modo a aumentar a concentração hidrogeniónica. Com a reação direta, existe diminuição da quantidade de reagentes, pelo que a quantidade de $\text{HBrO}(\text{aq})$ irá diminuir, logo a eficácia antimicrobiana do ácido hipobromoso também irá diminuir.

- * 3.2. Adicionando algumas gotas de uma solução concentrada de uma base forte a uma solução aquosa de HBrO , obteve-se uma solução cujo pH, a 25°C , é 8,25.

Verifique que, na solução resultante, $\frac{1}{3}$ do ácido hipobromoso está ionizado.

Explicite o seu raciocínio.

* 3.2.

- Determinação da concentração de H_3O^+

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8,25} = 5,62 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$$

- Determinação do quociente entre as concentrações das espécies $\text{BrO}^-(\text{aq})$ e $\text{HBrO}(\text{aq})$ na solução resultante.

$$K_a = \frac{[\text{BrO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HBrO}]} \quad 2,8 \times 10^{-9} = \frac{[\text{BrO}^-]5,62 \times 10^{-9}}{[\text{HBrO}]} \Leftrightarrow \frac{[\text{BrO}^-]}{[\text{HBrO}]} = 0,498$$

- Verificação de que $\frac{1}{3}$ do ácido hipobromoso está ionizado na solução resultante.

$$\begin{aligned} [\text{HBrO}]_i &= [\text{HBrO}]_e + [\text{BrO}^-] \Leftrightarrow [\text{HBrO}]_i = \frac{[\text{BrO}^-]}{0,498} + [\text{BrO}^-] \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{[\text{BrO}^-]}{[\text{HBrO}]_i} &= \frac{[\text{BrO}^-]}{\frac{[\text{BrO}^-]}{0,498} + [\text{BrO}^-]} \Leftrightarrow \frac{[\text{BrO}^-]}{[\text{HBrO}]_i} = \frac{[\text{BrO}^-]}{[\text{BrO}^-]\left(\frac{1}{0,498} + 1\right)} \Leftrightarrow \frac{[\text{BrO}^-]}{[\text{HBrO}]_i} = \frac{1}{\frac{1}{0,498} + 1} \approx \frac{1}{3} \end{aligned}$$

10. O ião ClO_3^- pode transformar-se na espécie ClO_2 em reações que envolvem transferência de eletrões.

Numa reação em que o ião ClO_3^- origina a espécie ClO_2 , a variação do número de oxidação do Cl é

- (A) +1, prevendo-se que o ião ClO_3^- atue como oxidante.
 (B) -1, prevendo-se que o ião ClO_3^- atue como oxidante.
 (C) +1, prevendo-se que o ião ClO_3^- atue como redutor.
 (D) -1, prevendo-se que o ião ClO_3^- atue como redutor.

10. Versão 1 – (B); Versão 2 – (D)

$$x + (-2 \times 3) = -1 \Leftrightarrow x = +5$$

$$x + (-2 \times 2) = 0 \Leftrightarrow x = +4$$

Como o número de oxidação do cloro variou de +5 para +4, a variação é igual a -1. Como a variação é negativa, o ião ClO_3^- reduz-se, atuando como oxidante.

Exame Nacional de 2021 - 1.ª Fase

5. O pentacloreto de fósforo, PCl_5 , pode decompor-se, em fase gasosa, originando tricloreto de fósforo, PCl_3 , e cloro, Cl_2 . Esta reação pode ser traduzida por



- 5.2. Um reator de volume variável contém, inicialmente, apenas 3,00 mol de $\text{PCl}_5(\text{g})$ e 0,80 mol de $\text{PCl}_3(\text{g})$.

O sistema atinge o equilíbrio à temperatura T . Considere que o volume do reator é $2,5 \text{ dm}^3$ e que não reagiu 90% da quantidade inicial de $\text{PCl}_5(\text{g})$.

- * 5.2.1. Determine a constante de equilíbrio, K_c , da reação de decomposição considerada, à temperatura T .

Apresente todos os cálculos efetuados.

*** 5.2.1.**

- Calcula a quantidade de $\text{Cl}_2(g)$ no estado de equilíbrio.

Dos 3,00 mol inicial, reagiram $100\% - 90\% = 10\%$, logo, $\frac{10}{100} \times 3,00 \text{ mol} = 0,30 \text{ mol } \text{PCl}_5$

Como a estequiometria da reação é 1:1:1, vem que a quantidade de $\text{Cl}_2(g)$ em equilíbrio é igual a 0,30 mol.

- Calcula a quantidade de PCl_3 no estado de equilíbrio.

Como já existiam 0,80 mol de PCl_3 no reator e foram produzidos, adicionalmente, com a reação, 0,30 mol, em equilíbrio, existem no total $0,30 + 0,80 = 1,10 \text{ mol } \text{PCl}_3$

- Calcula a constante de equilíbrio, K_c , da reação de decomposição considerada, à temperatura T .

$$\left. \begin{aligned} c_{\text{PCl}_5} &= \frac{2,70 \text{ mol}}{2,5 \text{ dm}^3} = 1,08 \text{ mol dm}^{-3} \\ c_{\text{PCl}_3} &= \frac{1,10 \text{ mol}}{2,5 \text{ dm}^3} = 0,440 \text{ mol dm}^{-3} \\ c_{\text{Cl}_2} &= \frac{0,30 \text{ mol}}{2,5 \text{ dm}^3} = 0,120 \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned} \right\} \Rightarrow K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} \quad K_c = \frac{0,440 \times 0,120}{1,08} = 4,9 \times 10^{-2}$$

*** 5.2.2.** Considere que, estando o sistema em equilíbrio, se provoca uma diminuição do volume do reator, à temperatura T .

Preveja, fundamentando, como variará a quantidade de PCl_5 .

Escreva um texto estruturado, utilizando linguagem científica adequada.

*** 5.2.2.****Tópicos de Resposta**

- diminuição de volume, consequente aumento de pressão e favorecimento da reação que origina menor quantidade de moléculas;

OU

diminuição de volume, consequente aumento das concentrações de reagentes e de produtos de reação e aumento do quociente de reação;

- favorecimento da reação inversa e aumento da quantidade de PCl_5

Exemplo de Resposta

A diminuição do volume provoca o aumento da pressão. De acordo com o princípio de Le Châtelier, o aumento da pressão favorece a reação que conduz a uma diminuição da pressão, ou seja, que conduz a uma diminuição da quantidade de moléculas. Neste caso, a reação que conduz à diminuição da quantidade de moléculas é a reação inversa. Conclui-se, assim, que a quantidade de PCl_5 irá aumentar.

* 6.2. O amoníaco, $\text{NH}_3(\text{aq})$, é uma base fraca, cuja ionização em água pode ser traduzida por



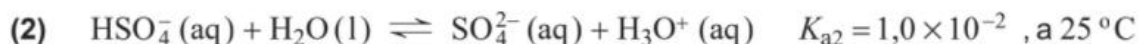
Adicionando algumas gotas de um ácido forte concentrado a um dado volume da solução de amoníaco, a concentração de $\text{OH}^-(\text{aq})$

- (A) diminui e a concentração de $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ aumenta.
- (B) aumenta e a concentração de $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ diminui.
- (C) aumenta e a concentração de $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ aumenta.
- (D) diminui e a concentração de $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ diminui.

* 6.2. Versão 1 – (A); Versão 2 – (D)

A adição de umas gotas de ácido forte provoca o aumento da concentração hidrogeniónica na solução, provocando a diminuição da concentração de $\text{OH}^-(\text{aq})$, fazendo com que a reação seja favorecida no sentido direto, aumentando a concentração de $\text{NH}_4^+(\text{aq})$. Como o $\text{OH}^-(\text{aq})$ reage em maior extensão com o $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, a sua concentração diminui, apesar da reação direta ser favorecida.

7. O ácido sulfúrico, H_2SO_4 (aq), ioniza-se de acordo com as reações traduzidas por



* 7.1. Numa solução de H_2SO_4 (aq) $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, a 25°C , a concentração de H_3O^+ (aq) é

- (A) superior à concentração de SO_4^{2-} (aq), sendo o pH da solução 2,0.
- (B) superior à concentração de SO_4^{2-} (aq), sendo o pH da solução inferior a 2,0.
- (C) igual à concentração de SO_4^{2-} (aq), sendo o pH da solução 2,0.
- (D) igual à concentração de SO_4^{2-} (aq), sendo o pH da solução inferior a 2,0.

* 7.1. Versão 1 – (B); Versão 2 – (D)

Da reação (1), $[\text{HSO}_4^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

$$c_{\text{HSO}_4^{2-}} = c_{\text{HSO}_4^{1-}} - c_{\text{SO}_4^{2-}} = 1,00 \times 10^{-2} - c_{\text{SO}_4^{2-}}$$

$$c_{\text{H}_3\text{O}^{+2}} = c_{\text{H}_3\text{O}^{+1}} + c_{\text{SO}_4^{2-}} = 1,00 \times 10^{-2} + c_{\text{SO}_4^{2-}}$$

$$K_a = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} \quad 1,0 \times 10^{-2} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \times (1,00 \times 10^{-2} + [\text{SO}_4^{2-}])}{1,00 \times 10^{-2} - [\text{SO}_4^{2-}]} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow [\text{SO}_4^{2-}] = 4,19 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \times 10^{-2} + 4,19 \times 10^{-3} = 1,41 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log(1,41 \times 10^{-2}) = 1,8 < 2,0$$

7.2. O ácido conjugado da espécie SO_4^{2-} (aq) é a espécie

- (A) HSO_4^- (aq), comportando-se a água como base apenas na reação (1).
- (B) HSO_4^- (aq), comportando-se a água como base nas reações (1) e (2).
- (C) H_2SO_4 (aq), comportando-se a água como base nas reações (1) e (2).
- (D) H_2SO_4 (aq), comportando-se a água como base apenas na reação (1).

7.2. Versão 1 – (B); Versão 2 – (C)

O SO_4^{2-} , na reação (2) considerada, é uma base de Brönsted-Lowry, pelo que o seu par conjugado será um ácido. Este ácido difere um protão H^+ com esta base, tendo, portanto, um protão H^+ a mais, ou seja, é a espécie HSO_4^- .

Uma base, segundo Brönsted-Lowry, é uma espécie química que recebe um protão H^+ . Em ambas as reações consideradas, a água recebe um protão H^+ , pelo que a água comporta-se como base nas reações (1) e (2).

7.3. A reação do ácido sulfúrico com o magnésio pode ser traduzida por



Nesta reação, o ião H^+

- (A) oxida-se, sendo o magnésio a espécie redutora.
- (B) reduz-se, sendo o magnésio a espécie oxidante.
- (C) oxida-se, sendo o magnésio a espécie oxidante.
- (D) reduz-se, sendo o magnésio a espécie redutora.

7.3. Versão 1 – (D); Versão 2 – (B)

Na reação considerada, o hidrogénio, no reagente, possui número de oxidação +1, pois não está ligado a metais, formando hidretos metálicos. No produto da reação, o hidrogénio possui número de oxidação 0 (pois integra uma substância elementar), ou seja, reduziu-se. O agente redutor é o magnésio já que a variação do seu número de oxidação é positiva, indicando a cedência de eletrões.

Exame Nacional de 2020 - Época Especial

GRUPO IV

3.3. O etanol pode ser obtido a partir da sacarose, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ($M = 342,34 \text{ g mol}^{-1}$), extraída da beterraba sacarina, num processo que pode ser, globalmente, traduzido por



Determine a massa de etanol que se poderá obter, no máximo, a partir de 3,0 toneladas de beterraba sacarina, que têm, em média, um teor de sacarose de 20% (m/m).

Explicite o seu raciocínio, indicando todos os cálculos efetuados.

$$m(\text{beterraba}) = 3,0 \text{ t} = 3,0 \times 10^3 \text{ kg}$$

$$\%(m/m)(\text{sacarose}) = 20\%(m/m)$$

$$\text{Como } \%(m/m) = \frac{m(\text{sacarose})}{m(\text{beterraba})} \times 100\% \text{ e a beterraba sacarina tem, em média, um teor de}$$

20%(m/m) de sacarose, em 3 toneladas ($3,0 \times 10^3 \text{ kg}$) de beterraba teremos uma massa de sacarose igual a $3,0 \times 10^3 \times \frac{20}{100} \text{ kg} = 0,60 \times 10^3 \text{ kg} = 0,60 \times 10^6 \text{ g}$ de sacarose.

