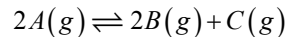


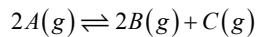
▶ Questão 01

Considere a equação de dissociação do composto A , que ocorre a uma determinada temperatura:



Desenvolva a expressão para o cálculo da pressão total dos gases, que se comportam idealmente, em função do grau de dissociação (α) nas condições de equilíbrio.

Resolução:



$$\text{Início} \quad 2n \quad - \quad -$$

$$\text{RIF} \quad -2n\alpha \quad +2n\alpha \quad +n\alpha$$

$$\text{EQ:} \quad 2n-2n\alpha \quad 2n\alpha \quad n\alpha$$

$$n_T = n_A + n_B + n_C$$

$$n_T = 2n - 2n\alpha + 2n\alpha + n\alpha$$

$$n_T = 2n + n\alpha$$

$$n_T = n(2 + \alpha)$$

$$K_p = K_x \cdot Pt^{\Delta n}$$

$$K_x = \frac{x_B^2 \cdot x_C}{x_A^2}$$

$$X_B = \frac{n_B}{n_T}$$

$$X_B = \frac{2n\alpha}{n(2 + \alpha)}$$

$$X_B = \frac{2\alpha}{(2 + \alpha)}$$

$$X_C = \frac{n_C}{n_T}$$

$$X_C = \frac{n\alpha}{n(2 + \alpha)}$$

$$X_C = \frac{\alpha}{(2 + \alpha)}$$

$$X_A = \frac{n_A}{n_T}$$

$$X_A = \frac{2n(1 - \alpha)}{n(2 + \alpha)}$$

$$X_A = \frac{2(1 - \alpha)}{(2 + \alpha)}$$

$$K_x = \frac{X_B^2 \cdot X_C}{X_A^2} \quad \Delta n = np - nR \Rightarrow \Delta n = 3 - 2 = 1$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{2\alpha}{(2 + \alpha)}\right)^2 \cdot \left[\frac{\alpha}{(2 + \alpha)}\right]}{\left[\frac{2(1 - \alpha)}{(2 + \alpha)}\right]^2} \cdot Pt$$

$$K_p = \frac{4\alpha^2}{(2 + \alpha)^2} \cdot \frac{\alpha}{(2 + \alpha)} \cdot Pt$$

$$K_p = \frac{\cancel{A}\alpha^2 \cdot \alpha}{(2 + \alpha)^2 \cdot (2 + \alpha)} \cdot \frac{(2 + \alpha)^2}{\cancel{A}(1 - \alpha)^2} \cdot Pt$$

$$K_p = \frac{\alpha^3 \cdot Pt}{(2 + \alpha) \cdot (1 - \alpha)^2}$$

$$Pt = \frac{K_p \cdot (2 + \alpha) \cdot (1 - \alpha)^2}{\alpha^3}$$

Questão 02

Uma pequena célula eletroquímica blindada, formada por eletrodos de alumínio e de níquel, deve operar à temperatura constante de 298 K . Para tanto, recebe uma camisa de refrigeração, isolada do meio externo, contendo 100 g de água. Supondo que a célula transfere ao exterior, de maneira reversível, uma carga de 1 Faraday, calcule a elevação da temperatura que ocorrerá na água dentro da camisa de refrigeração. Ademais, sabe-se que essa célula apresenta uma variação de potencial na razão de $1,5 \times 10^{-4}\text{ V/K}$. Considere que o calor específico da água de refrigeração é de $4,20\text{ J/g}\cdot\text{K}$.

Resolução:

Para 1 mol de elétrons temos 96500 C de carga transportada.

Desta forma, a energia envolvida é dada por:

$$E = \Delta U \cdot q = (1,5 \cdot 10^{-4} \cdot 298)(96500)$$

$$E = 4313,55\text{ J}$$

Desta forma podemos calcular a variação de temperatura sofrida pela água:

$$E = Q = m \cdot C \cdot \Delta\theta$$

$$4313,55 = 100 \cdot 4,2 \cdot \Delta\theta$$

$$\Delta\theta = 10,27\text{ K}$$

Questão 03

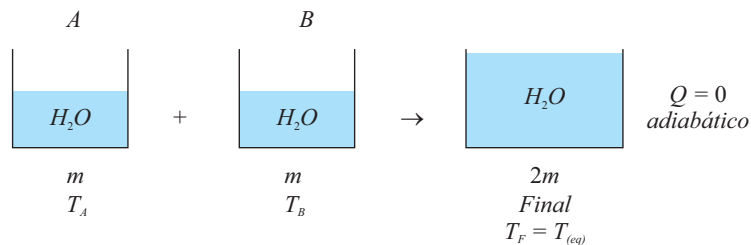
Mistura-se a água contida em dois recipientes, designados por A e B , de forma adiabática. Cada um contém a mesma massa m de água no estado líquido. Inicialmente, as temperaturas são T no recipiente A e $T + \Delta T$ no recipiente B . Após a mistura, a água atinge a temperatura final de equilíbrio térmico.

