



"A matemática é o alfabeto com que Deus escreveu o mundo"
Galileu Galilei

▶ Questão 01

Sejam as representações para configurações eletrônicas do $Cr(Z=24)$. Identifique qual a configuração correta para o estado fundamental e explique por que as demais estão erradas.

- A)

1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d
↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↑ ↑↑
- B)

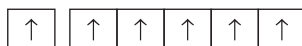
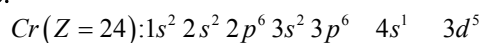
1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d
↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑	↑ ↑ ↑ ↑ ↑
- C)

1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d
↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓
- D)

1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d
↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↓ ↓ ↓ ↓
- E)

1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d
↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑ ↑ ↑ ↑

Resolução:



Resposta correta B

- A) (ERRADO) Desobedece a regra de Hund - regra da máxima multiplicidade - No preenchimento dos orbitais de um subnível os elétrons entram inicialmente em paralelo, isto é, um em cada orbital com o mesmo spin, para depois formar os pares. Além disso, os elétrons do subnível $3d$ encontram-se aos pares no mesmo orbital com o mesmo spin, o que contraria o princípio da Exclusão de Pauli que diz que dois elétrons não podem apresentar os mesmos 4 números quânticos. Se eles têm o mesmo spin no mesmo orbital seguramente haverá a coincidência de dois elétrons com os 4 números quânticos iguais.
- C) (ERRADO) Não foi obedecida a regra de Hund.
- D) (ERRADO) A configuração apresentada é menos estável do que a distribuição $s^1 d^5$.



- E) (ERRADO) Idem alternativa anterior.

Questão 02

Uma mistura de hidrogênio e um composto A está contida em um recipiente de $10,0L$, sob pressão de $0,74\text{ atm}$ e temperatura de 27°C . Posteriormente, adiciona-se ao recipiente a quantidade estequiométrica de oxigênio para a combustão completa da mistura, que gera $17,6\text{ g}$ de CO_2 . Quando a mistura de produtos é resfriada a 27°C , o valor da pressão se reduz a $2,46\text{ atm}$. A análise elementar revelou que A é formado por carbono e hidrogênio. Sabe-se, ainda, que o composto A é gasoso a 25°C e 1 atm . Considerando que os gases se comportam idealmente,

- A) Determine a fórmula molecular de A e as pressões parciais de A e de hidrogênio nas condições iniciais do problema;
 B) Sabendo que A apresenta isomeria *cis-trans*, represente as possíveis estruturas dos isômeros.

Resolução:

A)



$$PV = n \cdot R \cdot T$$

$$0,74 \times 10 = n \times 0,082 \times 300$$

$$n = 0,30\text{ mol}$$

$$PV = n \cdot R \cdot T$$

$$2,46 \times 10 = n \times 0,082 \times 300$$

$$n = 1,0\text{ mol}$$

Cálculo do nº de mol do CO_2

$$n = \frac{17,6}{44}$$

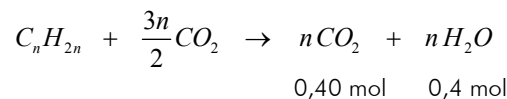
$$\therefore n_{\text{CO}_2} = 0,4\text{ mol}$$

Assim:

$$n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

$$\therefore n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,6\text{ mol}$$

Combustão do hidrocarboneto



$$n = 0,4\text{ mol} \text{ e } 2n = 0,8\text{ mol}$$

Portanto, a fórmula molecular do hidrocarboneto é:



Logo, o nº de mol proveniente da combustão do H_2 é $0,2\text{ mol}$.