De acordo com a estequiometria da reação, (1:4), 1 mole de sacarose produz 4 moles de etanol.

$$\text{Como } n = \frac{m}{M}, n(\text{sacarose}) = \frac{0,60 \times 10^6 \text{ g}}{342,34 \text{ g mol}^{-1}} = 1,75 \times 10^3 \text{ mol}$$

$$n(\text{etanol}) = 4 \times 1,75 \times 10^3 = 7,0 \times 10^3 \text{ mol}$$

$$m(\text{etanol}) = n \times M = 7,0 \times 10^3 \times 46,08 \text{ g} = 3,2 \times 10^5 \text{ g}$$

4. O acetato de etilo, $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3(\text{aq})$, o ácido acético, $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$, e o etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{aq})$, participam, em meio ácido, numa reação que pode ser traduzida por



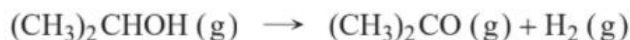
Quando um sistema químico no qual ocorre esta reação atinge um estado de equilíbrio, a concentração de etanol

- (A) tem de ser igual à concentração de acetato de etilo.
- (B) tem de ser igual à concentração de ácido acético.
- (C) pode ser maior do que a concentração de ácido acético.
- (D) é necessariamente maior do que a concentração de acetato de etilo.

4. (C)

Se partirmos apenas de acetato de etilo, as concentrações de etanol e ácido acético serão iguais, pois, por cada molécula de acetato de etilo que reage, forma-se uma molécula de etanol e uma molécula de ácido acético, o que corresponderia à opção (B). Mas o enunciado não se restringe a este caso e, se partirmos de uma combinação inicial dos três compostos, podemos ter outros resultados no estado de equilíbrio; por exemplo, partindo de 1 mol de ácido acético e mais de 1 mol de etanol (com ou sem acetato de etilo inicial), ter-se-á, no estado de equilíbrio, uma concentração de etanol superior à de ácido acético. Assim, a opção (C) abarca todas as hipóteses possíveis.

5. O propan-2-ol, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, pode ser convertido em propanona, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, através de uma reação que pode ser traduzida por



A conversão de 1 mol de propan-2-ol nos produtos da reação, de acordo com a equação química anterior, envolve a absorção de 56 kJ, em determinadas condições de pressão e de temperatura.

Considere que, nas mesmas condições de pressão e de temperatura, para uma variação de entalpia de reação de 33 kJ, se isolou 0,50 mol de propanona.

Qual terá sido o rendimento da reação?

- (A) 59%
- (B) 85%
- (C) 41%
- (D) 29%

5. (B)

$\Delta H_{\text{reação}} = +56 \text{ kJ mol}^{-1}$, o que significa que: quando 1 mole de propan-2-ol se converte em propanona, são absorvidos 56 kJ.

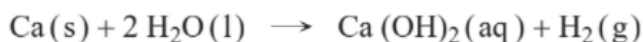
Se nas mesmas condições de pressão e temperatura a variação de entalpia de reação foi de 33 kJ, ou seja, são absorvidos 33 kJ, a quantidade de propano-2-ol que se converteu nos produtos foi 33/56 moles, ou seja, 0,59 moles. De acordo com a estequiometria da reação, (1:1) deveriam originar também 0,59 moles de propanona.

Como $\eta = \frac{n(\text{obtido})}{n(\text{teoricamente esperado})} \times 100\%$, e como só se obtiveram 0,50 mol, o rendimento foi de:

$$\eta = \frac{0,50}{0,59} \times 100\% = 85\%, \text{ o que está de acordo com a opção (B).}$$

GRUPO V

1.3. O cálcio reage com a água de acordo com a reação traduzida por



Nesta reação, a variação do número de oxidação do hidrogénio é _____, atuando _____ como redutor.

(A) +1 ... o cálcio

(B) +1 ... a água

(C) -1 ... o cálcio

(D) -1 ... a água

1.3. (C)

$$\text{n.o.}(\text{H em H}_2\text{O}) = +1$$

$$\text{n.o.}(\text{H em H}_2) = 0$$

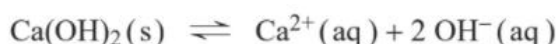
O número de oxidação do átomo de hidrogénio passa de +1 (em H_2O) a 0 em (H_2).

Variação do número de oxidação: $\Delta \text{n.o.}(\text{H}) = 0 - (+1) = -1$, pelo que as opções (A) e (B) não são válidas.

O átomo de cálcio, passando de Ca(s) a $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$, perdeu 2 eletrões; foi oxidado, atuando, portanto, como redutor, o que está de acordo com a opção (C).

2. O hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 , é utilizado no tratamento de águas e na indústria.

O equilíbrio de solubilidade do Ca(OH)_2 em água pode ser traduzido por



2.1. Considere águas de diferentes durezas, contendo concentrações apreciáveis de ião $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$.

A solubilidade do Ca(OH)_2 é _____ numa água mais dura, _____ com a adição de um ácido forte.

(A) maior ... diminuindo

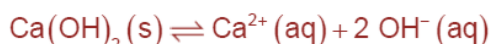
(B) maior ... aumentando

(C) menor ... diminuindo

(D) menor ... aumentando

2.1. (D)

A solubilidade do Ca(OH)_2 em água depende não só da temperatura mas também da presença de iões comuns, Ca^{2+} e OH^- . Numa água mais dura, a concentração de iões $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ é maior. O equilíbrio dinâmico que se estabelece entre o sal não dissolvido e os iões em solução, numa solução saturada de hidróxido de cálcio, é representado pela equação:



Se a presença deste ião, $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$, aumentar, a solubilidade diminui, porque, de acordo com o Princípio de Le Châtelier, o equilíbrio evolui no sentido inverso, de modo a consumir mais iões $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$. Em consequência disso, precipitará mais hidróxido de cálcio, até restabelecer um novo estado de equilíbrio. Como as águas mais duras contêm maiores quantidades de iões cálcio, a solubilidade do hidróxido de cálcio diminui nessas águas.

Por adição de um ácido forte, os iões $\text{H}^+(\text{aq})$ provenientes do ácido reagem com o ião $\text{OH}^-(\text{aq})$, $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\ell)$, diminuindo a sua concentração. De acordo com o Princípio de Le Châtelier, o equilíbrio evolui no sentido direto, ocorrendo, assim, um aumento da solubilidade do sal, o que está de acordo com a opção (D).

2.2. A 25 °C, dissolveu-se Ca(OH)_2 em água até se obter uma solução saturada e mediu-se o pH da solução, tendo-se obtido 12,4.

Determine, a partir da medição efetuada, o produto de solubilidade do hidróxido de cálcio, a 25 °C.

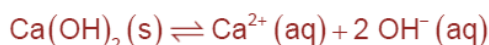
Explicite o seu raciocínio, indicando todos os cálculos efetuados.

2.2. Como $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$, vem $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-12,4} = 4 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$.

Como para soluções aquosas $[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = K_w$ e $K_w = 1 \times 10^{-14}$ a 25 °C, vem:

$$[\text{OH}^-] = \frac{1 \times 10^{-14}}{4 \times 10^{-13}} = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

De acordo com a estequiometria da reação,



verifica-se que, por dissolução de hidróxido de cálcio em água, por cada catião cálcio que se forma,

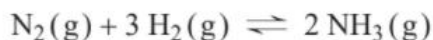
formam-se dois aniões hidróxido, ou seja, $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{OH}^-]}{2}$.

Assim, $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{2} \times (2,5 \times 10^{-2}) = 1,3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.

Como $K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}]_e \times [\text{OH}^-]_e^2$ vem $K_{ps} = (1,3 \times 10^{-2}) \times (2,5 \times 10^{-2})^2 = 8 \times 10^{-6}$.

GRUPO V

O nitrogénio, $N_2(g)$, e o hidrogénio, $H_2(g)$, são utilizados na síntese do amoníaco, $NH_3(g)$, traduzida por



Considere um sistema químico de volume variável que contém apenas estas três substâncias.

Na Figura 5, apresenta-se o gráfico da quantidade, n , de cada uma das substâncias em função do tempo, t , a uma temperatura constante, T .

O sistema químico foi perturbado num instante entre t_1 e t_2 , tendo-se alterado a quantidade de uma das substâncias, a pressão constante. O sistema químico foi novamente perturbado num instante entre t_3 e t_4 .

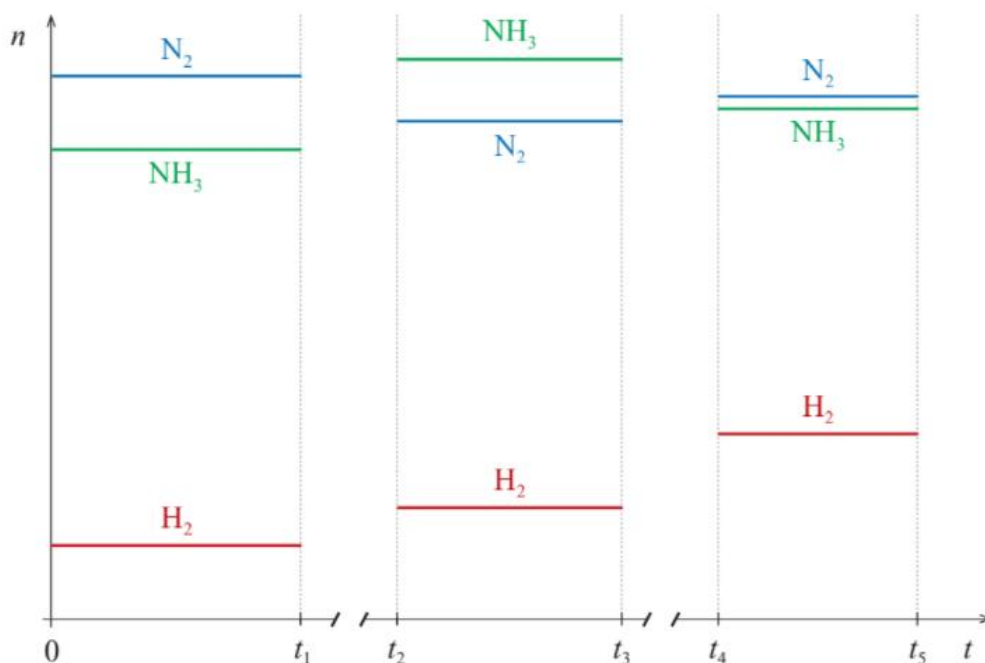


Figura 5

1. Identifique a perturbação aplicada ao sistema químico considerado, no intervalo de tempo $[t_1, t_2]$, indicando a substância cuja quantidade foi alterada e se essa substância foi introduzida ou removida do sistema.

1. Introdução de H_2

No gráfico, observa-se o aumento das quantidades de H_2 e de NH_3 e a diminuição da quantidade de N_2 .

De acordo com o princípio de Le Châtelier:

- A introdução de H_2 no sistema em equilíbrio provoca uma evolução do sistema no sentido em que contraria esta alteração, ou seja, no sentido direto. Assim, levaria ao consumo de N_2 e à formação de NH_3 , o que é consistente com o observado no gráfico.
- A remoção de N_2 levaria ao consumo de NH_3 e à formação de H_2 , o que é inconsistente.
- A introdução de NH_3 levaria à formação de N_2 e de H_2 , o que é inconsistente.

2. Conclua, fundamentando, se o quociente da reação no intervalo de tempo $[t_2, t_3]$ é superior, inferior ou igual ao quociente da reação no intervalo de tempo $[t_4, t_5]$.

Escreva um texto estruturado, utilizando linguagem científica adequada.

2. **É igual**

Os dois intervalos de tempo correspondem a dois estados de equilíbrio sendo, então, $Q_r = K_{eq}$ em ambos.

Como a K_{eq} depende exclusivamente da temperatura, e não há alteração de temperatura, K_{eq} é a mesma em ambos. Assim, conclui-se que o quociente da reação é o mesmo nos dois intervalos de tempo.

3. A reação de síntese do amoníaco, sendo uma reação de

- (A) ácido-base, ocorre com transferência de eletrões.
- (B) oxidação-redução, ocorre com transferência de eletrões.
- (C) ácido-base, ocorre com transferência de protões.
- (D) oxidação-redução, ocorre com transferência de protões.

3. **(B)**

Reações de oxidação-redução são reações que ocorrem com transferência de eletrões. Logo, as opções (A) e (D) são incorretas em qualquer caso.

Na reação de síntese do amoníaco, o número de oxidação do átomo de nitrogénio, N, diminui de zero, em $N_2(g)$, para -3 , em $NH_3(g)$. Assim, a variação do número de oxidação do átomo de nitrogénio é: $\Delta n.o. = -3 - 0 = -3$. Ocorreu uma redução.

O número de oxidação do átomo de hidrogénio, H, aumenta de zero, em $H_2(g)$, para $+1$, em $NH_3(g)$. Assim, a variação do número de oxidação do átomo de hidrogénio é: $\Delta n.o. = +1 - 0 = +1$. Ocorreu uma oxidação.

Cada átomo de nitrogénio capta três eletrões e cada átomo de hidrogénio cede um eletrão.

Trata-se, portanto, de uma reação de oxidação-redução, o que está de acordo com a opção (B).

GRUPO VI

A emissão de óxidos de enxofre para a atmosfera, entre os quais o dióxido de enxofre, $\text{SO}_2(\text{g})$, dá origem ao ácido sulfúrico, $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$, presente nas chuvas ácidas.

1. A formação de $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ a partir de $\text{SO}_2(\text{g})$ pode ser globalmente traduzida por



Nesta reação, o enxofre

- (A) oxida-se, e o seu número de oxidação aumenta.
- (B) oxida-se, e o seu número de oxidação diminui.
- (C) reduz-se, e o seu número de oxidação aumenta.
- (D) reduz-se, e o seu número de oxidação diminui.

1. (A)

$$\text{n.o.}(\text{S}) \text{ em } \text{SO}_2 : x + 2 \times (-2) = 0 \Rightarrow x = +4$$

$$\text{n.o.}(\text{S}) \text{ em } \text{H}_2\text{SO}_4 : 2 \times (+1) + x + 4 \times (-2) = 0 \Rightarrow x = +6$$

O aumento do n.o. de S de +4 em SO_2 para +6 em H_2SO_4 indica que cada átomo de enxofre cede dois eletrões, logo o enxofre oxida-se, o que está de acordo com a opção (A).

2. O ácido sulfúrico é um ácido diprótico que se ioniza em água em duas etapas sucessivas, traduzidas por



O ião HSO_4^- , ao _____ um protão, transforma-se na sua base conjugada, a espécie _____.

- (A) receber ... H_2SO_4
- (B) receber ... SO_4^{2-}
- (C) ceder ... H_2SO_4
- (D) ceder ... SO_4^{2-}

2. (D)

Designa-se por par conjugado ácido-base o conjunto de duas partículas que diferem entre si em 1H^+ . A base conjugada de um ácido de Bronsted-Lowry é uma espécie que resulta do ácido por perda de um protão, ou seja, H^+ .

Na reação traduzida pela segunda equação, o anião hidrogenossulfato cede um protão à água, transformando-se na sua base conjugada, o ião sulfato, o que corresponde à opção correta (D).

3. A Figura 6 apresenta a curva da titulação de $10,00 \text{ cm}^3$ de uma solução de ácido sulfúrico, $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$, com uma solução padrão de hidróxido de sódio, $\text{NaOH}(\text{aq})$, de concentração $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

A reação que ocorre pode ser traduzida por

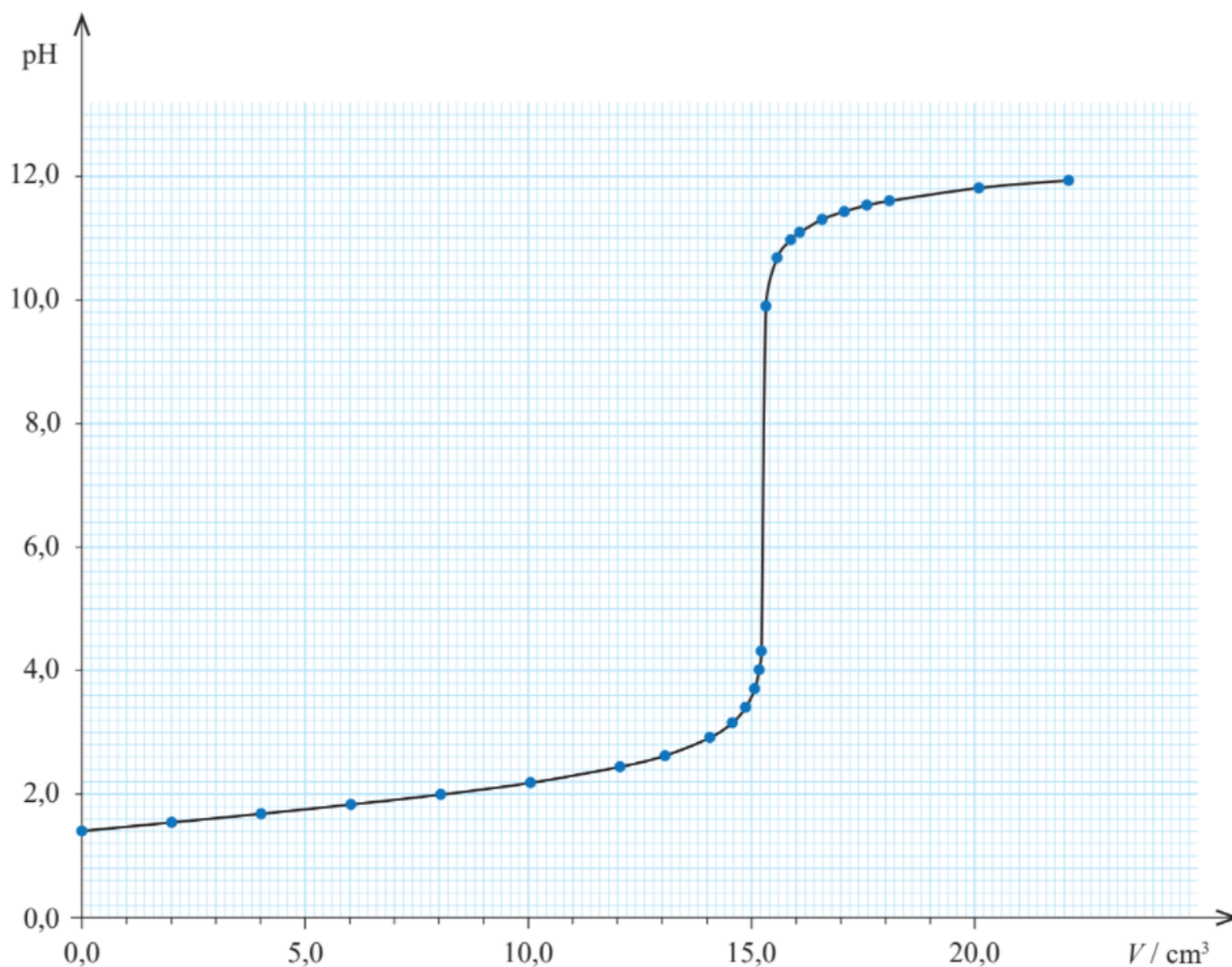


Figura 6

Determine a concentração da solução de ácido sulfúrico.

Explicite o seu raciocínio, indicando todos os cálculos efetuados.

3. $3,80 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10,00 \text{ cm}^3$$

$$c(\text{NaOH}) = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$V(\text{NaOH}) = 15,2 \text{ cm}^3 \text{ (obtido por leitura no gráfico)}$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = ?$$

Numa titulação, adiciona-se, gota a gota, titulante ao titulado até atingir o “ponto de equivalência”, isto é, até que seja adicionada a quantidade estequiométrica de titulante ao titulado.

De acordo com a equação química que traduz a reação da referida titulação, o ácido e a base reagem na proporção estequiométrica de 1:2. Assim, a quantidade de ácido sulfúrico(aq) inicial é metade da quantidade de hidróxido de sódio adicionado até atingir o ponto de equivalência:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} n(\text{NaOH}) .$$

Até atingir o ponto de equivalência da titulação, $(15,2 \text{ cm}^3; 7,00)$, a quantidade de NaOH adicionada é

$$n(\text{NaOH}) = V \times c = 15,2 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \times 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} = 7,600 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Como a proporção estequiométrica ácido:base é 1:2, a quantidade de H_2SO_4 presente na solução titulada será: $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3,800 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

A concentração de ácido utilizado é

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V} = \frac{3,800 \times 10^{-4} \text{ mol}}{10,00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 3,80 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

Exame Nacional de 2020 - 1.ª fase

GRUPO I

3. Os tempos de descida da esfera sobre o plano inclinado foram medidos indiretamente a partir dos volumes de água vertidos por uma bureta. Assim, em cada ensaio realizado, abriu-se a torneira da bureta no instante em que a esfera foi largada sobre o plano inclinado e fechou-se a torneira da bureta no instante em que a esfera atingiu a base do plano.

3.1. Na Figura 2, reproduzem-se duas fotografias (I e II) de parte da bureta, graduada em cm^3 , nas quais se observa o nível da água no início (I) e no final (II) de um dos ensaios.

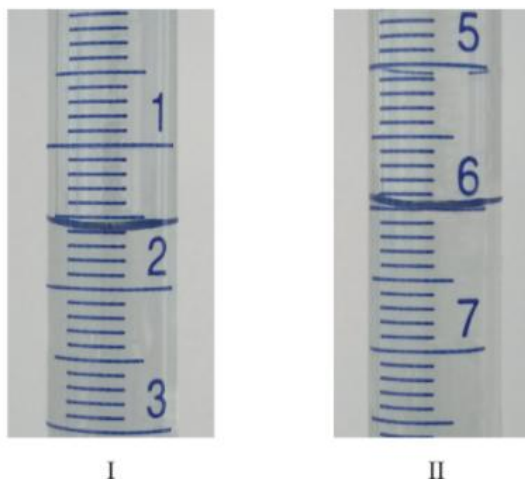


Figura 2

Qual foi o volume de água escoado nesse ensaio?

Apresente o valor solicitado com o número correto de algarismos significativos.

3.1. $4,40 \text{ cm}^3$

Na leitura do nível da água na bureta representada na figura 2, o número de algarismos significativos é três (dois algarismos certos e um duvidoso). O algarismo das centésimas de cm^3 é o algarismo estimado ou duvidoso.

$$V(\text{I}) = 1,60 \text{ cm}^3 ; V(\text{II}) = 6,00 \text{ cm}^3$$

$$\Delta V = V(\text{II}) - V(\text{I}) = 6,00 \text{ cm}^3 - 1,60 \text{ cm}^3 = 4,40 \text{ cm}^3$$

GRUPO IV

4. A combustão do metano, $\text{CH}_4(\text{g})$, pode ser traduzida por



4.1. Qual é a variação do número de oxidação do carbono na reação considerada?

(A) +8

(B) -8

(C) +4

(D) -4

4.1. [A]

- n.o. (C em CH₄) $x + 4 \times (+1) = 0 \Leftrightarrow x = -4$
- n.o. (C em CO₂) $x + 2 \times (-2) = 0 \Leftrightarrow x = +4$

Nesta reação, o CH₄(g) é oxidado a CO₂(g).

O número de oxidação do elemento C passa de -4 em CH₄ para +4 em CO₂(g). Aumenta o número de oxidação, logo ocorre uma oxidação.

A variação do número de oxidação, Δn.o. é:

Δn.o. = +4 - (-4) = +8, o que está de acordo com a opção [A].

4.2. Em muitas reações de combustão, que ocorrem em sistemas reais, o combustível não reage completamente, mesmo existindo O₂(g) em excesso.

Considere que, numa reação de combustão de metano, por cada mole de CH₄(g), 0,016 mol não reagiram, apesar de existir um excesso de 5,0% de O₂(g).

Admita que, além da reação considerada, não ocorrem outras reações.

Determine, por cada mole de CH₄(g), a quantidade de O₂(g) que não reagiu.

Explícite o seu raciocínio, indicando todos os cálculos efetuados.

4.2. $n = 0,13$ mol de O₂

Equação química que traduz a reação de combustão do metano:



A proporção estequiométrica entre os dois reagentes é 1(CH₄) : 2(O₂)

Como, por cada mole de CH₄ usado, 0,016 mol não reagem, conclui-se que só reagem

$$1 \text{ mol} - 0,016 \text{ mol} = 0,984 \text{ mol de CH}_4.$$

De acordo com a proporção estequiométrica entre os dois reagentes, 1 : 2, reagem com $2 \times 0,984 \text{ mol} = 1,968 \text{ mol}$ de O₂.

Como há um excesso de 5,0% de O₂, e em relação à estequiometria, por mole de CH₄ estão disponíveis $2 \text{ mol} \times (1 + 0,050) = 2,100 \text{ mol}$ de O₂.

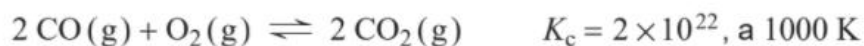
Assim, a quantidade de O₂ que não reage por cada mole de metano usado é $2,100 \text{ mol} - 1,968 \text{ mol} = 0,13 \text{ mol}$ de O₂.

De outro modo:

Por cada mole de metano usado:

- a quantidade de O₂ usada em excesso é $2 \times 0,050 = 0,100 \text{ mol}$ de O₂;
- a quantidade de O₂ que não é consumida por não reagir 0,016 mol de CH₄ é $2 \times 0,016 = 0,032 \text{ mol}$;
- a quantidade total de O₂ que não reage é $0,100 \text{ mol} + 0,032 \text{ mol} = 0,13 \text{ mol}$ de O₂.

6. Considere a reação traduzida por



A ordem de grandeza da constante de equilíbrio, K_c , à temperatura considerada, indica que

- (A) a formação dos produtos da reação é favorecida.
- (B) o produto da reação se forma muito rapidamente.
- (C) a reação tem rendimento muito elevado.
- (D) ambos os reagentes se esgotam.

6. A

A ordem de grandeza da constante de equilíbrio, K_c , à temperatura considerada, indica que a formação dos produtos da reação é favorecida, isto é, trata-se de uma reação produto-favorecida. Desta forma, as concentrações de equilíbrio dos produtos da reação são maiores do que as concentrações de equilíbrio dos reagentes.