Mostre que a variação de entropia do processo de mistura é positiva.

Dado:

$\Delta S = m c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$ onde T_2 e T_1 são duas temperaturas em dois estados diferentes do processo e c_p é o calor específico da água, considerado constante.

Resolução:



T_A = Temperatura da água em A .

T_B = Temperatura da água em B .

$T(eq)$ = Temperatura de equilíbrio.

$$\text{Em } A \therefore \Delta s(A) = m_A \cdot c \cdot \ln \frac{T(eq)}{T_A}$$

$$\text{Em } B \therefore \Delta s(B) = m_B \cdot c \cdot \ln \frac{T(eq)}{T_B}$$

$$\Delta s(sist) = \Delta s(A) + \Delta s(B)$$

$$\Delta s(sist) = m_A c \ln \left(\frac{T(eq)}{T_A} \right) + m_B \cdot c \ln \left(\frac{T(eq)}{T_B} \right)$$

$$\Delta s(sist) = m c \ln \left(\frac{T_{eq}^2}{T_A \cdot T_B} \right)$$

$$\Delta s(sist) = 2m c \ln \left(\frac{T_{eq}}{\sqrt{T_A \cdot T_B}} \right)$$

$$\text{Como } T(eq) = \frac{T_A + T_B}{2}$$

$$\Delta s(\text{sist}) = 2mc \ln \underbrace{\left(\frac{T_A + T_B}{\sqrt{T_A \cdot T_B}} \right)}_{\text{N}^\circ \text{ positivo}} > 0$$

Como $\Delta s(\text{vizinhança}) = 0$

$$\Delta s(\text{universo}) = \Delta s(\text{universo}) > 0$$

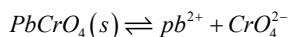
▶ Questão 04

Adiciona-se lentamente K_2CrO_4 a uma solução que contém $[Ag^+] = 8 \times 10^{-4}$ molar e $[Pb^{2+}] = 4,5 \times 10^{-3}$ molar. Desprezando-se a variação de volume, qual será a concentração do sal que começou a precipitar primeiro, no exato momento em que o segundo sal começa a precipitar?

Dados: $K_{PS}(Ag_2CrO_4) = 1,6 \times 10^{-12}$ e $K_{PS}(PbCrO_4) = 1,8 \times 10^{-14}$.

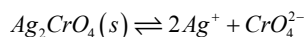
Resolução:

Equilíbrio de Precipitação do $PbCrO_4$



$$[CrO_4^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[Pb^{2+}]} = \frac{1,8 \times 10^{-14}}{4,5 \times 10^{-3}} = 4 \times 10^{-12}$$

Equilíbrio de precipitação do Ag_2CrO_4



$$[CrO_4^{2-}] = \frac{k_{ps}}{[Ag^+]^2} = \frac{1,6 \times 10^{-12}}{[8 \times 10^{-4}]^2} = 2,5 \times 10^{-6}$$

Logo: $[CrO_4^{2-}]_{PbCrO_4} < [CrO_4^{2-}]_{Ag_2CrO_4}$

Portanto, o $PbCrO_4$ precipita primeiro.

A concentração de Pb^{2+} em solução quando Ag_2CrO_4 começa a precipitar, será dada por:

$$k_{ps} = [Pb^{2+}] \cdot [CrO_4^{2-}]_{(Ag_2CrO_4)}$$

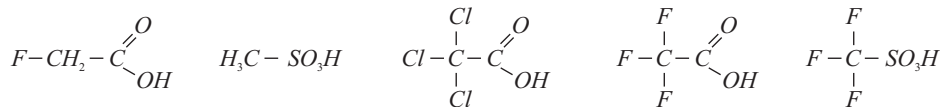
$$1,8 \times 10^{-14} = [Pb^{2+}] \cdot [2,5 \times 10^{-6}]$$

$$[Pb^{2+}] = \frac{1,8 \times 10^{-14}}{[2,5 \times 10^{-6}]} = 7,2 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

▶ Questão 05

Coloque os seguintes ácidos em ordem decrescente de acidez: ácido fluoroacético, ácido metanossulfônico, ácido tricloroacético, ácido trifluoroacético e ácido trifluorometanossulfônico.