Cálculo do nº de mol de A

$$n_A + n_{\text{H}_2} = 0,30$$

$$\therefore n_A = 0,1\text{ mol}$$

Cálculo de pressão parcial

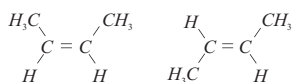
$$P_A = X_A \cdot P_T \Rightarrow P_A = \frac{0,1}{0,3} \times 0,74$$

$$\therefore P_A = 0,25\text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = X_{\text{H}_2} \cdot P_T \Rightarrow P_{\text{H}_2} = \frac{0,2}{0,3} \times 0,74$$

$$\therefore P_{\text{H}_2} = 0,50\text{ atm}$$

B) Estruturas:



Questão 03

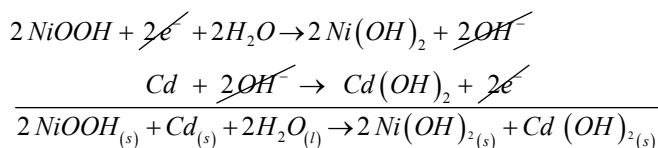
A pilha recarregável de níquel/cádmio, usada em diversos equipamentos eletrônicos portáteis, constitui-se, basicamente, de um eletrodo metálico de cádmio, um eletrodo de oxi-hidróxido de níquel ($NiOOH$) depositado sobre um suporte de níquel e um eletrólito aquoso de hidróxido de potássio, na forma de pasta. Na descarga da pilha, o cádmio metálico é consumido. Uma pilha desse tipo foi recarregada completamente durante 4825 s, com corrente de 2 A. Pede-se:

- A) A reação da semi-pilha $NiOOH_{(s)} | Ni(OH)_{2(s)}$ e a reação global que ocorrem na descarga da pilha;
 B) A massa de $NiOOH$ existente na pilha quando a mesma está carregada.

Resolução:

- A) A reação da semi-pilha $NiOOH | Ni(OH)_2$:
 $2 NiOOH_{(s)} + 2 e^- + 2 H_2O \rightarrow 2 Ni(OH)_{2(s)} + 2 OH^-$

Reação global:



- B) Cálculo da carga: $Q = i \cdot t$ $M_{(NiOOH)} = 92 \text{ g/mol}$
 $Q = 2 \cdot 4825 = 9650 \text{ C}$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de } NiOOH \text{ — } 1 \text{ mol de } e^- \\ 92 \text{ g — } 96500 \text{ C} \\ x \text{ — } 9650 \text{ C} \\ x = 9,2 \text{ g de } NiOOH \end{array}$$

Questão 04

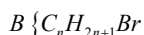
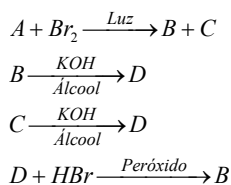
A reação de um composto A (em excesso) com gás bromo sob luz ultravioleta gera principalmente os compostos B e C . A reação de B e C com KOH em solução alcoólica gera D , o qual reage com HBr , na presença de peróxidos, formando novamente o composto B . Este último é uma substância orgânica acíclica e saturada, cuja análise elementar revela a presença apenas de átomos de carbono, hidrogênio e bromo.

Sabe-se que a pressão osmótica de uma solução de 4,1 g de B em 820 mL de solvente a $27^\circ C$ é igual a 1 atm.

Com base nestes dados, determine as fórmulas estruturais dos compostos A , B , C e D .

Resolução:

Do exposto, temos:



Cálculo da massa molar de B :

$$\pi = m \cdot R \cdot T$$

$$\pi = \frac{m_1}{M_1 \cdot V} \cdot R \cdot T$$

$$1 = \frac{4,1}{M_1 \cdot 0,82} \cdot 0,082 \cdot 300$$

$$\therefore M_1 = 123 \text{ g/mol}$$

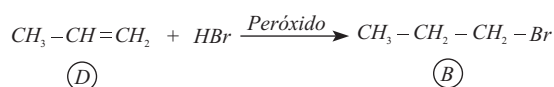
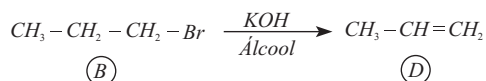
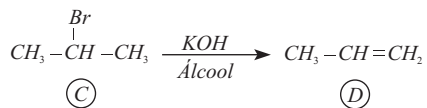
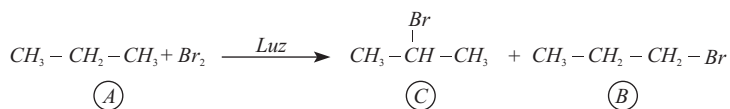
Cálculo do número de mol de átomos:

$$12n + 2n + 1 + 80 = 123$$

$$n = 3$$

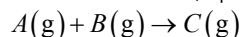


Concluindo:



▶ Questão 05

A um reator de 16L de capacidade, contendo 1L de um líquido não-volátil e uma certa quantidade de um gás inerte não-solúvel, são adicionados dois gases puros e insolúveis *A* e *B*, que reagem entre si segundo a reação irreversível



Considerando que o reator é mantido a 300K durante a reação, que no instante inicial não há composto *C* no reator e utilizando os dados da tabela abaixo, determine a pressão total no reator ao término da reação.

Tempo (min)	n_A (moles)	n_B (moles)	P_T (atm)
0	0,5	0,75	3,05
τ	0,25	y	2,59

Resolução:

Dados:

$$V = 15L$$

$$P = 3,05 \text{ atm}$$

Cálculo do nº de mol inicial.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$3,05 \cdot 15 = n \cdot 0,082 \times 300$$

$$\therefore n = 1,86 \text{ mol}$$

Número de mol do gás inerte (n_i):

$$n_i = 1,86 - (0,5 + 0,75)$$

$$\therefore n_i = 0,61 \text{ mol}$$

Considerando a estequiometria da reação, temos:

	<i>A</i>	+	<i>B</i>	+	gás inerte	→	<i>C</i>
início	0,5		0,75		0,61		–
<i>R/F</i>	0,50		0,50		0,61		0,50
fim	–		0,25		0,61		0,50

Nº de mol total no final:

$$n_T = 0,25 + 0,61 + 0,50$$

$$\therefore n_T = 1,36 \text{ mol}$$

Pelo cálculo do n° de mols no tempo τ percebe-se uma diferença de $0,03 \text{ mol}$, como A , B e o gás inerte são insolúveis essa diferença corresponde à fração do gás C dissolvido no líquido. Assim a quantidade de C na fase gasosa é igual a $0,25 - 0,03$ ou seja $0,22 \text{ mols}$. Logo para $0,50 \text{ mol}$ de C formado $0,44$ permanece na fase gasosa. Portanto a quantidade total de gases é $0,25 + 0,61 + 0,44 = 1,30$.

Assim a pressão final do sistema é:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$P \times 15 = 1,30 \times 0,082 \times 300$$

$$\therefore P = 2,132 \text{ atm}$$

▶ Questão 06

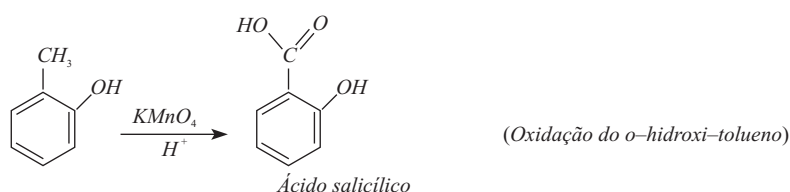
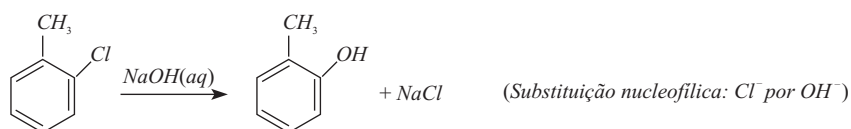
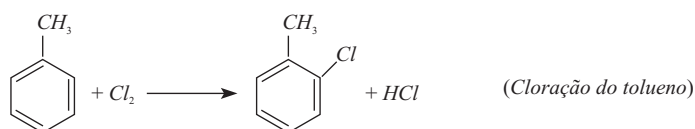
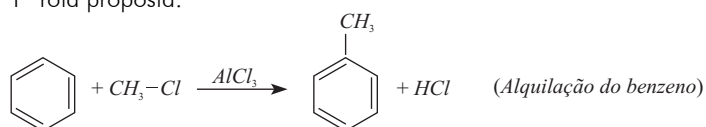
O ácido orto-hidroxibenzoico, mais conhecido como ácido salicílico, é um componente recomendado por dermatologistas e atua na pele ajudando as células a se renovarem mais rapidamente através da esfoliação superficial, evitando assim que os poros fiquem obstruídos.

Proponha uma rota sintética para a obtenção do ácido salicílico a partir do benzeno.

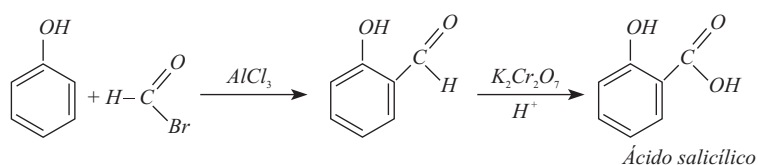
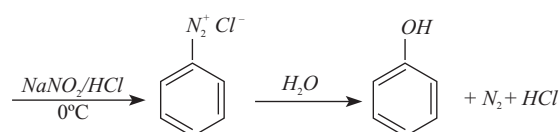
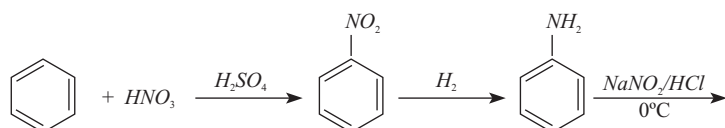
Resolução:

Há várias rotas sintéticas para obtenção do ácido salicílico a partir do benzeno.

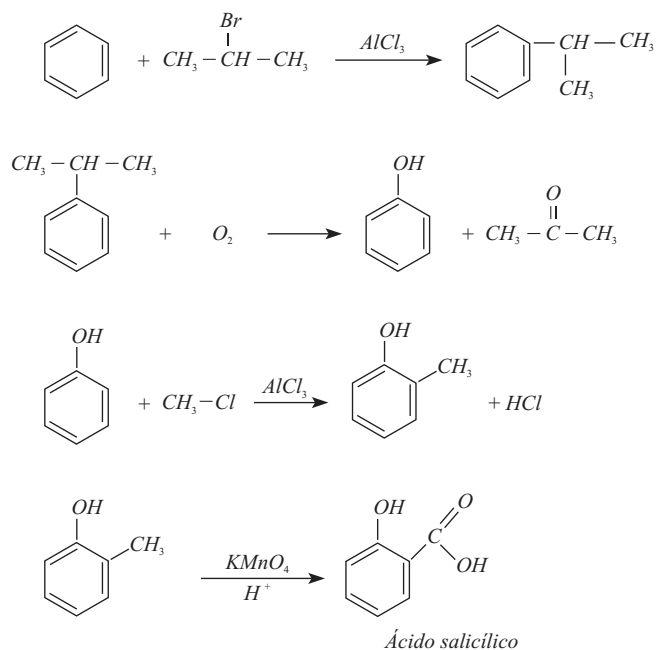
1ª rota proposta:



2ª rota proposta:

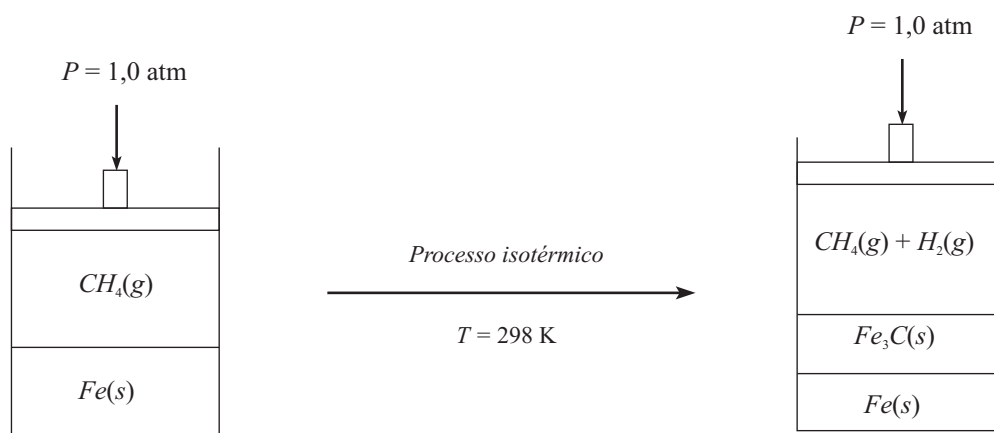


3ª rota proposta:



▶ Questão 07

Considere a proposta de um processo para a obtenção da cementita, esquematizada abaixo.



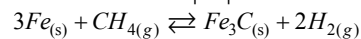
Sabe-se que a energia livre de Gibbs molar está relacionada diretamente com a constante de equilíbrio de uma reação química, conforme a seguinte equação termodinâmica.

$$\Delta G_{\text{reação}} = -RT \ln(Kp)$$

Determine as frações molares na fase gasosa, na situação de equilíbrio, e avalie se o processo é viável.

Resolução:

De acordo com a proposta reacional, tem-se o seguinte equilíbrio:



A partir dos dados termodinâmicos pode-se calcular a ΔG° da reação:

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ f_{\text{prod.}} - \sum \Delta H^\circ f_{\text{reag.}} = (25,10 + 74,80)$$

$$\Delta H^\circ = +99,90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ_{\text{produtos}} - \sum S^\circ_{\text{reagentes}}$$

$$\Delta S^\circ = [2(130,6) + (104,6)] - [3(27,3) + (186,2)]$$

$$\Delta S^\circ = 97,70 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 99,90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 0,09770 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$$

$$\Delta G^\circ = 70,79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

O processo não é termodinamicamente viável, pois $\Delta G^\circ > 0$ (processo não espontâneo).

Tendo calculado ΔG° , pode-se determinar o valor de Kp :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(Kp)$$

$$70,79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \ln(Kp)$$

$$\ln(Kp) = -28,57$$

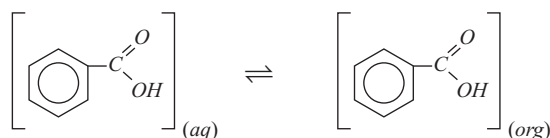
$$\therefore Kp = e^{-28,57}$$

O valor muito pequeno do Kp comprova a inviabilidade do processo.

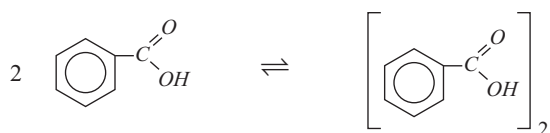
Sendo assim, pode-se afirmar que a reação praticamente não ocorre. Portanto, a fração molar do $\text{CH}_4(g)$ é muito próxima de 1 e a fração molar do $\text{H}_2(g)$ muito próxima de zero.

▶ Questão 08

Considere 100 mL de uma solução tampão aquosa ($\text{pH} = 4,70$) que contém 12,2 g de ácido benzóico ($Ka = 4,50 \times 10^{-5}$). A fim de extrair o ácido dessa solução, utiliza-se o mesmo volume de um solvente orgânico imiscível em água. A mistura é agitada, deixada em repouso e, após a separação de fases, atinge o equilíbrio ($Ke = 0,5$):



Na fase orgânica, o ácido benzóico não se dissocia, mas sofre o seguinte processo de dimerização parcial ($K_d = 2$):



Calcule a concentração final do ácido benzóico na fase aquosa após a extração descrita acima.

Resolução:

$$M_{(\text{ác. benzóico})} = 122 \text{ g/mol}$$

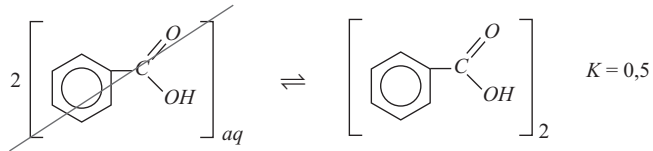
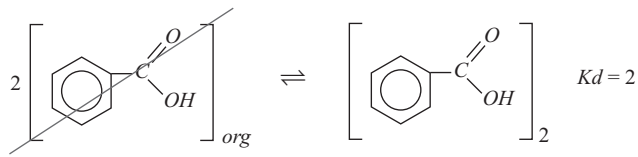
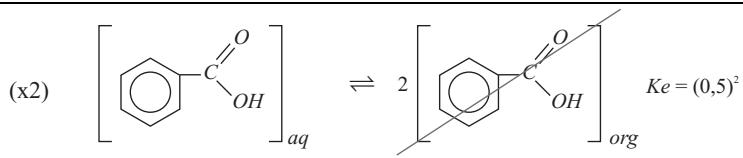
Cálculo da [] inicial:

$$[\text{ácido}] = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{12,2}{122 \cdot 0,1} = 1 \text{ mol/L}$$

Com o acréscimo do mesmo volume de solvente, a concentração cai pela metade:

$$[\text{ácido}] = \frac{1}{2} = 0,5 \text{ mol/L}$$

Global dos equilíbrios:



início	0,5 M	-
reage / forma	2x	x
equilíbrio	0,5 - 2x	x

$$K = \frac{\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \right]_2}{\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \right]_{org}^2} = \frac{x}{(0,5 - 2x)^2} = 0,5$$

$$x = (0,25 - 2x + 4x^2) \cdot 0,5 \quad x = 0,125 - x + 2x^2$$

$$2x^2 - 2x + 0,125 = 0$$

$$\Delta = 4 - 4(0,25) = 3$$

$$x = \frac{2 \pm \sqrt{3}}{4} = \begin{cases} x = 6,69 \cdot 10^{-2} \\ x' = 0,933 \end{cases}$$

$$[\text{ác. benzóico}] = 0,5 - 2x = \begin{cases} 0,3662 \text{ mol/L} \\ -1,366 \text{ mol/L} \end{cases}$$

↳ descartada

$$[\text{ácido benzóico}] = 0,3662 \text{ mol/L}$$

Uma amostra de massa 1g de determinado elemento radioativo ${}_{z}^{100}Q$ (meia-vida 23,0 anos) decai, por meio de uma emissão alfa, gerando o elemento R (meia-vida 34,5 anos).

Este, por sua vez, emite uma partícula beta, dando origem ao elemento estável S .

Sabe-se que as frações molares dos elementos Q e S são funções do tempo de decaimento, expressas, respectivamente, por:

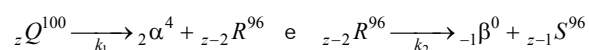
$$x_Q = e^{-k_1 t} \qquad x_S = 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t}$$

onde k_1 e k_2 são as constantes de velocidade da primeira e da segunda reação de decaimento, respectivamente.

Sabendo que o máximo de uma função da forma $f(t) = e^{at} - e^{bt}$, $b < a < 0$, $t > 0$, é obtido quando $ae^{at} - be^{bt} = 0$, determine a máxima quantidade, em massa, que é atingida pelo elemento R .

Resolução:

Transformações:



Cálculo do número de mols inicial:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1}{100} = 10^{-2} \text{ mol} \quad (\text{Vale para } Q, R \text{ e } S)$$

Cálculo do k : $k = \frac{\ln 2}{P}$

$$k_1 = \frac{0,69}{23} = 0,03 \text{ ano}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{0,69}{34,5} = 0,02 \text{ ano}^{-1}$$

Ponto de máximo: $ae^{a \cdot t} - be^{b \cdot t} = 0$

Sendo: $b < a < 0$

Logo: $a = -0,02$ e $b = -0,03$

$$-0,02 \cdot e^{-0,02t} + 0,03 \cdot e^{-0,03t} = 0$$

$$0,03 \cdot e^{-0,03t} = 0,02 \cdot e^{-0,02t}$$

$$\frac{3}{2} = e^{-0,02t+0,03t}$$

Jogando $\ln \rightarrow \ln 3 - \ln 2 = \ln e^{-0,02t+0,03t}$

$$1,1 - 0,7 = 0,01t$$

$$\therefore t = 40 \text{ anos}$$

Cálculo das frações molares:

$$x_Q = e^{-0,03 \cdot 40} = e^{-1,2}$$

$$x_S = 1 + 2 e^{-1,2} - 3e^{-0,8}$$

$$x_R = 1 - e^{-1,2} - (1 + 2e^{-1,2} - 3e^{-0,8})$$

$$x_R = 3e^{-0,8} - 3e^{-1,2}$$

$$x_R = \frac{n_R}{n_T} \Rightarrow n_R = x_R \cdot 10^{-2}$$

Lembrando que:

$$n_R = \frac{m}{M} = \frac{m}{96}$$

$$x_R = 3 \cdot (e^{-0,8} - e^{-1,2})$$

Temos:

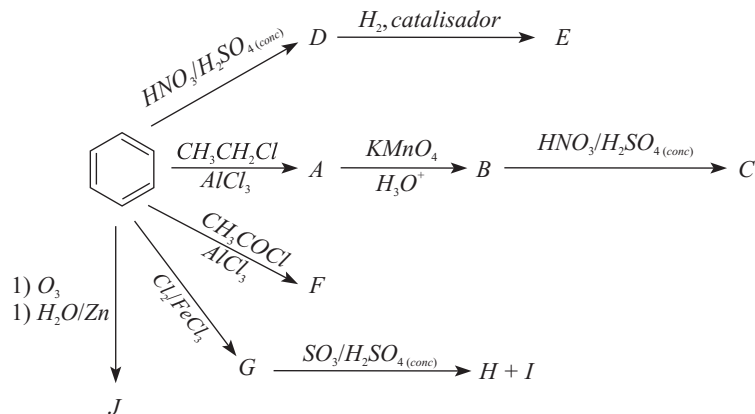
$$\frac{m}{96} = 3 \cdot 10^{-2} \cdot (e^{-0,8} - e^{-1,2})$$

$$m = 2,88 \cdot (e^{-0,8} - e^{-1,2})$$

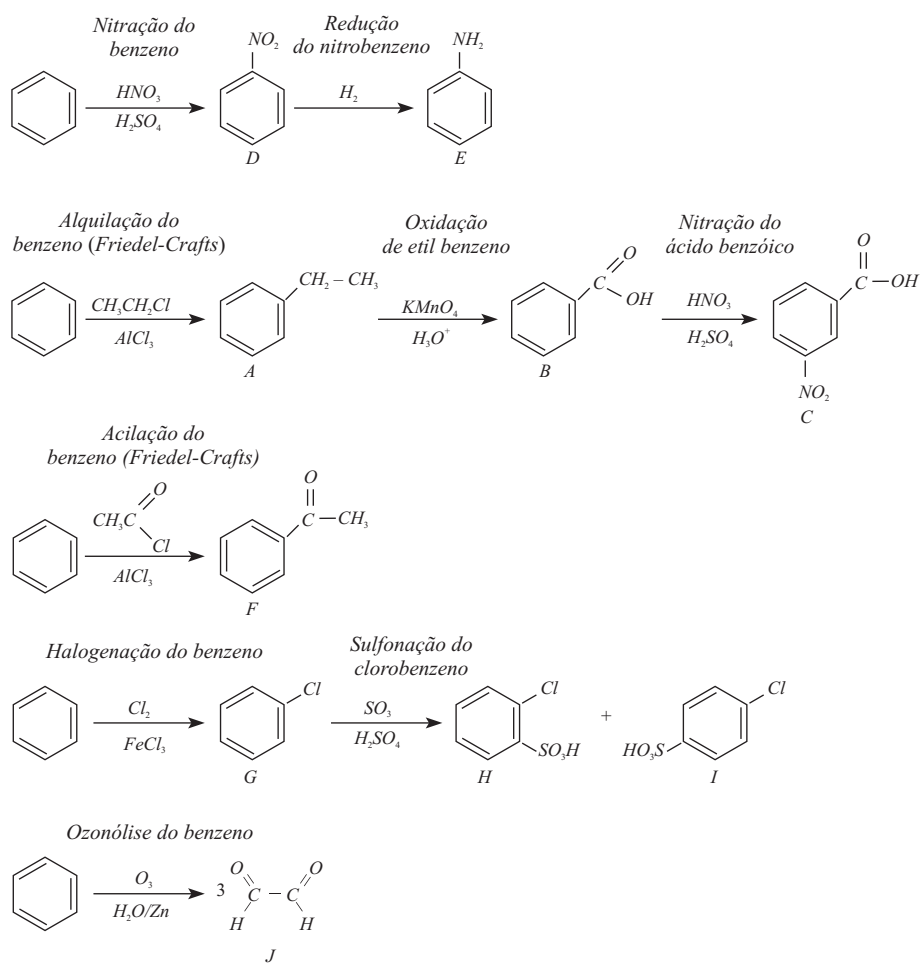
$$\therefore m = 0,426 \text{ g}$$

Questão 10

Determine as estruturas das substâncias identificadas pelas letras de A a J no esquema abaixo:



Resolução:



Dados

Massas atômicas (u.m.a)

<i>O</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>Cd</i>	<i>Ni</i>	<i>Br</i>
16	12	1	112	59	80

Dados termodinâmicos:

	<i>Fe(s)</i>	<i>Fe₃C(s)</i>	<i>CH₄(g)</i>	<i>H₂(g)</i>
ΔH_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	0	25,10	-74,80	0
ΔS^0 (J·mol ⁻¹)	27,30	104,6	186,2	130,6

Potencial de eletrodo: $Cd(OH)_2(s) | Cd(s)$, $E = -0,81V$

Energia Livre de Gibbs: $AG = -nFE$ $1F = 96500 C \cdot mol^{-1}$

$R = 0,082 atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = 8,314 J \cdot mol^{-1} K^{-1}$; $\log 2 = 0,30$; $\ln 2 = 0,69$; $\ln 3 = 1,10$

Professores

Adair Oliveira
Alex Diniz
Dalton Franco
João Neto
Marcos Amaral
Tasso Azeredo
Thé Bertrand

Colaboradores

Aline Alkmin
Anderson (IME)
Henrique
Orlando (IME)
Paula Esperidião
Pedro Gonçalves

Digitação e Diagramação

Nayara
Márcia Samper
Val Pinheiro

Desenhista

Vinicius Ribeiro

Projeto Gráfico

Vinicius Ribeiro

Assistente Editorial

Alicio Roberto

Supervisão Editorial

Adair Oliveira
Bruno Werneck
Dalton Franco
José Diogo

Copyright©Olimpo2008

A **Resolução Comentada** das provas do IME poderá ser obtida diretamente no

OLIMPO Pré-Vestibular, ou pelo telefone **(62) 3251 – 9009**

As escolhas que você fez nessa prova, assim como outras escolhas na vida, dependem de conhecimentos, competências, conhecimentos e habilidades específicos. Esteja preparado.