O rendimento da reação é dado pela razão entre a quantidade de produtos obtidos e a quantidade de produtos prevista. A uma dada temperatura, caso exista no vaso reator reagentes e produtos da reação, a quantidade de produtos da reação formados é menor do que a quantidade de produtos da reação que se formaria caso não existissem. Assim, o rendimento da reação dependerá da composição inicial do sistema, pelo que não será, necessariamente, elevado.

As reações com valores de constantes de equilíbrio elevadas ou baixas não informam sobre a velocidade da reação. A constante de equilíbrio aplica-se a reações de equilíbrio, pelo que se trata de reações incompletas (em que nenhum dos reagentes se esgota completamente) e reversíveis.

GRUPO V

O dióxido de carbono reage com a água, dando origem ao ácido carbónico, $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$.

O ácido carbónico é um ácido diprótico que se ioniza em água em duas etapas sucessivas, traduzidas por



1. Apresente a expressão que traduz a constante de acidez, K_a , do ácido carbónico, definida para a reação (1).

$$1. K_a = \frac{[\text{HCO}_3^-]_e \times [\text{H}_3\text{O}^+]_e}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_e}$$

2. A espécie $\text{HCO}_3^- (\text{aq})$ é a base conjugada de _____ e o ácido conjugado de _____.

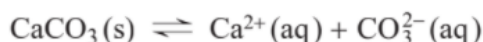
- (A) $\text{H}_2\text{CO}_3 (\text{aq}) \dots \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
- (B) $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \dots \text{H}_2\text{CO}_3 (\text{aq})$
- (C) $\text{H}_2\text{CO}_3 (\text{aq}) \dots \text{CO}_3^{2-} (\text{aq})$
- (D) $\text{CO}_3^{2-} (\text{aq}) \dots \text{H}_2\text{CO}_3 (\text{aq})$

2. C

O ácido conjugado de uma espécie química apresenta mais um protão do que essa espécie, pelo que o ácido conjugado do $\text{HCO}_3^- (\text{aq})$ é o $\text{H}_2\text{CO}_3 (\text{aq})$. A base conjugada de uma espécie química apresenta menos um protão do que essa espécie, pelo que a base conjugada do $\text{HCO}_3^- (\text{aq})$ é o $\text{CO}_3^{2-} (\text{aq})$.

3. A preservação de estruturas vitais de alguns organismos marinhos, como as conchas, cujo principal componente é o carbonato de cálcio, CaCO_3 , depende do equilíbrio que se estabelece entre este sal sólido e os iões resultantes da sua dissolução em água.

Esta reação pode ser traduzida por



Preveja, fundamentando, se a diminuição do pH das águas dos oceanos contribui para a preservação das conchas ou, pelo contrário, para a sua dissolução.

Escreva um texto estruturado, utilizando linguagem científica adequada.

3. A diminuição do pH das águas dos oceanos provoca um aumento da concentração de $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$. Desta forma, o aumento da concentração de $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$ favorece a reação ((2) no sentido inverso) com o $\text{CO}_3^{2-} (\text{aq})$, diminuindo a concentração de $\text{CO}_3^{2-} (\text{aq})$. Assim, de acordo com o Princípio de Le Châtelier, é favorecida a reação que conduz a um aumento da concentração de $\text{CO}_3^{2-} (\text{aq})$, o que permite concluir que a dissolução do carbonato de cálcio, CaCO_3 , é favorecida. Assim, conclui-se que a diminuição do pH das águas dos oceanos contribui para a dissolução das conchas.

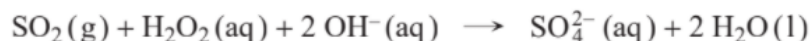
Exame Nacional de 2019 - Época Especial

GRUPO IV

4. O enxofre, S, pode existir em pequenas quantidades no aço.

Numa análise de controlo de qualidade, converteu-se todo o enxofre existente numa amostra de aço, de massa 8,30 g, em dióxido de enxofre, $\text{SO}_2(\text{g})$.

Admita que todo o dióxido de enxofre formado reagiu com uma solução de peróxido de hidrogénio, $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$, à qual se tinha adicionado uma solução de hidróxido de sódio, $\text{NaOH}(\text{aq})$. A reação que ocorre pode ser traduzida por



- 4.1. Nesta reação, o número de oxidação do enxofre _____, sendo o SO_2 a espécie que se _____.

- (A) aumenta ... oxida
- (B) aumenta ... reduz
- (C) diminui ... oxida
- (D) diminui ... reduz

- 4.1. (A)

Cálculo do n.o. do enxofre em SO_2 : $x + 2 \times (-2) = 0 \Leftrightarrow x = +4$

Cálculo do n.o. do enxofre em SO_4^{2-} : $x + 4 \times (-2) = -2 \Leftrightarrow x = +6$

O n.o. do enxofre aumenta de +4, em SO_2 , para +6, em SO_4^{2-} , o que significa que, nesta reação, a espécie SO_2 liberta eletrões, sofrendo, portanto, oxidação. Assim, o SO_2 é a espécie que se oxida, o que está de acordo com a opção (A).

- 4.2. Considere que à solução de peróxido de hidrogénio se tinha adicionado $2,000 \times 10^{-2} \text{ dm}^3$ de $\text{NaOH}(\text{aq})$, de concentração $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

Após todo o $\text{SO}_2(\text{g})$ ter reagido, verificou-se que a quantidade de $\text{OH}^-(\text{aq})$ na solução era $7,065 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

Determine a percentagem, em massa, de enxofre, S ($M = 32,06 \text{ g mol}^{-1}$), na amostra de aço.

Apresente todas as etapas de resolução, explicitando todos os cálculos efetuados.

4.2. Na amostra de aço, a percentagem mássica de enxofre é 0,057% ou $(5,7 \times 10^{-2})\%$

$$m(\text{amostra}) = 8,30 \text{ g}$$

$$V(\text{Solução de NaOH}) = 2,000 \times 10^{-2} \text{ dm}^3$$

$$c(\text{Solução de NaOH}) = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$n(\text{OH}^-)_{\text{sobrança}} = 7,065 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Quantidade de hidróxido de sódio adicionada:

$$n(\text{NaOH}) = V \times c = (2,000 \times 10^{-2} \text{ dm}^3) \times (5,00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}) = 1,000 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{OH}^-)_{\text{adicionada}} = n(\text{NaOH})_{\text{adicionada}} = 1,000 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Quantidade de anião hidróxido que reagiu:

$$n(\text{OH}^-) = 1,000 \times 10^{-3} \text{ mol} - 7,065 \times 10^{-4} \text{ mol} = 2,94 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

De acordo com a estequiometria da reação, $1(\text{SO}_2) : 2(\text{OH}^-)$, a quantidade de dióxido de enxofre na amostra é 1/2 da quantidade de anião hidróxido gasta:

$$n(\text{SO}_2) = \frac{1}{2} \times (2,94 \times 10^{-4} \text{ mol}) = 1,47 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Assim, a quantidade de enxofre na amostra é $n(\text{S}) = 1,47 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

Como $m = n \times M$, $m(\text{S}) = 1,47 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 32,06 \text{ g/mol} = 4,71 \times 10^{-3} \text{ g}$

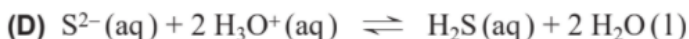
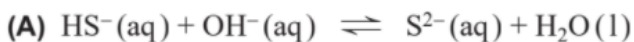
Percentagem de enxofre na amostra:

$$\text{Como } \%m / m(\text{S}) = \frac{m_{\text{enxofre}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100\%,$$

$$\%m / m(\text{S}) = \frac{4,71 \times 10^{-3} \text{ g}}{8,30 \text{ g}} \times 100\% = 0,057\% = (5,7 \times 10^{-2})\%$$

GRUPO V

2. Em qual das seguintes reações a água se comporta como um ácido de Brönsted-Lowry?



2. (A)

Segundo a teoria de Brönsted-Lowry, um ácido é toda a espécie química dadora de iões H^+ . O comportamento da água como ácido de Brönsted-Lowry envolve o par ácido-base $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ correspondente à cedência de um hidrogenião traduzida pela equação:

$\text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{OH}^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$, o que exclui as opções (B), (C) e (D) e está de acordo com o que se observa no sentido inverso na equação da opção (A).

3. A dureza é um parâmetro que condiciona a utilização de uma água e que está relacionado com a concentração de determinados iões, entre os quais o ião $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$.

A adição de uma solução aquosa de sulfato de sódio, $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$, a uma água contendo iões $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ não altera significativamente a dureza dessa água. No entanto, nas mesmas condições de temperatura, a adição de uma solução aquosa de carbonato de sódio, $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$, à mesma água provoca uma diminuição da sua dureza.

Conclua qual dos sais, CaSO_4 ou CaCO_3 , será menos solúvel em água, a uma mesma temperatura.

Mostre como chegou à conclusão solicitada.

3. **O carbonato de cálcio é menos solúvel em água do que o sulfato de cálcio, à mesma temperatura.**

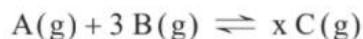
A adição da solução aquosa de sulfato de sódio não altera significativamente a dureza dessa água, isto é, não diminui significativamente a concentração de ião cálcio (para além do leve efeito de diluição), pois não ocorre precipitação de sulfato de cálcio.

A adição da solução aquosa de carbonato de sódio diminui a dureza dessa água, isto é, diminui a concentração de ião cálcio, por ocorrer precipitação de carbonato de cálcio.

Conclui-se, portanto, que o carbonato de cálcio é menos solúvel em água do que o sulfato de cálcio, à mesma temperatura.

GRUPO VI

Considere que, num reator de volume variável, existem apenas as substâncias A, B e C, todas em fase gasosa, que reagem entre si de acordo com



sendo x o coeficiente estequiométrico de C.

1. Numa reação química, em sistema fechado, poderá ocorrer variação

- (A) da massa do sistema.
- (B) da carga elétrica total.
- (C) do número total de eletrões.
- (D) do número total de moléculas.

1.1. (D)

Em qualquer reação química, a massa total dos reagentes tem de ser igual à massa total dos produtos (Lei de Lavoisier), por isso a opção (A) é inválida. Como não há indicação da libertação de eletrões na reação, a opção (C) é falsa e a carga elétrica total não varia, pelo que a opção (B) também é falsa. O número total de moléculas pode variar desde que haja variação do número de moles de moléculas na passagem de reagentes a produtos, o que está de acordo com a opção (D).

2. O gráfico da Figura 7 representa, à temperatura de 327 °C, as quantidades de equilíbrio de A (g), B (g) e C (g) existentes no reator, em função da pressão, P .

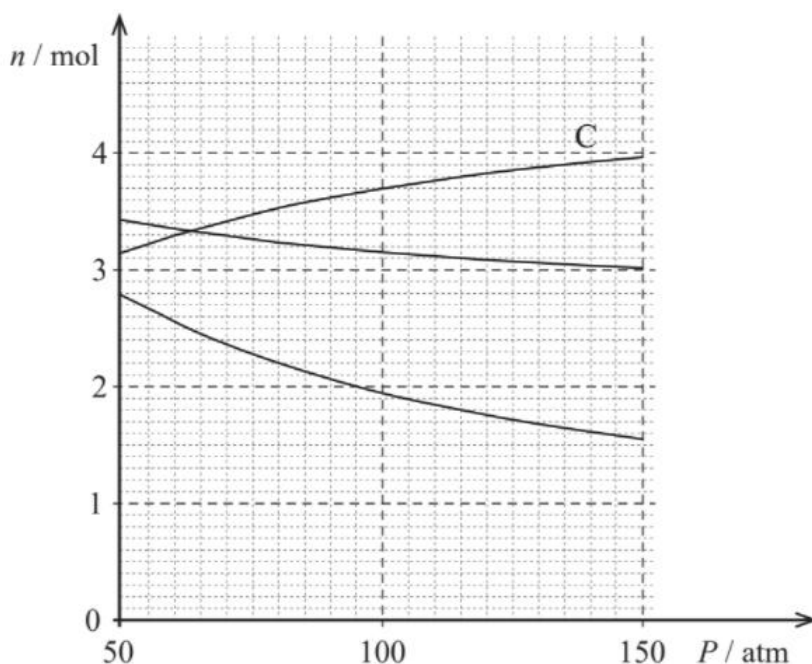


Figura 7

- 2.1. Aumentando o volume do reator, a quantidade de equilíbrio de C (g) _____, o que significa que a reação _____ é favorecida.

- (A) diminui ... direta
- (B) aumenta ... direta
- (C) diminui ... inversa
- (D) aumenta ... inversa

2.1. (C)

Aumentando o volume do gás contido no reator, diminui a pressão a temperatura constante. Por observação da figura 7, constata-se que, diminuindo a pressão do sistema no reator fechado a temperatura constante, diminui a quantidade de C. Assim, por aumento do volume do reator, a quantidade de equilíbrio do produto C **diminui**, o que significa que a reação no sentido inverso é **favorecida**.

- 2.2. Admita que, a 327 °C e à pressão de 100 atm, o volume molar dos gases A, B e C é 0,49 dm³ mol⁻¹.

Determine a constante de equilíbrio, K_c , da reação considerada, a 327 °C.

Apresente todas as etapas de resolução, explicitando todos os cálculos efetuados.

2.2. A constante de equilíbrio é igual a 11.

As quantidades de reagentes gastas e de produtos formadas, estão de acordo com os respetivos coeficientes estequiométricos. Considerando, por exemplo, uma alteração de estado de equilíbrio a 327 °C por variação de pressão de 50 atm para 150 atm, o coeficiente estequiométrico de C seria:

$$\frac{(3,4-3,0) \text{ mol de A}}{1} = \frac{(2,8-1,6) \text{ mol de B}}{3} = \frac{(4,0-3,1) \text{ mol de C}}{x} \Leftrightarrow \frac{0,4}{1} = \frac{1,2}{3} = \frac{0,9}{x} \Leftrightarrow x = 2$$

Volume molar dos gases a 327 °C e 100 atm: $V_m = 0,49 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$

De acordo com o gráfico representado na figura 7, as quantidades em equilíbrio a 327 °C e 100 atm são:

$$n_A = 3,15 \text{ mol} ; n_B = 1,95 \text{ mol} ; n_C = 3,70 \text{ mol}$$

Soma das quantidades de equilíbrio a 327 °C e 100 atm:

$$n_{\text{total}} = 3,15 \text{ mol} + 1,95 \text{ mol} + 3,70 \text{ mol} = 8,80 \text{ mol}$$

Volume do sistema em equilíbrio a 327 °C e 100 atm:

$$V_{\text{sistema}} = V_m \times n_{\text{total}} = 0,49 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \times 8,80 \text{ mol} = 4,31 \text{ dm}^3$$

Como $c = \frac{n}{V}$, as concentrações no equilíbrio a 327 °C e 100 atm, serão:

$$c(A)_e = \frac{3,15 \text{ mol}}{4,31 \text{ dm}^3} = 0,731 \text{ mol/dm}^3 ;$$

$$c(B)_e = \frac{1,95 \text{ mol}}{4,31 \text{ dm}^3} = 0,452 \text{ mol/dm}^3 ;$$

$$c(C)_e = \frac{3,70 \text{ mol}}{4,31 \text{ dm}^3} = 0,858 \text{ mol/dm}^3$$

A constante de equilíbrio será

$$K_{\text{eq}} = \frac{[C]^2}{[A] \times [B]^3}$$

$$K_{\text{eq}} = \frac{0,858^2}{0,731 \times 0,452^3} = 11$$

GRUPO I

Considere a hexametilenodiamina (substância A) e o ácido adípico (substância B).

A Figura 1 representa um modelo tridimensional da molécula da substância A, na qual todas as ligações são covalentes simples.

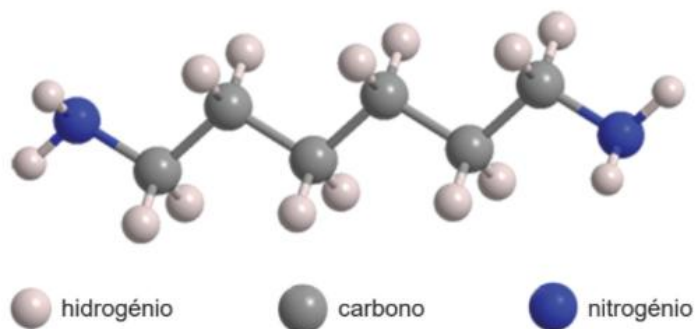


Figura 1

2. As soluções aquosas da substância A são básicas.

Numa solução aquosa da substância A, a uma qualquer temperatura T , a concentração de $\text{OH}^-(\text{aq})$ será

- (A) superior à de $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, sendo o pH da solução sempre maior do que 7.
- (B) superior à de $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, podendo o pH da solução ser maior, menor ou igual a 7.
- (C) inferior à de $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, podendo o pH da solução ser maior, menor ou igual a 7.
- (D) inferior à de $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, sendo o pH da solução sempre maior do que 7.

2. (B)

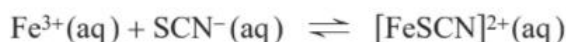
Se a solução é básica, $[\text{OH}^-(\text{aq})]$ é superior à $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]$, independentemente da temperatura; o pH da solução pode ser maior, menor ou igual a 7, pois este valor de pH depende do valor da constante de autoprotólise da água, que varia com a temperatura, o que está de acordo com a opção (B).

À temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$, em que $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$, o pH de uma solução neutra é igual a 7. Logo, uma solução básica terá pH maior do que 7. Como K_w aumenta com o aumento de temperatura, a temperaturas superiores a $25\text{ }^\circ\text{C}$, uma solução com $\text{pH} = 7$ é básica e, a temperaturas inferiores a $25\text{ }^\circ\text{C}$, uma solução com $\text{pH} = 7$ é ácida.

GRUPO II

1. As soluções aquosas que contêm o ião $[\text{FeSCN}]^{2+}$ têm uma cor vermelha característica.

Misturando uma solução contendo iões $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ com uma solução contendo iões tiocianato, $\text{SCN}^{-}(\text{aq})$, obtém-se uma solução de cor vermelha, uma vez que ocorre a reação traduzida por



1.1. Adicionaram-se $12,5 \text{ cm}^3$ de uma solução de $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, de concentração $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, a $10,0 \text{ cm}^3$ de uma solução de $\text{SCN}^{-}(\text{aq})$, de concentração $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

Verificou-se que a concentração de equilíbrio do ião $[\text{FeSCN}]^{2+}(\text{aq})$ na solução resultante daquela adição era $4,6 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, à temperatura T .

Admita que o volume da solução resultante é a soma dos volumes adicionados.

Determine a constante de equilíbrio, K_c , da reação considerada, à temperatura T .

Apresente todas as etapas de resolução, explicitando todos os cálculos efetuados.

1.1. $K_c = 1,5 \times 10^2$

Como $n = c \times V$, as quantidades iniciais dos dois reagentes são:

$$n(\text{Fe}^{3+})_i = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \times 12,5 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n(\text{SCN}^{-})_i = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \times 10,0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Como os volumes são aditivos, $V_{\text{total}} = 12,5 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 + 10,0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 = 22,5 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ e a quantidade de produto formada é:

$$n([\text{FeSCN}]^{2+})_e = 4,6 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \times 22,5 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 = 1,035 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Atendendo à proporção estequiométrica de 1 : 1 : 1 da reação, no equilíbrio será:

$$n(\text{Fe}^{3+})_e = n(\text{SCN}^{-})_e = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol} - 1,035 \times 10^{-5} \text{ mol} = 3,965 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Como $c = \frac{n}{V}$, as correspondentes concentrações serão:

$$[\text{Fe}^{3+}]_e = [\text{SCN}^{-}]_e = \frac{3,965 \times 10^{-5} \text{ mol}}{22,5 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 1,76 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

A constante de equilíbrio será:

$$K_c = \frac{[\text{FeSCN}]^{2+}_e}{[\text{Fe}^{3+}]_e \times [\text{SCN}^{-}]_e} \Leftrightarrow K_c = \frac{4,6 \times 10^{-4}}{(1,76 \times 10^{-3})^2} = 1,5 \times 10^2$$

- 1.2. Arrefecendo uma solução contendo iões $[\text{FeSCN}]^{2+}(\text{aq})$, observa-se que a cor vermelha da solução vai ficando menos intensa.

Conclua se a variação de entalpia associada à reação de formação do ião $[\text{FeSCN}]^{2+}(\text{aq})$ considerada é positiva ou negativa.

Apresente, num texto estruturado e com linguagem científica adequada, a fundamentação da conclusão solicitada.

1.2. $\Delta H > 0$

De acordo com o enunciado, o arrefecimento da solução provoca uma redução da intensidade da cor vermelha (por provocar a diminuição da concentração do ião corado formado, $[\text{FeSCN}]^{2+}(\text{aq})$), o que significa que a diminuição da temperatura favorece a reação no sentido inverso. De acordo com o Princípio de Le Châtelier, a diminuição de temperatura favorece as reações exotérmicas, pelo que se pode concluir que a reação inversa será exotérmica.

Então, a reação no sentido direto, reação de formação do ião $[\text{FeSCN}]^{2+}(\text{aq})$, é endotérmica e a variação de entalpia associada é positiva: $\Delta H > 0$.

Nota: A variação de entalpia associada a esta reação descrita na literatura é negativa ($\Delta H < 0$).

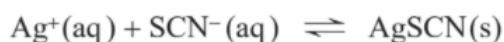
- 1.3. A reação acima considerada não envolve transferência de eletrões.

Qual é o número de oxidação do ferro no ião $[\text{FeSCN}]^{2+}$?

1.3. n.o. = + 3

Como não há transferências de eletrões na reação considerada, o número de oxidação (n.o.) do ferro em $[\text{FeSCN}]^{2+}$ é igual ao n.o. do Fe em Fe^{3+} , ou seja, é + 3.

2. Adicionando uma solução de $\text{Ag}^+(\text{aq})$ a uma solução de $\text{SCN}^-(\text{aq})$, precipita tiocianato de prata, $\text{AgSCN}(\text{s})$, um sal muito pouco solúvel cujo produto de solubilidade é $1,0 \times 10^{-12}$, a 25 °C. Esta reação pode ser traduzida por



- 2.1. Se, na solução que fica em equilíbrio com o precipitado, a 25 °C, a concentração de ião $\text{Ag}^+(\text{aq})$ for $4,64 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, a concentração de ião $\text{SCN}^-(\text{aq})$ será

- (A) $4,6 \times 10^{-16} \text{ mol dm}^{-3}$
 (B) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$
 (C) $2,2 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$
 (D) $4,6 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

2.1. (C)

$$K_s(\text{AgSCN}) = 1,0 \times 10^{-12}; \quad [\text{Ag}^+(\text{aq})]_e = 4,64 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

Como $K_s = [\text{Ag}^+(\text{aq})]_e \times [\text{SCN}^-(\text{aq})]_e$:

$$1,0 \times 10^{-12} = 4,64 \times 10^{-4} \times [\text{SCN}^-(\text{aq})]_e \Leftrightarrow [\text{SCN}^-(\text{aq})]_e = \frac{1,0 \times 10^{-12}}{4,64 \times 10^{-4}} = 2,2 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}, \text{ o que está}$$

de acordo com a opção (C).

2.2. Verificou-se que, adicionando $4,0 \times 10^{-2}$ mol de ião $\text{Ag}^+(\text{aq})$ a $5,0 \times 10^{-3}$ mol de ião $\text{SCN}^-(\text{aq})$, se obteve 0,66 g de AgSCN ($M = 165,95 \text{ g mol}^{-1}$) sólido.

Qual terá sido o rendimento do processo?

Mostre como chegou ao valor solicitado.

2.2. **0,80 ou 80%**

Como $\text{Ag}^+(\text{aq})$ e $\text{SCN}^-(\text{aq})$ reagem na proporção estequiométrica de 1:1 e

$$\frac{5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{1}(\text{SCN}^-) < \frac{4,0 \times 10^{-2} \text{ mol}}{1}(\text{Ag}^+),$$

conclui-se que o reagente limitante é o ião tiocianato, SCN^- .

Se a reação fosse completa ($\eta = 100\%$), e como a proporção estequiométrica entre o produto e o reagente limitante é 1:1, obter-se-iam $5,0 \times 10^{-3}$ mol de tiocianato de prata, AgSCN .

Como se obteve 0,66 g de AgSCN e $n = \frac{m}{M}$, a quantidade de AgSCN formada foi:

$$n(\text{AgSCN})_{\text{teoricamente prevista}} = \frac{0,66 \text{ g}}{165,95 \text{ g mol}^{-1}} = 3,98 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Assim, o rendimento da reação foi:

$$\eta = \frac{n(\text{AgSCN})_{\text{obtida}}}{n(\text{AgSCN})_{\text{teoricamente prevista}}} = \frac{3,98 \times 10^{-3} \text{ mol}}{5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 0,80 = 80\%$$

De outro modo:

Como $m = n \times M$, a quantidade de $5,0 \times 10^{-3}$ mol de tiocianato de prata correspondem a:

$$m(\text{AgSCN})_{\text{teoricamente prevista}} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 165,95 \text{ g mol}^{-1} = 0,830 \text{ g}$$

Como só se obteve 0,66 g, o rendimento da reação foi:

$$\eta = \frac{m(\text{AgSCN})_{\text{obtida}}}{m(\text{AgSCN})_{\text{teoricamente prevista}}} = \frac{0,66 \text{ g}}{0,830 \text{ g}} = 0,80 = 80\%$$

Exame Nacional de 2019 - 1.^a fase

GRUPO III

Considere a reação traduzida por



1. Na reação anterior, moléculas de água cedem

(A) prótons a iões $\text{OH}^-(\text{aq})$.

(B) prótons a moléculas de água.

(C) eletrões a iões $\text{OH}^-(\text{aq})$.

(D) eletrões a moléculas de água.

1. Versão 1 – (B); Versão 2 – (D)

[A reação apresentada designa-se por autoionização da água. É uma reação entre moléculas de água, em que moléculas de água cedem iões H^+ (protões) a outras moléculas de água (reação de transferência de protões). É originado um ião $H_3O^+(aq)$ (ião hidrónio), quando uma molécula de água recebe um protão, e, ao mesmo tempo, um ião $OH^-(aq)$ (ião hidróxido) quando uma molécula de água cede um protão.]

2. O produto iónico da água é $3,80 \times 10^{-14}$, a uma temperatura T .

Se, à temperatura T , o pH de uma água engarrafada for 6,90, essa água

- (A) será neutra, uma vez que as concentrações de $H_3O^+(aq)$ e de $OH^-(aq)$ serão iguais.
- (B) não será neutra, uma vez que o seu pH será diferente de 7.
- (C) não será neutra, uma vez que a concentração de $H_3O^+(aq)$ será inferior à de $OH^-(aq)$.
- (D) será neutra, uma vez que o seu pH será próximo de 7.

2. Versão 1 – (C); Versão 2 – (A)

[O produto iónico da água é dado por $K_w = [H_3O^+]_e [OH^-]_e$. Como a água quimicamente pura é neutra e como os iões $H_3O^+(aq)$ e $OH^-(aq)$ resultam da autoionização da água, em igual proporção estequiométrica, numa solução aquosa neutra verificam-se sempre as igualdades $[H_3O^+] = [OH^-]$ e $[H_3O^+] = \sqrt{K_w}$, qualquer que seja a temperatura. À temperatura T , a solução será neutra quando $[H_3O^+] = \sqrt{3,80 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}} = 1,95 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, o que se traduz num $pH = -\log(1,95 \times 10^{-7}) = 6,71$.

À temperatura T , o pH da água engarrafada é 6,90, ou seja, superior ao pH de uma solução neutra sendo por isso uma solução alcalina. Como quando o pH aumenta a concentração de $H_3O^+(aq)$ diminui, implicando uma concentração de $H_3O^+(aq)$ na solução inferior à concentração de $OH^-(aq)$ e, conseqüentemente, essa água não será neutra.]

3. Dissolvendo em água, a temperatura constante, uma certa quantidade de uma base, a concentração de $OH^-(aq)$

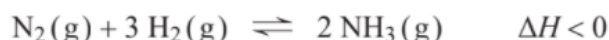
- (A) diminui, e o produto iónico da água mantém-se constante.
- (B) aumenta, e o produto iónico da água não se mantém constante.
- (C) diminui, e o produto iónico da água não se mantém constante.
- (D) aumenta, e o produto iónico da água mantém-se constante.

3. Versão 1 – (D); Versão 2 – (A)

[Quando se dissolve uma base em água, algumas moléculas de água cedem iões H^+ à base transformando-se em iões $OH^-(aq)$, pelo que a concentração de $OH^-(aq)$ aumenta. Em qualquer solução aquosa verifica-se sempre que $[H_3O^+]_e [OH^-]_e = K_w$, logo, se a temperatura for mantida constante, o produto iónico da água mantém-se constante.]

GRUPO IV

A reação de síntese do amoníaco pode ser traduzida por

**1. Nesta reação, a variação do número de oxidação do elemento que se reduz é**

- (A) +3
- (B) +1
- (C) -3
- (D) -1

1. Versão 1 – (C); Versão 2 – (D)

[Para o nitrogénio no estado livre, N_2 , o número de oxidação do nitrogénio é zero, e na molécula de amoníaco, NH_3 , o número de oxidação do nitrogénio é -3 . Na reação considerada, o número de oxidação do nitrogénio diminui, logo, o nitrogénio é o elemento que se reduz, sendo a variação do seu número de oxidação $\Delta n. o. (N) = -3 - 0 = -3$.]

2. Que volume de H_2 (g) terá de reagir, no mínimo, para se obter $35,0 \text{ dm}^3$ de NH_3 (g), em condições de pressão e de temperatura constantes?

(A) $52,5 \text{ dm}^3$ (B) $35,0 \text{ dm}^3$ (C) $23,3 \text{ dm}^3$ (D) 105 dm^3

2. Versão 1 – (A); Versão 2 – (C)

[Nas mesmas condições de pressão e temperatura, o volume ocupado por um gás é diretamente proporcional à quantidade desse gás. Assim, a quantidade de NH_3 (g) correspondente a $35,0 \text{ dm}^3$ é dada por

$n_{NH_3} = \frac{35,0 \text{ dm}^3}{V_m}$. De acordo com a estequiometria da reação, 3 mol de H_2 (g) é estequiometricamente equivalente a 2 mol de NH_3 (g), por isso, nas mesmas condições de pressão e temperatura, para produzir $\frac{35,0 \text{ dm}^3}{V_m}$ de NH_3 (g) reagiram $\left(\frac{3 \text{ mol } H_2}{2 \text{ mol } NH_3} \times \frac{35,0 \text{ dm}^3}{V_m} NH_3 \right)$ de H_2 (g), cujo volume é:

$$V = \left(\frac{3 \text{ mol } H_2}{2 \text{ mol } NH_3} \times \frac{35,0 \text{ dm}^3}{V_m} NH_3 \right) \times V_m = 52,5 \text{ dm}^3.]$$

3. Considere um sistema fechado onde se encontram, em equilíbrio, as espécies envolvidas na reação considerada.

Na Figura 2, apresentam-se os esboços dos gráficos da quantidade de equilíbrio, n , de uma daquelas espécies, em função da pressão, P , para duas temperaturas, T_A e T_B .

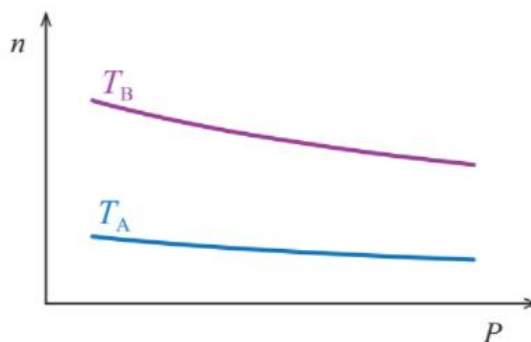


Figura 2

Conclua qual das temperaturas, T_A ou T_B , é menor, começando por verificar se a espécie a que o gráfico se refere é um reagente ou um produto da reação.

Apresente, num texto estruturado e com linguagem científica adequada, a fundamentação da conclusão solicitada.

3. Na reação considerada, o aumento de pressão, por diminuição de volume do sistema em equilíbrio, desloca o equilíbrio no sentido em que a quantidade total das substâncias no estado gasoso seja menor. Como por 1 mol de N_2 e 3 mol de H_2 (4 mol no total) que reagem são produzidos 2 mol de NH_3 , o aumento de pressão favorece a reação direta. Para as temperaturas T_A e T_B a quantidade de equilíbrio da espécie a que se refere o gráfico diminui à medida que a pressão aumenta, assim, conclui-se que o gráfico se refere a um reagente. Dado que a variação de entalpia da reação, ΔH , é negativa, deduz-se que a reação direta é exotérmica a qual se torna mais extensa com a diminuição de temperatura. Dado que à mesma pressão a quantidade de equilíbrio do reagente a que o gráfico se refere é menor à temperatura T_A do que à temperatura T_B , conclui-se que a temperatura T_A é menor do que a temperatura T_B .
4. Num reator com a capacidade de 0,50 L, foram introduzidas 6,00 mol de NH_3 (g). Quando o sistema químico atingiu o estado de equilíbrio, à temperatura T , verificou-se que existia no reator 86,6% da quantidade inicial daquele gás.

Calcule a constante de equilíbrio, K_c , da reação de decomposição do amoníaco, à temperatura T .

Apresente todas as etapas de resolução, explicitando todos os cálculos efetuados.

4. A quantidade de equilíbrio de NH_3 é: $n_{NH_3(eq)} = 6,00 \times \frac{86,6}{100} \text{ mol} = 5,196 \text{ mol}$.

A quantidade de NH_3 que reagiu é: $n_{NH_3(reagiu)} = (6,00 - 5,196) \text{ mol} = 0,804 \text{ mol}$.

De acordo com a estequiometria da reação, por reação de 2 mol de NH_3 formam-se 1 mol de N_2 e 3 mol de H_2 . Como reagiram 0,804 mol de NH_3 , formaram-se $\frac{0,804}{2} \text{ mol} = 0,402 \text{ mol}$ de N_2 e $\frac{3 \times 0,804}{2} \text{ mol} = 1,206 \text{ mol}$ de H_2 .

Assim, as concentrações de equilíbrio de NH_3 , N_2 e H_2 são: $[NH_3]_e = \frac{5,196 \text{ mol}}{0,50 \text{ dm}^3} = 10,4 \text{ mol dm}^{-3}$;
 $[N_2]_e = \frac{0,402 \text{ mol}}{0,50 \text{ dm}^3} = 0,804 \text{ mol dm}^{-3}$; $[H_2]_e = \frac{1,206 \text{ mol}}{0,50 \text{ dm}^3} = 2,41 \text{ mol dm}^{-3}$.

A constante de equilíbrio, K_c , da reação de decomposição do amoníaco,



à temperatura T , é $K_c = \frac{[N_2]_e \times [H_2]_e^3}{[NH_3]_e^2} = \frac{0,804 \times (2,41)^3}{(10,4)^2} = 0,10$.

Exame Nacional de 2018 - Época especial

GRUPO IV

2. As primeiras experiências que conduziram à obtenção do fósforo, sob a forma de $P_4(s)$, foram realizadas a partir da urina humana.

Duas das reações que ocorrem podem ser traduzidas por



- 2.1. Considere que se utilizou $1,1 \times 10^2 \text{ dm}^3$ de urina na qual a concentração em massa de $Na(NH_4)HPO_4$ ($M = 137,02 \text{ g mol}^{-1}$) era $1,6 \text{ g dm}^{-3}$, tendo-se obtido $4,5 \text{ g}$ de $P_4(s)$ ($M = 123,90 \text{ g mol}^{-1}$).

Determine o rendimento global do processo de síntese do $P_4(s)$.

Apresente todas as etapas de resolução.

2.1. 23%

Para obter 1 mol de P_4 são necessárias 8 mol de $\text{NaPO}_3(\text{s})$, de acordo com a equação (II), e 8 mol de $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4(\text{aq})$, de acordo com a equação (I).

Assim, de acordo com a estequiometria da reação global, $8 \text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4(\text{aq}) : 1 \text{P}_4(\text{s})$.

$$c_m(\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4) = 1,6 \text{ g dm}^{-3}; \quad M(\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4) = 137,02 \text{ g mol}^{-1}$$

$$V(\text{urina}) = 1,1 \times 10^2 \text{ dm}^3; \quad m(\text{P}_4)_{\text{obtida}} = 4,5 \text{ g}; \quad M(\text{P}_4) = 123,88 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{Como } c_m = \frac{m_{\text{soluto}}}{V_{\text{solução}}} \Rightarrow m(\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4) = 1,6 \text{ g dm}^{-3} \times 1,1 \times 10^2 \text{ dm}^3 = 1,76 \times 10^2 \text{ g}$$

$$\text{Como } n = \frac{m}{M} \Rightarrow n(\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4) = \frac{1,76 \times 10^2 \text{ g}}{137,02 \text{ g mol}^{-1}} = 1,28 \text{ mol}$$

De acordo com a estequiometria da reação global, 8:1, a quantidade máxima de P_4 obtida seria:

$$n_{\text{máx.}}(\text{P}_4) = \frac{1}{8} n(\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4) = \frac{1}{8} \times 1,28 \text{ mol} = 0,160 \text{ mol}$$

$$m_{\text{máx.}}(\text{P}_4) = n \times M = 0,160 \text{ mol} \times 123,88 \text{ g mol}^{-1} = 19,8 \text{ g}$$

Como só se obtiveram 4,5 g de P_4 , o rendimento vem:

$$\eta(\%) = \frac{m_{\text{obtida}}}{m_{\text{máx.}}} \times 100 \Leftrightarrow \eta(\%) = \frac{4,5 \text{ g}}{19,8 \text{ g}} \times 100 = 23\%$$

2.2. Na reação (II), o carbono é _____, sendo a variação do seu número de oxidação _____.

(A) oxidado ... +2

(B) oxidado ... -2

(C) reduzido ... +2

(D) reduzido ... -2

2.2. (A)

O número de oxidação do carbono em $\text{C}(\text{s})$ é zero e em CO é +2. Assim, a variação do seu número de oxidação é $2 - 0 = +2$. Como o número de oxidação aumentou, ocorreu perda de eletrões. Portanto, a espécie oxidada foi o $\text{C}(\text{s})$, o que está de acordo com a opção (A).

3. O ácido fosfórico, $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$, é um ácido que se ioniza em água em três etapas sucessivas, traduzidas por



3.1. Qual das expressões seguintes traduz a constante de acidez da espécie $\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})$?

(A) $K_a = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$

(B) $K_a = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$

(C) $K_a = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$

(D) $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$

3.1. (B)

A equação química que traduz a reação em que a espécie H_2PO_4^- atua como ácido é a correspondente ao segundo passo. De acordo com a definição de constante de acidez, a expressão da constante de equilíbrio associada a esta reação de ionização é a representada em (B).

3.2. Na tabela seguinte, estão registadas as constantes de acidez, K_a , a 25 °C, das espécies $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})$ e $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$.

Espécie	K_a (a 25 °C)
$\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$	$7,5 \times 10^{-3}$
$\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})$	$6,2 \times 10^{-8}$
$\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$	$4,2 \times 10^{-13}$

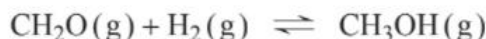
Qual é a fórmula química da base conjugada da espécie ácida mais fraca?

3.2. PO_4^{3-}

O ácido mais fraco é o que tem a menor constante de acidez, ou seja, HPO_4^{2-} . Um dos pares conjugados ácido-base envolvidos na reação de ionização deste ácido, etapa 3, é $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$. Assim, a base conjugada de HPO_4^{2-} é PO_4^{3-} , por diferir dele de um só protão.

GRUPO V

A reação entre o metanal, $\text{CH}_2\text{O}(\text{g})$, e o hidrogénio, $\text{H}_2(\text{g})$, para formar metanol, $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$, pode ser traduzida por



Num recipiente fechado, introduziram-se inicialmente 3,94 mol de metanal e 3,94 mol de hidrogénio. Ao fim de um determinado intervalo de tempo, o sistema atingiu um estado de equilíbrio, existindo, no total, 4,72 mol de moléculas no recipiente.

1. No intervalo de tempo considerado, o número total de átomos no recipiente _____, tendo a quantidade de metanal diminuído _____.

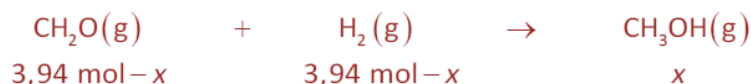
- (A) manteve-se constante ... 0,78 mol
 (B) manteve-se constante ... 3,16 mol
 (C) não se manteve constante ... 3,16 mol
 (D) não se manteve constante ... 0,78 mol

1. (B)

$$n_i(\text{CH}_2\text{O}) = 3,94 \text{ mol}; \quad n_i(\text{H}_2) = 3,94 \text{ mol}; \quad n_e(\text{total}) = 4,72 \text{ mol}$$

De acordo com a Lei de Lavoisier, o número total de átomos mantém-se constante, o que elimina as opções (A) e (B).

Se reagem x moles de cada reagente, formam-se x moles de produto.



O número final de moles após atingido o estado de equilíbrio é:

$$3,94 \text{ mol} - x + 3,94 \text{ mol} - x + x = 4,72 \text{ mol} \Leftrightarrow x = 3,16 \text{ mol}$$

Assim, a quantidade de metanal (e a de H_2) que terá diminuído é 3,16 mol, o que está de acordo com a opção (B).

2. Conclua como varia a quantidade de metanol, CH_3OH , se, a temperatura constante, ocorrer um aumento do volume do sistema em equilíbrio.

Apresente, num texto estruturado e utilizando linguagem científica adequada, a fundamentação da conclusão solicitada.

2. A resposta pode basear-se no Princípio de Le Châtelier ou na variação do quociente da reação.

a) Baseada no Princípio de Le Châtelier

O aumento de volume do sistema conduz a uma diminuição de pressão da mistura gasosa. De acordo com o Princípio de Le Châtelier, o sistema reage no sentido de se opor a essa diminuição de pressão deslocando-se no sentido de formação do maior número de moles de partículas no estado gasoso, ou seja, no sentido inverso.

b) Baseada na variação do quociente da reação

Se, a temperatura constante, o volume do sistema em equilíbrio aumentar, as concentrações dos

reagentes e produtos diminuem. A expressão do quociente da reação, $Q = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CH}_2\text{O}] \times [\text{H}_2]}$, mostra que,

se todas as concentrações diminuíssem, o quociente da reação aumenta, porque o denominador diminui mais do que o numerador. Assim, para se atingir um novo equilíbrio, o quociente da reação deve diminuir, igualando a constante de equilíbrio, ou seja, a concentração de CH_3OH deve diminuir e as concentrações de CH_2O e H_2 devem aumentar. O sistema desloca-se no sentido inverso.

GRUPO VI

- 3.2. Colocaram-se algumas gotas de uma solução aquosa de nitrato de cobre(II) de cor azul em cada uma de três cavidades de uma placa de microanálise. Em seguida, em cada uma das cavidades, colocou-se um pequeno pedaço de um metal – chumbo (Pb), zinco (Zn) e prata (Ag) – imerso na solução de nitrato de cobre(II).

Os resultados obtidos encontram-se na tabela seguinte.

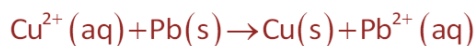
Catião metálico \ Metal	Pb	Zn	Ag
Cu^{2+}	Formou-se um depósito avermelhado sobre o metal. A cor azul da solução ficou menos intensa.	Formou-se um depósito avermelhado sobre o metal. A cor azul da solução ficou menos intensa.	Não se observou qualquer alteração.

Estes resultados permitem concluir que

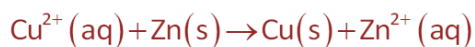
- (A) o poder redutor do zinco (Zn) é maior do que o poder redutor do chumbo (Pb).
 (B) o poder redutor da prata (Ag) é maior do que o poder redutor do cobre (Cu).
 (C) o poder oxidante do ião $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ é maior do que o poder oxidante do ião $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$.
 (D) o poder oxidante do ião $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ é maior do que o poder oxidante do ião $\text{Ag}^+(\text{aq})$.

3.2. (C)

De acordo com os resultados obtidos, pode concluir-se que só são espontâneas (no sentido direto) as reações traduzidas por:



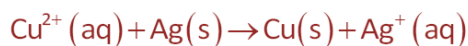
e



Assim, conclui-se que o catião Cu^{2+} é um oxidante mais forte que o catião Pb^{2+} (e do que o catião Zn^{2+}). Se o catião Pb^{2+} fosse um oxidante mais forte, a reação dava-se no sentido inverso. O sólido avermelhado depositado sobre o chumbo (e sobre o zinco) é cobre metálico. Assim, é válida a opção (C).

Para se concluir a opção (A), teria de se realizar mais um ensaio com $\text{Pb}(\text{s})$ e $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ ou com $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ e $\text{Zn}(\text{s})$.

A opção (B) não é válida por se ter observado que não era espontânea (no sentido direto) a reação traduzida por:

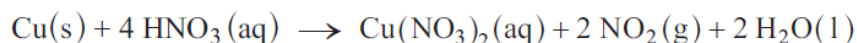


Como a sequência de poderes oxidantes é $\text{Ag}^{+}(\text{aq}) > \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) > \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$, a opção (D) não é válida.

Exame Nacional de 2018 - 2.ª fase**GRUPO V**

O ácido nítrico é um ácido forte, segundo a teoria de Brönsted-Lowry.

1. O cobre metálico reage com soluções concentradas de ácido nítrico, podendo a reação que ocorre ser traduzida por

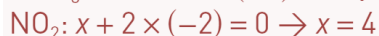


- 1.1. Na reação considerada, o número de oxidação do nitrogénio varia

- (A) de +5 para +4, atuando o ião nitrato como oxidante.
- (B) de +1 para +2, atuando o ião nitrato como oxidante.
- (C) de +5 para +4, atuando o ião nitrato como redutor.
- (D) de +1 para +2, atuando o ião nitrato como redutor.

1. (A)

Na reação considerada, o número de oxidação do nitrogénio **diminui de +5 para +4**, como se mostra:



A variação do número de oxidação, $\Delta n.o. (N) = +4 - 5 = -1$. Como $\Delta n.o. < 0$, o nitrogénio sofreu redução; cada átomo capta um eletrão. Assim, o ácido nítrico (ou o anião nitrato) **atua como oxidante**, o que está de acordo com a opção (A), excluindo as restantes.

1.2. Que massa de cobre é necessária para reagir completamente com 500 cm^3 de uma solução de ácido nítrico de concentração $14,0 \text{ mol dm}^{-3}$?

(A) 445 g**(B)** 222 g**(C)** 111 g**(D)** 890 g**1.2. (C)**

A quantidade do reagente ácido nítrico é dada por

$$n = c \times V = 14,0 \text{ mol/L} \times 0,500 \text{ L} = 7,00 \text{ mol.}$$

De acordo com a estequiometria da reação (1:4), conclui-se que a quantidade de cobre necessária para reagir completamente com 7,00 moles de ácido nítrico

$$\text{é } \frac{7,00 \text{ mol}}{4} = 1,75 \text{ mol.}$$

Como a massa molar de cobre é $M = 63,55 \text{ g/mol}$ e

$$n = \frac{m}{M}, \text{ a massa de cobre necessária é}$$

$$m = 1,75 \text{ mol} \times 63,55 \text{ g mol}^{-1} = 111 \text{ g, o que está de acordo com a opção (C).}$$

2. Considere uma solução de ácido nítrico cuja concentração é $3,94 \text{ mol dm}^{-3}$, contendo 22,0 %, em massa, de HNO_3 ($M = 63,02 \text{ g mol}^{-1}$).

2.2. A partir daquela solução, preparou-se uma solução mais diluída, de concentração $7,88 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

2.2.2. Qual é a concentração do ião OH^- (aq) nessa solução, a 25°C ?

Apresente o resultado com dois algarismos significativos.

$$\mathbf{2.2.2.} \quad [\text{OH}^-] = 1,3 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

A 25°C , o produto iónico da água é $K_w = 1,00 \times 10^{-14}$.

$$K_w = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] \Leftrightarrow 1,00 \times 10^{-14} = 7,88 \times 10^{-3} \times [\text{OH}^-] \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow [\text{OH}^-] = \frac{[1,00 \times 10^{-14}]}{[7,88 \times 10^{-3}]} = 1,27 \times 10^{-12}$$

Com dois algarismos significativos,

$$[\text{OH}^-] = 1,3 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}.$$

GRUPO VI

1. O ácido fluorídrico, HF(aq), é um ácido fraco cuja reação de ionização em água pode ser traduzida por



Considere uma solução de ácido fluorídrico, de concentração $0,080 \text{ mol dm}^{-3}$.

A 25°C , o pH dessa solução é 2,14.

1.1. Determine a constante de acidez do ácido fluorídrico, a 25°C .

Apresente todas as etapas de resolução.

1.1. $K_a = 7,20 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

Sendo o $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$, como

$$\text{pH} = 2,14 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,14} = 7,24 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

Desprezando a quantidade de H_3O^+ proveniente da autoionização da água, e de acordo com a equação que traduz a reação de ionização em água do ácido fluorídrico, podemos supor que:

$$[\text{F}^-]_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_e = 10^{-2,14} = 7,24 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

Como a concentração inicial do ácido fluorídrico é $0,080 \text{ mol dm}^{-3}$, e de acordo com a estequiometria da reação, a concentração de ácido fluorídrico não ionizado é:

$$[\text{HF}]_{\text{não ionizado}} = [\text{HF}]_{\text{inicial}} - [\text{F}^-]_e = 0,080 \text{ mol dm}^{-3} - 0,00724 \text{ mol dm}^{-3} = 0,0728 \text{ mol dm}^{-3}.$$

A constante de acidez do ácido fluorídrico, a 25°C é, portanto,

$$K_a = \frac{[\text{F}^-]_e \times [\text{H}_3\text{O}^+]_e}{[\text{HF}]_e} = \frac{[7,24 \times 10^{-3}]^2}{[7,28 \times 10^{-2}]} = 7,20 \times 10^{-4}$$

1.2. Conclua como variará a quantidade de ácido ionizado em solução se, à solução de ácido fluorídrico, a temperatura constante, forem adicionadas algumas gotas de uma solução concentrada de uma base forte.

Apresente, num texto estruturado e com linguagem científica adequada, a fundamentação da conclusão solicitada.

1.2. Tópicos de resposta:

A) Os iões $\text{OH}^-(\text{aq})$, provenientes da solução adicionada, reagem com os iões $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ existentes na solução de ácido fluorídrico, o que conduz a uma diminuição da concentração do ião $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$.

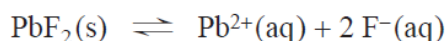
B) De acordo com o princípio de Le Châtelier, a diminuição da concentração do ião $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ favorece a reação que conduz a um aumento da concentração deste ião, pelo que a quantidade de ácido ionizado em solução aumentará.

1.3. Escreva a equação química que traduz a reação da base conjugada do ácido fluorídrico com a água.

1.3. $\text{F}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{HF}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

2. O fluoreto de chumbo, PbF_2 , é um sal cujo produto de solubilidade é $4,1 \times 10^{-8}$, a 25°C .

O equilíbrio que se estabelece entre o sal sólido e os iões resultantes da dissolução do sal em água pode ser traduzido por



Qual é a solubilidade deste sal em água, a 25°C ?

- (A) $5,5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$
 (B) $2,2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$
 (C) $3,4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$
 (D) $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

2. (B)

$K_s(\text{PbF}_2) = 4,1 \times 10^{-8}$, a 25°C

A expressão do produto de solubilidade para este sal é

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{F}^-]^2$$

De acordo com a definição de solubilidade, s – quantidade máxima de soluto que pode existir dissolvida na unidade de volume da solução saturada, e da estequiometria da reação de solubilização deste sal, (1:1:2), vem: Quando se dissolve 1 mol de PbF_2 , passa à solução 1 mol de Pb^{2+} e 2 mol de F^- .

No equilíbrio, $[\text{Pb}^{2+}] = s$ e $[\text{F}^-] = 2s$; então

$$K_s = [s] \times [2s]^2 \Rightarrow 4,1 \times 10^{-8} = 4s^3 \Leftrightarrow 1,03 \times 10^{-8} = s^3 \Leftrightarrow s = \sqrt[3]{1,03 \times 10^{-8}} = 2,2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, \text{ o que está de acordo com a opção (B).}$$

Exame Nacional de 2018 - 1.ª fase**GRUPO V**

A formação de $\text{SO}_3(\text{g})$, um dos reagentes utilizados na última etapa da preparação industrial do ácido sulfúrico, pode ser traduzida por



1. Na Figura 6, apresenta-se parte de um gráfico das concentrações, c , das três espécies envolvidas na reação considerada, a volume constante, em função do tempo, t .

O sistema, inicialmente em equilíbrio, sofre uma perturbação no instante t_1 , atingindo um novo estado de equilíbrio no instante t_2 .

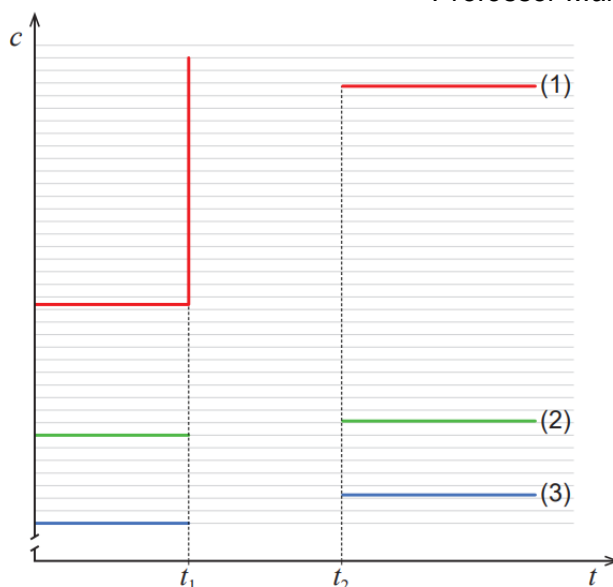


Figura 6

1.1. O gráfico permite concluir que, no instante t_1 ,

- (A) se removeu uma certa quantidade de um dos componentes do sistema.
- (B) se introduziu uma certa quantidade de um dos componentes do sistema.
- (C) se provocou um aumento da temperatura do sistema.
- (D) se provocou uma diminuição da pressão do sistema.

1.1. (B)

No gráfico observa-se uma subida brusca da linha vermelha que corresponde ao aumento brusco da concentração de um componente por introdução de uma certa quantidade desse componente, o que está de acordo com a opção (B).

A opção (A) é o oposto da (B), logo é incorreta.

As opções (C) e (D) são incorretas pois o gráfico não evidencia qualquer outra alteração além da indicada pela opção (B).

1.2. O gráfico permite concluir que a curva _____ corresponde ao $\text{SO}_2(\text{g})$ e que, no intervalo de tempo $[t_1, t_2]$, é favorecida a reação _____.

- (A) (2) ... direta
- (B) (2) ... inversa
- (C) (3) ... direta
- (D) (3) ... inversa

1.2. (D)

Para o intervalo de tempo $[t_1, t_2]$ observa-se uma variação negativa da concentração da espécie representada pela linha (1) e uma variação positiva da concentração das espécies representadas pelas linhas (2) e (3), sendo a variação desta última dupla da variação da (2). Logo, de acordo com os coeficientes estequiométricos na equação química apresentada, a linha (3) corresponderá ao SO_2 , o que exclui as opções (A) e (B). A diminuição da concentração da espécie representada pela linha (1) e o aumento da concentração das espécies representadas pelas linhas (2) e (3) indica que é favorecida a reação inversa, o que está de acordo com a opção (D).

2. Uma mistura de $\text{SO}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ e $\text{SO}_3(\text{g})$, em equilíbrio, está contida num recipiente fechado de volume variável, a uma temperatura T .

- 2.1. Introduziram-se inicialmente nesse recipiente 160,15 g de $\text{SO}_2(\text{g})$ ($M = 64,06 \text{ g mol}^{-1}$) e uma certa massa de $\text{O}_2(\text{g})$. Verificou-se que, mantendo o volume do recipiente igual a $2,00 \text{ dm}^3$, a concentração de $\text{SO}_3(\text{g})$, na mistura em equilíbrio, era $0,909 \text{ mol dm}^{-3}$.

Determine a percentagem de $\text{SO}_2(\text{g})$ que não se converteu em $\text{SO}_3(\text{g})$.

Apresente todas as etapas de resolução.

2.1. 27,3%

Como a massa molar de SO_2 é $M = 64,06 \text{ g/mol}$ e $n = \frac{m}{M}$, a quantidade de $\text{SO}_2(\text{g})$ introduzida no recipiente é

$$n = \frac{160,15 \text{ g}}{64,06 \text{ g mol}^{-1}} = 2,500 \text{ mol}$$

Como $V = 2,00 \text{ dm}^3$ e $c = \frac{n}{V}$ ou $n = c \times V$, a quantidade de $\text{SO}_3(\text{g})$ presente na mistura em equilíbrio é
 $n = 0,909 \text{ mol dm}^{-3} \times 2,000 \text{ dm}^3 = 1,818 \text{ mol}$

De acordo com a estequiometria da reação (2:1:2), conclui-se que a quantidade de $\text{SO}_2(\text{g})$ que se converteu em $\text{SO}_3(\text{g})$ é igual à quantidade de $\text{SO}_3(\text{g})$ presente no equilíbrio. A quantidade de $\text{SO}_2(\text{g})$ que **não** se converteu em $\text{SO}_3(\text{g})$ é $2,500 \text{ mol} - 1,818 \text{ mol} = 0,682 \text{ mol}$.

A percentagem de $\text{SO}_2(\text{g})$ que **não** se converteu em $\text{SO}_3(\text{g})$ é

$$\frac{0,682 \text{ mol}}{2,500 \text{ mol}} \times 100\% = 27,3\%$$

- 2.2. Para alterar a percentagem de conversão de $\text{SO}_2(\text{g})$ em $\text{SO}_3(\text{g})$, pode-se variar a temperatura do sistema, a pressão constante, ou variar o volume do recipiente, a temperatura constante.

Para aumentar a percentagem de conversão de $\text{SO}_2(\text{g})$ em $\text{SO}_3(\text{g})$, dever-se-á, naquelas condições, _____ a temperatura do sistema ou _____ o volume do recipiente.

(A) aumentar ... aumentar

(B) aumentar ... diminuir

(C) diminuir ... aumentar

(D) diminuir ... diminuir

2.2. (D)

Como $\Delta H < 0$, a reação é exotérmica. De acordo com o Princípio de Le Châtelier, a diminuição de temperatura provoca uma evolução do sistema no sentido em que contraria essa diminuição, ou seja, no sentido exotérmico. Verifica-se, então, que as reações exotérmicas são favorecidas pelo arrefecimento da mistura reacional. Assim, aumentará a conversão referida ao **diminuir** a temperatura do sistema o que exclui as opções (A) e (B). Por outro lado, ao **diminuir** o volume do sistema gasoso, aumenta a pressão e o sistema reage contrariando esse aumento, evoluindo no sentido direto para formar menor número de partículas no estado gasoso, o que está de acordo com a opção (D) e exclui a opção (C).

GRUPO VI

O ácido clorídrico, $\text{HCl}(\text{aq})$, é um ácido forte e o ácido acético, $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$, é um ácido fraco.

1. Considere duas soluções, uma de ácido clorídrico e outra de ácido acético, com o mesmo pH, a 25°C .

Pode-se concluir que

- (A) as duas soluções têm a mesma concentração.
 (B) a concentração da solução de ácido clorídrico é inferior à concentração da solução de ácido acético.
 (C) a concentração da solução de ácido clorídrico é superior à concentração da solução de ácido acético.
 (D) as duas soluções têm a mesma quantidade de ácido dissolvido.

1. (B)

Sendo o $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ e como é igual nas duas soluções, é igual a concentração de H^+ e, portanto, igual o número de partículas ionizadas de cada ácido. Quanto mais forte é um ácido, maior é o seu grau de ionização,

$$\alpha = \frac{n_{\text{ionizadas}}}{n_{\text{dissolvidas}}} \text{ ou } n_{\text{ionizadas}} = \alpha \times n_{\text{dissolvidas}}$$

Assim, quanto maior α , menor $n_{\text{dissolvidas}}$, isto é, a concentração do ácido forte, HCl , é inferior à do ácido fraco, CH_3COOH , em soluções com o mesmo pH, o que está de acordo com a opção (B).

2. Uma solução I de $\text{HCl}(\text{aq})$ tem uma concentração que é o dobro da concentração de uma solução II, do mesmo ácido.

Uma amostra da solução I e uma amostra da solução II, de igual volume, foram tituladas com $\text{NaOH}(\text{aq})$, de concentrações, respetivamente, c_B e $4c_B$.

Considere que V_{B_I} e $V_{B_{II}}$ são os volumes de titulante gastos, respetivamente, até ao ponto de equivalência da titulação da amostra da solução I e até ao ponto de equivalência da titulação da amostra da solução II.

Qual é a relação entre V_{B_I} e $V_{B_{II}}$?

2. (C)



De acordo com a estequiometria da reação das titulações referidas, 1:1, conclui-se que o ponto de equivalência é atingido quando $n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH})$. Assim,

Na primeira titulação, $V_{A_I} \times c_{A_I} = V_{B_I} \times c_{B_I}$

Na segunda titulação, $V_{A_{II}} \times c_{A_{II}} = V_{B_{II}} \times c_{B_{II}}$

Dividindo membro a membro as duas equações, vem:

$$\frac{V_{A_I} \times c_{A_I}}{V_{A_{II}} \times c_{A_{II}}} = \frac{V_{B_I} \times c_{B_I}}{V_{B_{II}} \times c_{B_{II}}}$$

De acordo com os dados, $V_{A_I} = V_{A_{II}}$, $c_{A_I} = 2 \times c_{A_{II}}$ e $c_{B_{II}} = 4 \times c_{B_I}$

$$\frac{2 c_{A_{II}}}{c_{A_{II}}} = \frac{V_{B_I} \times c_{B_I}}{V_{B_{II}} \times 4 c_{B_I}}$$

$2 = \frac{V_{B_I}}{4 V_{B_{II}}} \Leftrightarrow V_{B_I} = 8 V_{B_{II}}$, o que está de acordo com a opção (C).

5. O acetato de prata é um sal que pode ser sintetizado através da reação de ácido acético puro com uma solução aquosa de nitrato de prata.

Na tabela seguinte, estão registados os valores da solubilidade do acetato de prata, em gramas de sal por 100 g de água, a diferentes temperaturas.

Temperatura / °C	Solubilidade / g por 100 g de água
0	0,73
10	0,89
20	1,05
30	1,23
40	1,43

Dissolveram-se 12,0 g de acetato de prata em 1,0 kg de água, a 40 °C. Esta solução foi depois aquecida até se evaporar metade do solvente (admita que o acetato de prata não é volátil) e, em seguida, a solução foi arrefecida até à temperatura de 20 °C.

Calcule a massa de sal que terá precipitado.

Apresente todas as etapas de resolução.

5. 6,8 g. Segundo a tabela, são solúveis 1,05 g de acetato de prata (AgAc) em 100 g de água a 20 °C, logo em metade de 1,0 kg serão solúveis

$$\frac{1,0 \text{ kg}}{2} \times 1,05 \text{ g} = 5 \times 1,05 \text{ g} = 5,25 \text{ g}$$

Assim, (re)precipitaram ou ficaram por dissolver $12,0 \text{ g} - 5,25 \text{ g} = 6,8 \text{ g}$ a 20 °C.