Resolução:



Os ácidos sulfônicos são ácidos fortes em relação aos ácidos carboxílicos. Entre os ácidos sulfônicos, o trifluorometanossulfônico, por apresentar grupos eletroatraentes (flúor), apresenta maior acidez do que o ácido metanossulfônico. Entre os ácidos carboxílicos, os trissubstituídos são mais ácidos do que o monossubstituído e, devido ao fator eletronegatividade no trifluoroacético, representa o ácido de maior acidez.

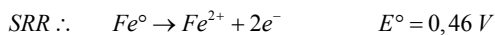
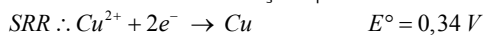
Questão 06

Sabe-se que o íon cobre (II) tem tendência a reagir quase que totalmente com a amônia, em meio aquoso, formando o íon $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. A constante de equilíbrio dessa reação, denominada **constante de formação** (K_f), permite avaliar a estabilidade desse íon na solução.

Considere uma célula voltaica, a 25 °C, em que uma semicélula é constituída por uma haste de cobre mergulhada em 50,0 mL de solução aquosa 0,20 mol/L de $CuSO_4$ e a outra por uma haste de ferro mergulhada em 50,0 mL de solução aquosa 0,25 mol/L de $FeSO_4$. Adicionando-se 50,0 mL de solução aquosa 2,80 mol/L de NH_3 ao compartimento que contém $CuSO_4$, obtém-se uma **fem** de 0,387 V na célula. Determine a constante de formação do $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Resolução:

Cálculo da **fem** nas condições padrão:



Cálculo da **fem** com as condições fornecidas.

Aplicando Nernst, tem-se:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{\eta} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

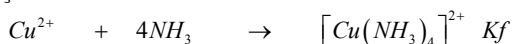
$$\Delta E = 0,80 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[0,25]}{0,2} = 0,80 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[2,5]}{[2,0]} = 0,797 V$$

Após adição de NH_3 e complexação do Cu^{2+}

$$\eta(NH_3)_{\text{Adicionado}} = 140 \text{ mmol}$$

$$\eta Cu^{2+}(i) = 10 \text{ mmol}$$

Da reação



$$i) \quad 10 \text{ mmol} \quad 140 \text{ mmol}$$

$$R)F) - X \text{ mol} \quad 4X \text{ mol} \quad X \text{ mol}$$

$$eq) \quad \underbrace{10 - X \text{ mol}}_{Cu^{2+} \text{ presente na solução final}} \quad 140 - 4X \text{ mol} \quad X \text{ mol}$$

Cu^{2+} presente na solução final.

Cálculo do Cu^{2+} final

$$\Delta E' = \Delta E - \frac{0,059}{\eta} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Cu^{2+}]_{\text{final}}}$$

$$0,387 = 0,797 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[0,25]}{[Cu^{2+}]_{\text{final}}} \therefore [Cu^{2+}]_{\text{final}} \cong 3,16 \times 10^{-15} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Verifica-se que praticamente todo Cu^{2+} foi complexado, logo, tem-se:

$$[Cu^{2+}] = 3,16 \times 10^{-15}$$

$$[NH_3] = \frac{140 - 4x}{V} \cong \frac{100}{100} = \frac{1 \text{ mol}}{\text{L}}$$

$$[Cu(NH_3)_4^{2+}] = \frac{10}{100} = 0,1 \text{ mol/L}$$

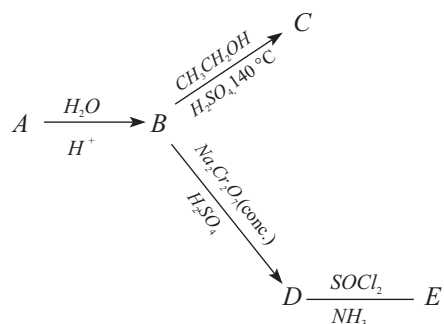
$$K_f = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}] \cdot [NH_3]^4} = \frac{[0,1]}{[3,16 \times 10^{-15}][1]^4}$$

$$K_f = \frac{0,1}{3,16 \times 10^{-15}} = 0,0316 \times 10^{16} = 3,16 \times 10^{13}$$

se a condição inicial da pilha for desconsiderada, o $K_f = 4 \times 10^{13}$.

▶ **Questão 07**

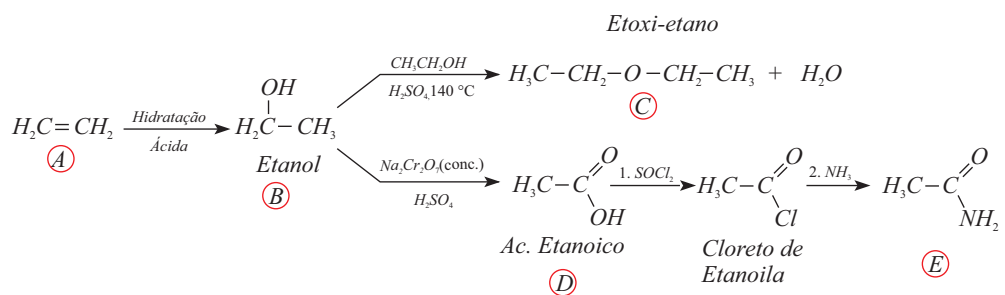
Sabendo que a molécula *A* é um hidrocarboneto com massa molar 28 g/mol, determine as estruturas dos compostos *A* a *E* no esquema de reações abaixo:



Resolução:

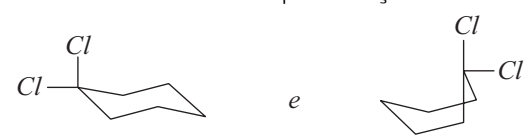
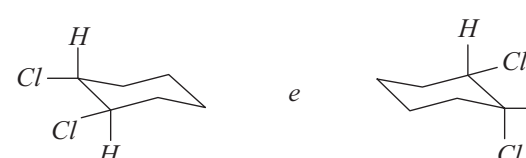
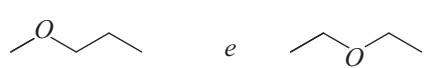

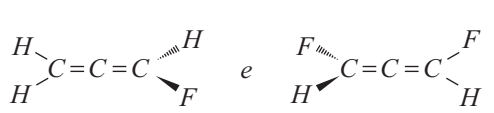
Consideração 1
 $C_nH_{2n} + 2 \Rightarrow 14n + 2 = 28$
 $14n = 26$
 $n = 26/14$
 n não é inteiro

Consideração 2
 $C_nH_2 \Rightarrow 14n = 28$
 $n = 2$ (Válido)
 C_2H_2
 $H_2C = CH_2$
 Etano



▶ **Questão 08**

Estabeleça a relação entre as estruturas de cada par abaixo, identificando-as como enantiômeros, diastereoisômeros, isômeros constitucionais ou representações diferentes de um mesmo composto.

- a)  e
- b)  e
- c)  e
- d)  e
- e)  e

Resolução:

- a) As estruturas representam diferentes conformações para o composto 1,1 Diciclohexano (mesmo composto). Conformação cadeia e conformação meia-cadeia.
- b) Diastereoisômeros (Isômeros Geométricos). $\left\{ \begin{array}{l} 1^\circ \text{ composto apresenta os substituintes} \\ \text{Equatorial-Equatorial e Equatorial-Axial} \end{array} \right.$
- c) Isômeros constitucionais (metameria).
- d) Representação diferente para o mesmo composto.



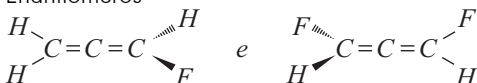
Dieno s-cis



Dieno s-trans

A ligação C-C apresenta livre rotação portanto S-Cis e S-Trans representa o mesmo composto.

- e) Enantiômeros

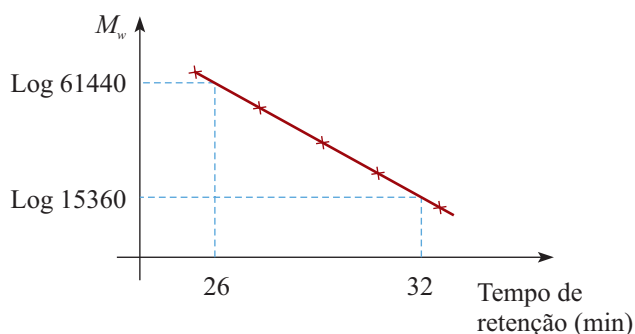


Imagens especulares não sobreponíveis

Questão 09

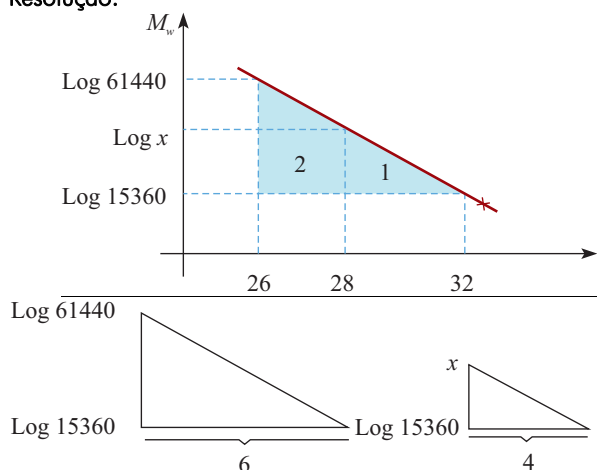
A massa molar de um polímero pode ser determinada por meio do tempo de retenção em coluna cromatográfica (cromatografia líquida), tendo por base uma curva de calibração, massa molar versus tempo de retenção, obtida por padrões de massa molar conhecida.

Considere a curva de calibração linear obtida com padrões de poli(metacrilato de metila) de massa molar (M_w) variável entre 15360 g/mol e 61440 g/mol, a seguir.



Considere agora um polímero obtido por meio da reação estequiométrica de esterificação entre o ácido tereftálico e o etileno glicol. Se esse polímero apresenta um tempo de retenção de 28 minutos, determine a massa de água, em quilogramas, que deve ser retirada do meio reacional, de forma que o equilíbrio da reação de esterificação seja deslocado completamente para o lado dos produtos.

Resolução:



$$\frac{\log 61400 - \log 15360}{6} = \frac{\log X - \log 15360}{4}$$

$$\log \frac{61400}{15360} = \frac{6}{4} \cdot \left(\log \frac{X}{15360} \right)$$

$$\log 4 = \frac{3}{2} \cdot \log \left(\frac{X}{15360} \right)$$

$$2 \times 0,3 = \frac{3}{2} \log \left(\frac{X}{15360} \right)$$

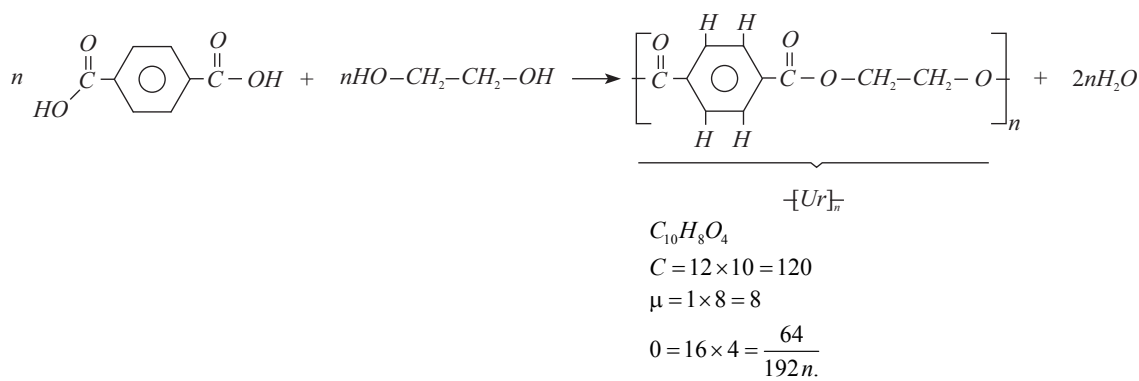
$$0,4 = \log \left(\frac{X}{15360} \right)$$

$$\frac{X}{15360} = 10^{0,4}$$

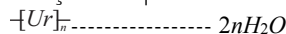
$$X = 15360 \times 2,5$$

$$X = 38400 \text{ g}$$

$$\boxed{X = 38,4 \text{ Kg}}$$



Relação Estequiométrica

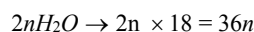


$$192n \dots\dots\dots 36n$$

$$38,4 \text{ kg} \dots\dots\dots m$$

$$m = \frac{38,4 \times 36}{192}$$

$$\boxed{m = 7,2 \text{ kg H}_2\text{O}}$$

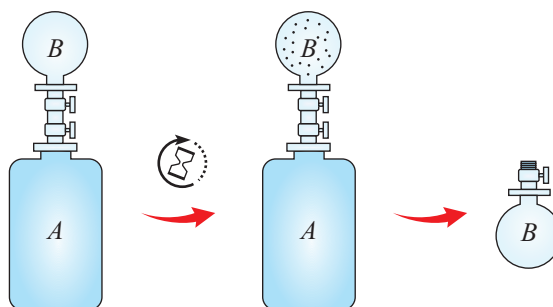


▶ Questão 10

Um recipiente A, dotado de uma válvula na parte superior, está totalmente preenchido por uma solução de n mols de CO_2 em 1800 g de água. O recipiente A foi, então, conectado ao recipiente B previamente evacuado, fechado por válvula e com volume de 1,64 L. