

Código

**XXIV OLIMPÍADA  
IBERO-AMERICANA  
DE QUÍMICA  
Porto, Portugal, 2019**



**PROVA TEÓRICA**

**SOCIEDADE PORTUGUESA  
DE QUÍMICA**



**UNIVERSIDADE DO PORTO  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE  
QUÍMICA E BIOQUÍMICA**

**U. PORTO**

**FC** FACULDADE DE CIÊNCIAS  
UNIVERSIDADE DO PORTO

## Tema

O Vinho do Porto é mais do que um produto português e, com legitimidade, muito mais que um vinho. É também um produto cultural e um impulsionador do desenvolvimento técnico-científico e económico da sua região de origem, o Douro, e, em particular, da cidade do Porto que lhe dá o nome. Dono de singularidades, manifestações e rituais que despertam um contagiante fascínio a começar pelo local de origem, classificado pela Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (UNESCO) como património da humanidade, desde 2001, e primeira região demarcada do mundo, desde 1756. Nas últimas décadas tem sido objeto de intensa investigação científica nas Universidades Portuguesas e que em muito tem contribuído para a afirmação do vinho do Porto no mundo.

Pela história que encerram e portugalidade que ostentam, a vinha do Douro e o vinho do Porto são os temas aglutinadores da XXIV edição das Olimpíadas Ibero-Americanas de Química.

## Enunciado da Prova

O enunciado da prova inclui:

- 1 uma folha de rosto e uma nota introdutória (5 folhas);
- 2 uma tabela de constantes (1 folha);
- 3 um formulário (1 folha);
- 4 uma tabela periódica dos elementos químicos (1 folha);
- 5 a prova teórica (**35** folhas).

## Caracterização da Prova

- 1 A prova é cotada para **880 pontos** e representa **60%** da classificação final;
- 2 Tem a duração de 270 minutos, a que acresce a tolerância de 30 minutos;
- 3 A prova deve ser interrompida imediatamente após ter sido declarado o seu final;
- 4 É constituída por 5 perguntas, que se encontram desdobradas por várias questões;
- 5 A cotação de cada pergunta e das respetivas questões encontram-se assinaladas no início de cada pergunta;
- 6 Apenas pode ser usada caneta ou esferográfica de tinta azul ou preta como material de escrita;
- 7 Não é permitido o uso de corretor;
- 8 As respostas são dadas no enunciado da prova e nos espaços em branco, devidamente delimitados para esse fim;
- 9 Não haverá papel de rascunho de suporte à prova. Pode usar o verso das folhas da prova para rascunho;
- 10 As questões de seleção (por exemplo, seleção de afirmações verdadeiras ou falsa) não exigem respostas justificadas;
- 11 As questões de construção (por exemplo, questões de resposta aberta) exigem respostas completas e justificadas. Sempre que necessário, apresente explicitamente todos os passos da resposta, bem como os cálculos intermédios que efetuar;
- 12 Os cálculos devem ser efetuados com o auxílio da calculadora científica que lhe for fornecida;
- 13 Sempre que necessitar da massa atómica de um elemento deve usar o correspondente valor referido na tabela periódica que acompanha a prova;

- 14 São permitidas saídas temporárias para ir à casa de banho e para beber ou comer, mas somente depois de solicitada e autorizada pelo supervisor. O tempo consumido nas saídas temporárias não é compensado;
- 15 Nos dados numéricos, o ponto separa as classes de algarismos (unidades, milhares, milhões, etc), enquanto a vírgula separa a parte inteira da parte decimal;
- 16 Após o fim da prova, deverá seguir as instruções dadas pelo supervisor. Não saia da sala sem autorização prévia.

### **Critérios gerais de classificação**

- 1 O texto ou cálculos que se encontrem fora da área de resposta serão ignorados na avaliação da questão;
- 2 A classificação a atribuir a cada resposta resulta da aplicação dos critérios gerais e dos critérios específicos apresentados para cada questão;
- 3 As respostas ilegíveis são classificadas com zero pontos no todo ou na parte onde a ilegibilidade acontece;
- 4 Se for apresentada mais do que uma resposta para a mesma questão, atribui-se a classificação de zero pontos a menos que as respostas sejam idênticas.

### **Questões de seleção**

- 5 Nas questões de seleção, a cotação da questão só é atribuída às respostas que apresentem de forma inequívoca a opção correta. Todas as outras respostas são classificadas com zero pontos.

### **Questões de construção (geral)**

- 6 Nas questões de construção, podem ser atribuídas pontuações a respostas parcialmente corretas, de acordo com os critérios específicos.
- 7 A classificação das respostas às questões cujos critérios se apresentam organizados por etapas resulta da soma das pontuações atribuídas às etapas apresentadas, à qual podem ser subtraídos pontos em função dos erros cometidos.
- 8 As respostas que não apresentem exatamente as etapas previstas nos critérios de avaliação são classificadas em igualdade de circunstâncias com aquelas que os apresentem, desde que o seu conteúdo seja cientificamente válido.
- 9 As etapas que evidenciem contradições devem ser pontuadas com zero pontos.

### **Questões de construção que requerem a realização de cálculos**

- 10 Erros de tipo 1:
  - a) erros de cálculo numérico;
  - b) transcrição incorreta de valores numéricos na resolução;
  - c) conversão incorreta de unidades, desde que coerentes com a grandeza calculada;
  - d) apresentação de unidades incorretas no resultado final, também desde que coerentes com a grandeza calculada.
- 11 Erros de tipo 2:
  - a) erros de cálculo analítico;
  - b) ausência de conversão de unidades;
  - c) ausência de unidades no resultado final;

d) apresentação de unidades incorretas no resultado final não coerentes com a grandeza calculada;

e) outros erros que não possam ser considerados de tipo 1.

12 À soma das pontuações atribuídas às etapas apresentadas deve(m) ser subtraído(s):

- a) 15% da cotação da questão se forem cometidos apenas erros de tipo 1, qualquer que seja o seu número;
- b) 30% da cotação da questão se for cometido apenas um erro de tipo 2, qualquer que seja o número de erros de tipo 1 cometidos;
- c) 70% da cotação da questão se forem cometidos mais do que um erro de tipo 2, qualquer que seja o número de erros de tipo 1 cometidos.

No quadro seguinte, apresentam-se os critérios de classificação a aplicar, em situações específicas, nas respostas às questões.

Situação	Classificação
1 Apresentação apenas do resultado final.	A resposta é classificada com zero pontos.
2 Utilização de processos de resolução não previstos nos critérios específicos de classificação.	É aceite qualquer processo de resolução cientificamente correto, desde que respeite as instruções dadas. Os critérios específicos serão adaptados, em cada caso ao processo de resolução apresentado.
3 Utilização de processos de resolução que não respeitem as instruções dadas.	Se a instrução dada se referir apenas a uma etapa de resolução, essa etapa é pontuada com zero pontos. Se a instrução se referir ao processo global de resolução da questão, a resposta é classificada com zero pontos.
4 Utilização de valores numéricos de outras grandezas que não apenas as referidas na prova (no enunciado dos itens, na tabela de constantes e na tabela periódica).	As etapas em que os valores dessas grandezas forem utilizados são pontuadas com zero pontos.
5 Utilização de valores numéricos diferentes dos fornecidos na prova.	São considerados erros do tipo 1.
6 Utilização de expressões ou de equações erradas.	As etapas em que essas expressões ou essas equações forem utilizadas são pontuadas com zero pontos.
7 Obtenção ou utilização de valores numéricos que careçam de significado físico.	As etapas em que esses valores forem obtidos ou utilizados são pontuadas com zero pontos.
8 Não apresentação dos cálculos correspondentes a uma ou mais etapas de resolução.	As etapas nas quais os cálculos não sejam apresentados são pontuadas com zero pontos. As etapas subsequentes que delas dependam são pontuadas de acordo com os critérios de classificação, desde que sejam apresentados, pelo menos, os valores das grandezas a obter naquelas etapas.
9 Omissão de uma ou mais etapas de resolução.	Essas etapas e as etapas subsequentes que delas dependam são pontuadas com zero pontos.
10 Não explicitação dos valores numéricos a calcular em etapas de resolução intermédias.	A não explicitação desses valores não implica, por si só, qualquer desvalorização, desde que seja dada continuidade ao processo de resolução.
11 Ausência de unidades ou apresentação de unidades incorretas nos resultados obtidos em etapas de resolução intermédias.	Estas situações não implicam, por si só, qualquer desvalorização.
12 Apresentação de uma unidade correta no resultado final diferente daquela que é considerada nos critérios específicos de classificação.	Esta situação não implica, por si só, qualquer desvalorização, exceto se houver uma instrução explícita relativa à unidade a utilizar, caso em que será considerado um erro de tipo 2.
13 Apresentação de cálculos desnecessários que evidenciam a não identificação da grandeza cujo cálculo foi solicitado.	A última etapa prevista nos critérios específicos de classificação é pontuada com zero pontos.
14 Apresentação de valores calculados com arredondamentos incorretos ou com um número incorreto de algarismos significativos.	Nas etapas de resolução intermédias não implicam, por si só, qualquer desvalorização. No resultado final, são considerados erros do tipo 1.

## Anexo 1

### Tabela de constantes

Capacidade térmica mássica da água líquida	$C_p = 4,18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Capacidade térmica mássica do gelo	$C_p = 2,11 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Capacidade térmica mássica do alumínio	$C_p = 0,900 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Capacidade térmica mássica do vinho	$C_p = 4,30 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Constante de Avogadro	$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
Constante de Faraday	$F = 9,648 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
Constante dos gases	$R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
Constante de Rydberg	$R_H = 13,6 \text{ eV}$
Conversão de Celsius em Kelvin	$0 \text{ }^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$
Conversão de Eletrão-volt em Joule	$1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$
Massa volúmica do alumínio	$\rho = 2,70 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Massa volúmica da água líquida	$\rho = 1,00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Massa volúmica do vinho	$\rho = 0,978 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Velocidade da luz no vazio	$c = 2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

## Anexo 2

### Formulário

Equação de van't Hoff	$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{ou} \quad \left[\frac{\partial \ln K}{\partial 1/T}\right]_p = -\frac{\Delta H}{R}$ <p><math>K</math> é a constante de equilíbrio da reação, a uma dada temperatura <math>T</math>; <math>\Delta H</math> é a variação de entalpia da reação, considerada constante para o intervalo de temperaturas em causa; <math>R</math> é a constante dos gases.</p>
Energia do fóton	$E = \frac{h c}{\lambda}$ <p><math>h</math> é a constante de Planck; <math>c</math> é a velocidade da luz no vazio; <math>\lambda</math> é o comprimento de onda da radiação.</p>
Energia de um eletrão no nível $n$ do átomo de hidrogénio	$E_n = -R_H \frac{Z^2}{n^2}$ <p><math>R_H</math> é a constante de Rydberg; <math>Z</math> é a carga nuclear.</p>
Energia de um eletrão no nível $n$ de uma partícula hidrogenóide	$E_n = -R_H \frac{(Z - B)^2}{n^2}$ <p><math>B</math> é a constante de blindagem.</p>
Volume do cilindro	$V = \pi r^2 h$ <p><math>r</math>: raio da base do cilindro <math>h</math>: altura do cilindro</p>



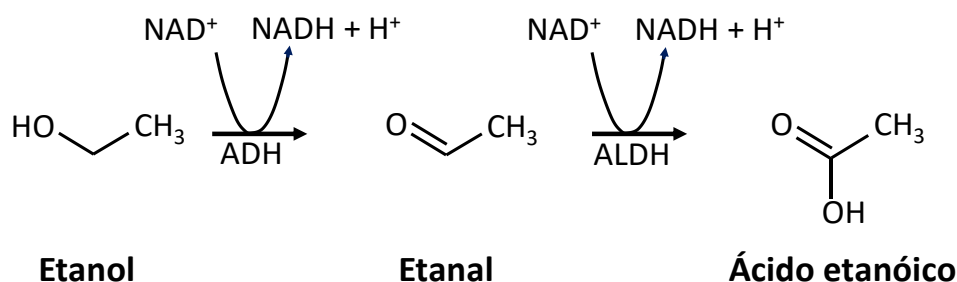


### Pergunta 1: Metabolismo do álcool

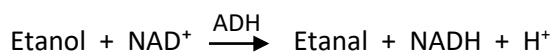
Questão	1.1	1.2	1.3.1	1.3.2	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	Total
Cotação	15	15	10	10	20	15	25	20	20	20	170
Classificação											

Após a ingestão de uma bebida alcoólica, o etanol é inteiramente absorvido pelo tubo digestivo sem sofrer prévia digestão, difundindo-se a todo o organismo através da corrente sanguínea.

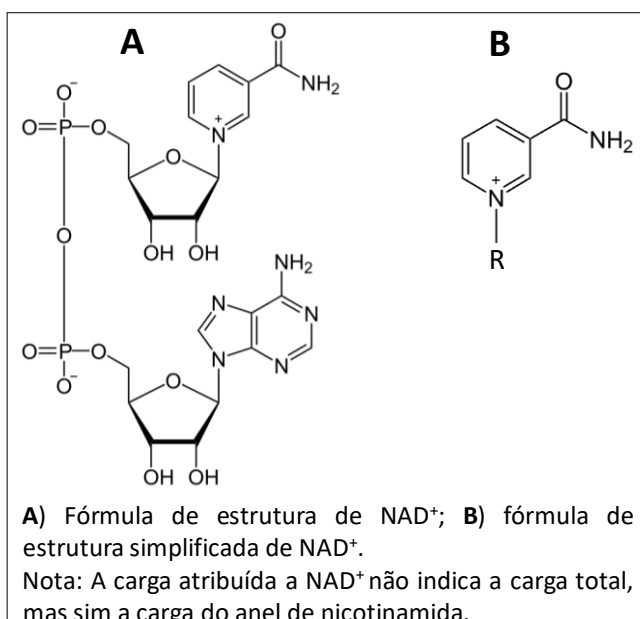
A maior parte do etanol ingerido é metabolizado no fígado pela ação catalítica das enzimas álcool desidrogenase (ADH) e aldeído desidrogenase (ALDH) num mecanismo reacional bietápico. O metabolismo do etanol inicia-se com a sua transformação em etanal, que, por sua vez, é transformado em ácido etanoico. A parte restante do etanol é excretado sem qualquer alteração pela urina, suor e respiração.



**1.1** Na primeira etapa, o etanol (EtOH) sofre uma reação de oxidação/redução com o dinucleótido de nicotinamida e adenina (NAD<sup>+</sup>), que é um intermediário metabólico derivado da vitamina B3 (niacina). A reação é catalisada pela enzima álcool desidrogenase, ADH.

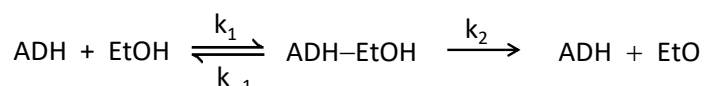


Escreva as semiequações que traduzem a reação de eliminação do etanol com produção de etanal e identifique o oxidante e o redutor.



**Resposta 1.1**

**1.2** O mecanismo da reação anterior é descrito pela combinação inicial do etanol com a enzima álcool desidrogenase para formar um complexo enzima-etanol, (ADH–EtOH), com uma constante de velocidade  $k_1$ , seguida pela conversão desse complexo nos correspondentes produtos da reação (ADH + EtO), com uma constante de velocidade  $k_2$ , ou pela dissociação do complexo com uma constante de velocidade  $k_{-1}$ .



De uma maneira geral, a formação do complexo intermediário ADH–EtOH e a regeneração da enzima ADH ocorrem sob um regime de estado estacionário, o que faz com que a formação do complexo intermediário ADH–EtOH e a regeneração da enzima ADH ocorram à mesma velocidade.

Nestas condições, a velocidade de formação de etanal,  $v$ , é expressa por:

$$v = \frac{k_2[\text{ADH}]_t[\text{EtOH}]}{K_M + [\text{EtOH}]}$$

em que  $[\text{ADH}]_t$  é a concentração total da enzima álcool desidrogenase e  $K_M$  é definido por:

$$K_M = \frac{(k_{-1} + k_2)}{k_1}$$

A velocidade de formação de etanal é, muitas vezes, representada graficamente sob a forma de  $1/v$  vs.  $1/[\text{EtOH}]$ . Tendo em conta esta representação, selecione a afirmação verdadeira (VE).

	$K_M$ identifica-se com o simétrico do recíproco da abcissa na origem
	$K_M$ identifica-se com o recíproco da abcissa na origem
	$K_M$ identifica-se com o declive
	$K_M$ identifica-se com o simétrico do recíproco da ordenada na origem
	$K_M$ identifica-se com o recíproco da ordenada na origem

**1.3** Em certas condições, a expressão da velocidade de formação de etanal pode ser muito simplificada.

**1.3.1** Escreva a expressão da velocidade de formação de etanal quando a concentração de etanol é muito superior ao valor de  $K_M$ .

**Resposta 1.3.1**

**1.3.2** Escreva a expressão da velocidade de formação de etanal quando a concentração de etanol é muito inferior ao valor de  $K_M$ .

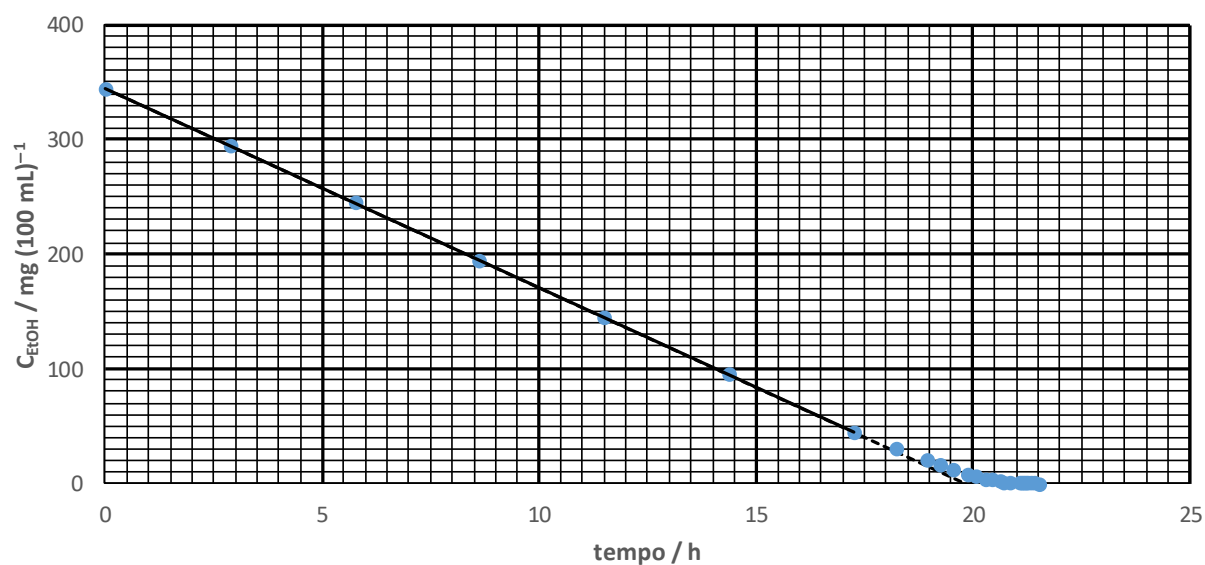
**Resposta 1.3.2**

**1.4** Em Portugal, é proibido conduzir com uma taxa de álcool no sangue igual ou superior a 50 mg de etanol por 100 cm<sup>3</sup> de sangue. Considere  $k_2 = 1,33 \text{ s}^{-1}$  e  $K_M = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Indique a ordem da cinética da reação em relação ao etanol, quando um condutor está inibido de conduzir por efeito do álcool.

**Resposta 1.4**

**1.5** A Figura 1.1 mostra como a concentração de etanol no sangue de um indivíduo adulto varia com o tempo. Calcule a velocidade com que o etanol é eliminado em  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ .



**Figura 1.1**

**Resposta 1.5**

**1.6** Calcule a concentração total da enzima álcool desidrogenase num indivíduo adulto. Admita que  $[ADH]_t$  permanece constante ao longo do tempo.

Se não respondeu à questão anterior, considere  $v = -1,00 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**Resposta 1.6**

3

**1.7** Um indivíduo adulto tem uma concentração de etanol no sangue de  $200 \text{ mg} / 100 \text{ cm}^3$ . Quantas horas estará inibido de conduzir?

**Resposta 1.7**

**1.8** Para além do etanol, a enzima álcool desidrogenase também metaboliza outros álcoois como, por exemplo, o metanol, cuja lei cinética é descrita por  $k_2 = 1,10 \text{ s}^{-1}$  e  $K_M = 3,2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Qual dos álcoois (metanol ou etanol) apresenta o maior valor para a velocidade máxima de reação? Justifique.

**Resposta 1.8**

**1.9** Qual dos álcoois (metanol ou etanol) tem vantagem na competição pela enzima álcool desidrogenase quando a concentração de ambos os álcoois é semelhante? Justifique.

**Resposta 1.9**

**Pergunta 2: Embalagens Funcionais**

Questão	2.1	2.2	2.3.1	2.3.2	2.3.3	2.3.4	Total
Cotação	25	25	20	50	30	20	<b>170</b>
Classificação							

A comercialização de pequenas porções de vinho em embalagens de lata de alumínio tem vindo a ser implementada desde 2009. Este novo conceito apresenta várias vantagens competitivas face à tradicional embalagem de vidro, nomeadamente é mais fácil de transportar e sem risco de se partir, não precisa de copo e de rolha.

Sendo o alumínio um bom condutor térmico, a embalagem de lata arrefece não só mais rapidamente como de forma mais uniforme do que qualquer outra embalagem no mercado.

Considere que se pretende arrefecer, à pressão normal, várias embalagens de lata de alumínio, contendo vinho, com um formato cilíndrico (altura: 8,00 cm e diâmetro da base: 5,00 cm) desde a temperatura ambiente (22,0 °C) até 10,0 °C. Como fonte de arrefecimento usou-se 10,0 Kg de gelo retirado de uma câmara frigorífica a -30,0 °C.

**2.1** Atendendo aos dados fornecidos na Tabela de constantes e que  $\Delta H_{\text{fusão}}(\text{H}_2\text{O}) = 6,01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , calcule a energia absorvida pela massa de água inicial até alcançar a temperatura de 10,0 °C.

**Resposta 2.1**



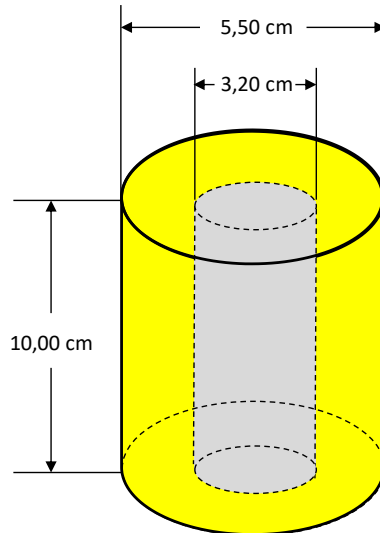
**2.2** Quantas embalagens de lata de alumínio são arrefecidas pelos 10,0 Kg de gelo? Considere que o alumínio tem uma espessura de 0,220 mm, bem como os dados fornecidos na Tabela de constantes.

**Resposta 2.2**

**2.3** A aceitação das embalagens de alumínio deve-se também ao reconhecimento generalizado de que reúnem as condições necessárias para serem as precursoras das embalagens funcionais, em particular com a funcionalidade de autoarrefecimento.

A tecnologia mais simples de autoarrefecimento de um líquido baseia-se na dissolução endotérmica de um sal.

Atendendo às características da lata de alumínio indicadas na Figura 2.1 e aos dados fornecidos pela Tabela 2.1, propomos-lhe que projete o arrefecimento de 10,0 °C da bebida alcoólica, usando as características termodinâmicas da dissolução em água do nitrato de amónio e do tiosulfato de sódio.



**Figura 2.1:** Dimensões da lata de alumínio. Espessura da folha de alumínio: 0,220 mm. Cinzento: cavidade destinada ao autoarrefecimento. Amarelo: volume ocupado pela bebida alcoólica.

Tabela 2.1: Dados termodinâmicos referentes aos sais  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Transformação	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightarrow 2\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$	47,2
$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$	-----
$\text{NH}_4^+(\text{g}) + \text{NO}_3^-(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$	-646
$\text{NH}_4^+(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq})$	-307
$\text{NO}_3^-(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_3^-(\text{aq})$	-314

**2.3.1** Calcule a entalpia de dissolução do  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ .

**Resposta 2.3.1**

**2.3.2** Calcule a energia necessária para satisfazer os requisitos do projeto.


**Resposta 2.3.2**

**2.3.3** Para os dois sais, calcule a massa mínima necessária para satisfazer os requisitos do projeto. Se não respondeu à questão anterior, considere que o projeto requiere uma energia de 10,0 kJ.

**Resposta 2.3.3**

**2.34** Atendendo aos dados fornecidos pela Tabela 2.2, qual o sal que selecionaria para a concretização do projeto?

**Tabela 2.2:** Solubilidade em água, custo e pictograma dos sais  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

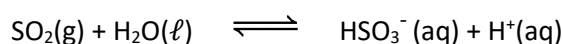
Sal	Solubilidade em água (20 °C)	custo	Pictograma
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{s})$	70,1 g / 100 mL	2,64 € / g	Não é substância perigosa
$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$	192 g / 100 mL	3,35 € / g	

**Resposta 2.3.4**

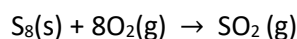
**Pergunta 3: Enxofre, um Aliado da Vinha**

Questão	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	Total
Cotação	30	20	10	50	25	20	50	25	30	<b>260</b>
Classificação										

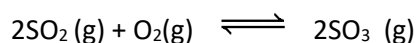
A utilização de aditivos químicos é uma prática comum utilizada na conservação de alimentos, de que é exemplo o anião hidrogenosulfito empregue como agente antimicrobiano e antioxidante em diversos alimentos e bebidas fermentadas, como o vinho. Este aditivo é produzido por dissolução de dióxido de enxofre em água, sendo o processo traduzido pela equação química seguinte:



O dióxido de enxofre pode ser obtido por combustão do enxofre sólido em seio de oxigénio:



Na presença de oxigénio em excesso, o dióxido de enxofre é parcialmente oxidado a trióxido de enxofre.



**3.1** Apesar da forma mais estável do enxofre, no estado sólido, ser o alótropo  $\text{S}_8$ , em certas condições experimentais ocorrem também outros alótropos, nomeadamente as formas  $\text{S}_6$  e  $\text{S}_4$ . Classifique as afirmações seguintes em verdadeiras (VE) ou falsas (FA).

	As 3 formas alotrópicas ( $\text{S}_8$ , $\text{S}_6$ e $\text{S}_4$ ) têm a mesma massa molar.
	O número de moléculas por mole é igual para as 3 formas alotrópicas ( $\text{S}_8$ , $\text{S}_6$ e $\text{S}_4$ ).
	A massa de enxofre por mole é igual para as 3 formas alotrópicas ( $\text{S}_8$ , $\text{S}_6$ e $\text{S}_4$ ).
	O número de átomos por mole é igual para as 3 formas alotrópicas ( $\text{S}_8$ , $\text{S}_6$ e $\text{S}_4$ ).
	Massas iguais das 3 formas alotrópicas ( $\text{S}_8$ , $\text{S}_6$ e $\text{S}_4$ ) têm o mesmo número de átomos.
	As 3 formas alotrópicas ( $\text{S}_8$ , $\text{S}_6$ e $\text{S}_4$ ) têm a mesma fórmula empírica.

**3.2** Represente as estruturas de Lewis para as moléculas de  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ , respeitando a regra do octeto. Assinale as cargas formais atribuídas aos átomos em cada uma das estruturas moleculares assim obtidas.

**Resposta 3.2**

**3.3** Indique a geometria provável das moléculas de  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ .

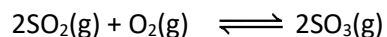
**Resposta 3.3**

**3.4** A partir da combustão de 100 ton de enxofre sólido, na sua forma alotrópica mais estável, em presença de largo excesso de dióxigénio gasoso, formaram-se 207 ton de uma mistura gasosa de  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ . Calcule a percentagem de  $\text{SO}_2$  produzido.

**Resposta 3.4**

**3.5** O efeito da temperatura no valor da constante de equilíbrio de uma reação, a pressão constante, é quantificado pela equação de van't Hoff.

Para a reação de oxidação do dióxido de enxofre, traduzida pela equação química seguinte:



a dependência da constante de equilíbrio com a temperatura, no intervalo entre 250 K e 1000 K, é linear e está representada na Figura 3.1.

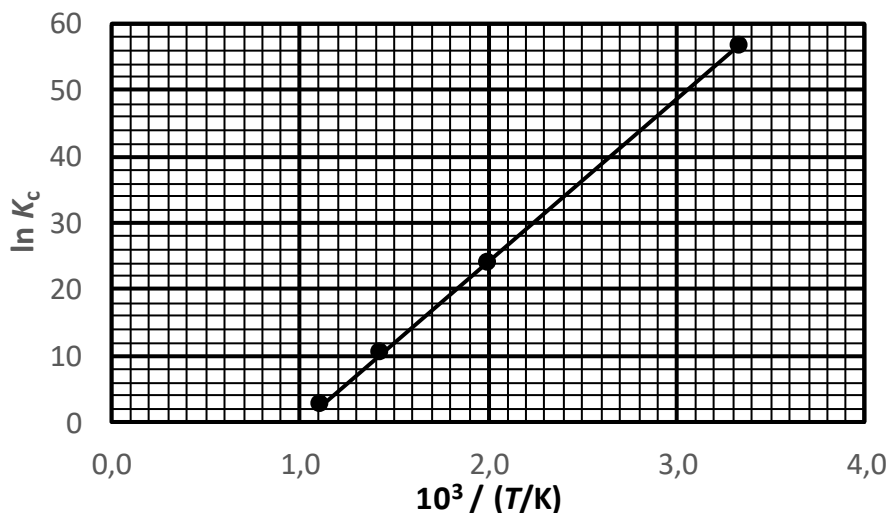


Figura 3.1

Diga, justificando, se a reação é exotérmica ou endotérmica no referido intervalo de temperaturas e qual o valor da respetiva variação de entalpia de reação.

**Resposta 3.5**



3.6 Calcule o valor da constante de equilíbrio,  $K_c$ , da reação de oxidação do dióxido de enxofre, à temperatura de 600 °C, a partir da equação algébrica da função  $\ln K_c = f(1/T)$ .

**Resposta 3.6**

**3.7** Num reator com a capacidade de  $5000 \text{ dm}^3$ , foram introduzidos 416 Kg de  $\text{SO}_2$  e 200 Kg de  $\text{SO}_3$ . Admitindo que o reator funciona como um sistema fechado, calcule a fração molar de  $\text{O}_2$  no interior do reator, após se ter atingido o estado de equilíbrio à temperatura de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se não resolveu a alínea anterior, considere que o valor de  $K_c$  é 30.

*Nota: Para fazer o cálculo deve introduzir hipóteses simplificativas, devidamente justificadas.*

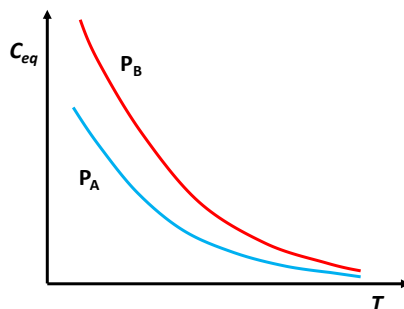
**Resposta 3.7**

**3.8** Preveja como variará a composição de equilíbrio da mistura reacional considerada anteriormente, quando o sistema é sujeito às perturbações seguintes:

- i) adição de  $O_2$ .
- ii) diminuição da pressão do sistema reacional por aumento do volume.
- iii) aumento da pressão do sistema reacional por adição de um gás inerte, sem haver variação do volume.
- iv) diminuição da temperatura.
- v) remoção de  $SO_2$ .

**Resposta 3.8**

**3.9** Considere ainda o equilíbrio referente à reação de oxidação do dióxido de enxofre num sistema fechado. A Figura 3.2 apresenta os esboços dos gráficos da relação entre a temperatura do reator,  $T$ , e a concentração de equilíbrio,  $C_{eq}$ , de uma das espécies reacionais, quando a pressão total no sistema é  $P_A$  ou  $P_B$ , conforme se faz variar o volume do reator.



**Figura 3.2**

Indique, justificando, se a espécie a que o gráfico se refere é um reagente ou um produto da reação e conclua sobre qual das pressões,  $P_A$  ou  $P_B$ , é menor.

**Resposta 3.9**

**Pergunta 4: Consequências da Quantização da Energia do Átomo**

Questão	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	Total
Cotação	10	10	10	15	15	15	10	15	20	120
Classificação										

As espectroscopias de emissão e absorção atómica são as técnicas de análise química oficialmente reconhecidas pela OIV, Organização Internacional da Vinha e do Vinho, para identificar e quantificar os elementos metálicos presentes no vinho. O princípio da funcionalidade destas técnicas faz uso da emissão ou da absorção de radiação pelos átomos livres dos elementos metálicos no estado gasoso. Dado que as amostras a ensaiar não são constituídas por átomos livres, é necessário submetê-las a um tratamento prévio de modo a transformá-las num vapor atómico. A atomização é conseguida a temperaturas elevadas e próximas de 2300 °C, em que a maioria dos átomos livres irá manter-se no seu estado fundamental, estando aptos para absorverem e posteriormente emitirem radiação eletromagnética apropriada.

De acordo com o modelo da quantização da energia do átomo, o mecanismo da emissão atómica resulta da excitação de um eletrão do átomo para um nível de energia mais elevado, seguindo-se uma emissão de uma quantidade discreta de energia radiante, quando o eletrão regressa ao nível inicial (de uma só vez ou numa série de passos correspondentes a transições electrónicas para níveis de energia intermédios).

**4.1** Qual é a energia do eletrão, expressa em eV, quando o átomo de hidrogénio se encontra no estado fundamental?

**Resposta 4.1**

**4.2** Calcule a energia de ionização do átomo de hidrogénio no estado fundamental, expressa em  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Resposta 4.2**

**4.3** Calcule a frequência da radiação emitida referente à transição eletrónica  $2p \rightarrow 1s$  no átomo de hidrogénio, conhecida por risca de Lyman- $\alpha$ .

**Resposta 4.3**

**4.4** A risca Lyman- $\alpha$  do hidrogénio e de alguns iões monoelétrónicos (partículas hidrogenóides) é usada frequentemente para investigar as estrelas formadas no Universo longínquo. Por exemplo, o espetro de emissão da Supernova remnant E0102-72 apresenta várias riscas de Lyman- $\alpha$ , em que uma delas se refere à radiação emitida pelo átomo de hidrogénio e as restantes à radiação emitida por iões monoelétrónicos de outros elementos.

Uma das riscas Lyman- $\alpha$  mais intensa do espetro de emissão da Supernova remnant E0102-72 ocorre à frequência de  $1,58 \times 10^{17}$  Hz. Identifique o elemento que lhe deu origem.

**Resposta 4.4**

4.5 Um outro elemento presente na composição da Supernova remnant E0102-72 tem a linha Lyman- $\alpha$  à frequência de  $2,47 \times 10^{17}$  Hz. Determine a carga do ião monoelétrico do elemento.

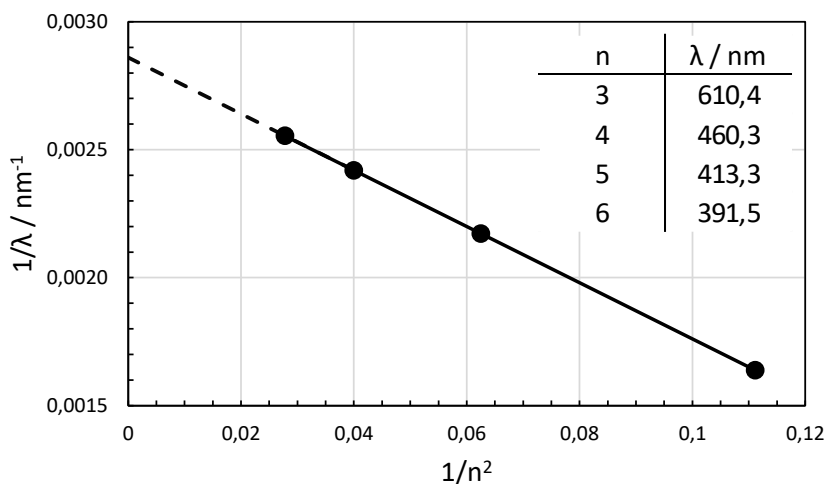
**Resposta 4.5**

4.6 Para átomos ou iões monoatômicos com mais do que um eletrão, como por exemplo o lítio, a carga nuclear sentida pelo eletrão de valência é menor do que a carga nuclear  $Z$ , uma vez que os eletrões da camada interna exercem uma blindagem parcial da carga nuclear  $Z$ . Por esta razão, a equação anterior que traduz a energia de um eletrão numa partícula hidrogenóide terá de ser alterada de modo a incluir o efeito da blindagem.

Dado que a 1ª energia de ionização do lítio é de  $519 \text{ kJ mol}^{-1}$ , calcule a constante de blindagem para o eletrão de valência do átomo de lítio no estado fundamental.

**Resposta 4.6**

**4.7** O espectro de emissão do lítio inclui uma série de riscas espectrais, entre outras, provenientes da transição do eletrão de valência de orbitais nd (n: número quântico principal) para a orbital 2p, que tem a particularidade do inverso do comprimento de onda da radiação emitida ( $1/\lambda$ ) ser diretamente proporcional a  $(1/n^2)$  (Figura 4.1).



**Figura 4.1**

A origem da relação linear entre  $(1/\lambda)$  e  $(1/n^2)$  é devida ao facto de  **$(1/n^2)$  ser proporcional à energia de ionização (EI)** de um átomo de lítio excitado num nível energético nd.

$$EI(nd) = k \frac{1}{n^2}$$

em que  $k$  é uma constante.

Explique por que é que a série de riscas espectrais provenientes da transição  $nd \rightarrow 2p$  não contém as riscas correspondentes a  $n = 1$  e  $n = 2$ .

**Resposta 4.7**



**4.8** Determine o valor da energia de ionização para um átomo de lítio excitado no nível energético 2p, expressa em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , usando a informação contida na representação gráfica da Figura 4.1.

**Resposta 4.8**

**4.9** A cor vermelha da chama de lítio, cujo comprimento de onda é 670,8 nm, é atribuída à transição do eletrão de valência entre o nível excitado de mais baixa energia (2p) e o estado fundamental (2s). Confirme o valor da 1ª energia de ionização do átomo de lítio ( $519 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Se não resolveu a alínea anterior considere  $EI = 350 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**Resposta 4.9**

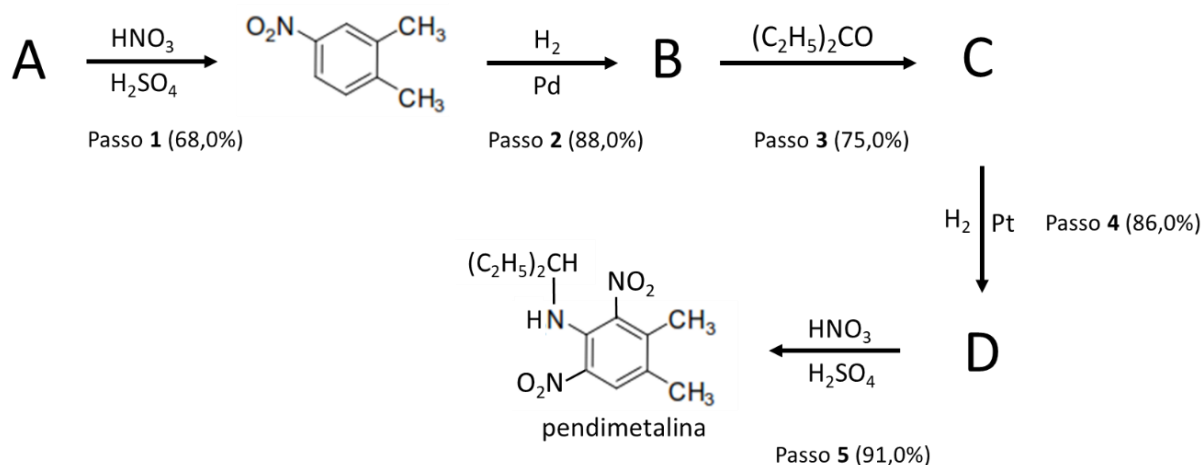
### Pergunta 5: O Herbicida Pendimetalina

Questão	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	Total
Cotação	20	20	20	10	15	10	10	10	30	15	160
Classificação											

As infestantes, vulgarmente designadas por ervas daninhas, causam sistematicamente importantes prejuízos na vinha, em virtude da competição que estabelecem com as videiras quer em relação à água, quer em relação aos nutrientes existentes no solo durante o período crítico de maior desenvolvimento vegetativo. Essa competição traduz-se, por um lado, na diminuição do crescimento de videiras jovens e, por outro, na redução da quantidade e qualidade da produção.

A prática do enrelvamento e da mobilização do solo são duas formas de controlo sustentado das infestantes, promovendo o equilíbrio entre as relações solo/videira, garantindo menores perdas de água por evapotranspiração no verão e facilitando a criação de alternativas para insetos predadores. Todavia, estes procedimentos não são totalmente eficazes no combate de certas infestantes, como por exemplo as vivazes, que se propagam por rizomas, estolhos e bolbos, para as quais é necessário recorrer ao controlo químico com herbicida sistémico.

Um desses herbicidas é a pendimetalina, cuja síntese está descrita no esquema reacional seguinte:



Durante a preparação da pendimetalina, as espécies A, B, C e D foram submetidas a ensaio de análise elementar cujos resultados estão registados na Tabela 5.1

Tabela 5.1: Resultados da análise elementar efetuada às espécies A, B, C e D.

Espécie	Elemento / % em massa		
	Carbono	Hidrogénio	Nitrogénio
A	90,5	9,5	0,0
B	79,3	9,2	11,6
C	82,5	10,1	7,4
D	81,6	11,1	7,3

5.1 Escreva a fórmula química das espécies A, B, C e D.

Resposta 5.1



**5.3** Escreva as equações químicas, devidamente acertadas, que traduzem as reações descritas pelos passos 1, 3, 4 e 5.

**Resposta 5.3**

5.4 Escreva a equação química, devidamente acertada, que traduz a reação do passo 2 a partir das respetivas equações de semi-elemento.

**Resposta 5.4**

5.5 A pendimetalina é comercializada sob a forma de uma microemulsão com uma concentração de  $330 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ . O combate às ervas daninhas é extremamente eficaz quando a pendimetalina comercial é aplicada em doses anuais de  $4,5 \text{ dm}^3$  por hectare de área de terreno.

Determine a massa de 1,2-dimetil-4-nitrobenzeno necessária para produzir a quantidade anual de pendimetalina usada no combate das ervas daninhas numa área de 26 mil hectares de terreno.

**Resposta 5.5**



5.6 A pendimetalina sofre degradação fotocatalítica em meio aquoso na presença de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . A Figura 5.1 mostra o esquema reacional da ativação do fotocatalisador em meio aquoso.

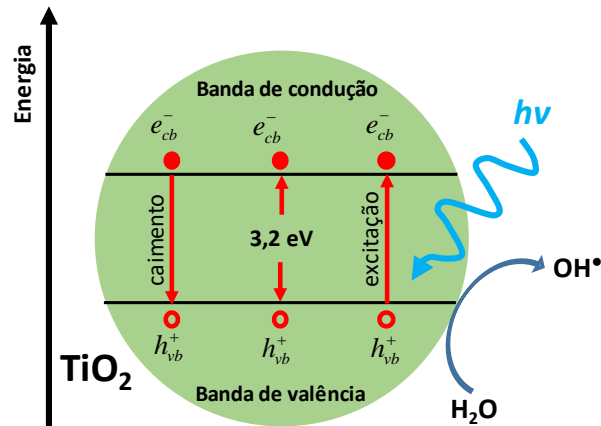
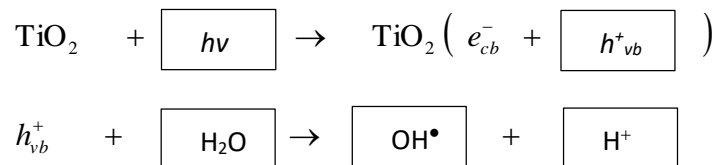
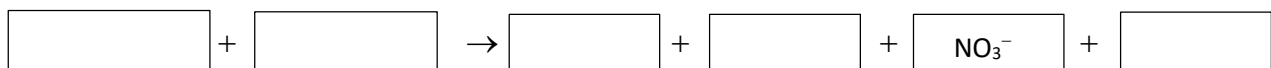


Figura 5.1

Complete as equações químicas que traduzem as reações de ativação do fotocatalisador em meio aquoso.



5.7 Escreva a equação química, devidamente acertada, que traduz a reação completa da oxidação fotocatalítica da pendimetalina em meio aquoso.



5.8 A solubilidade da pendimetalina em água é bastante baixa e depende do pH. Por exemplo, à temperatura de 20 °C, a solubilidade da pendimetalina é de 0,33  $\text{mg}\cdot\text{dm}^3$  a pH 7 e de 0,54  $\text{mg}\cdot\text{dm}^3$  a pH 4.

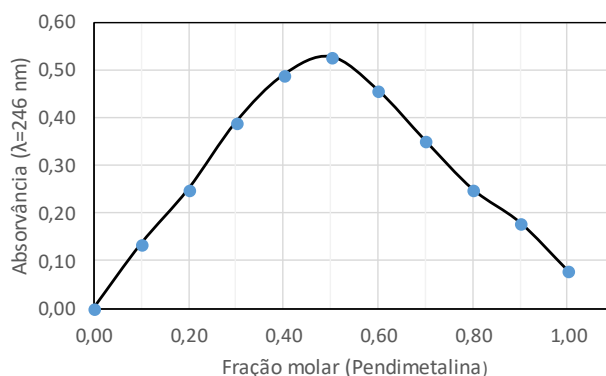
Explique a variação da solubilidade da pendimetalina com o pH.

**Resposta 5.8**

**5.9** A adição de  $\beta$ -ciclodextrina,  $\beta$ -CD, a uma solução de pendimetalina numa mistura água/etanol origina um único produto formado pela combinação direta das duas substâncias e que tem a designação de aduto.

Com o objetivo de se conhecer a proporção de combinação entre a pendimetalina e a  $\beta$ -CD, prepararam-se separadamente soluções equimolares de pendimetalina e de  $\beta$ -CD em misturas iguais de água/etanol. Prepararam-se várias soluções por mistura de diferentes volumes das duas soluções anteriores, respeitando a condição de manter constante a soma dos volumes adicionados de cada uma delas. As soluções resultantes foram ensaiadas por espectrofotometria na região UV, tendo-se registado a absorvância ao comprimento de onda de 246 nm.

Na Figura 5.2 está representada a absorvância das diferentes soluções ensaiadas em função da fração molar da pendimetalina.



**Figura 5.2**

Classifique as afirmações seguintes em verdadeiras (VE) ou falsas (FA).

	A $\beta$ -CD absorve radiação UV com $\lambda = 246$ nm.
	O aduto absorve radiação UV com $\lambda = 246$ nm.
	A pendimetalina absorve radiação UV com $\lambda = 246$ nm.
	A contribuição da $\beta$ -CD para a absorvância medida ( $\lambda = 246$ nm) diminui quando a fração molar da pendimetalina aumenta até 0,50.
	A contribuição do aduto para a absorvância medida ( $\lambda = 246$ nm) diminui quando a fração molar da pendimetalina aumenta desde 0,50 até 1,00.
	A contribuição da pendimetalina para a absorvância medida ( $\lambda = 246$ nm) diminui quando a sua fração molar aumenta desde 0,50 até 1,00.

**5.10** Determine a proporção de combinação entre a pendimetalina e a  $\beta$ -CD no aduto.

**Resposta 5.10**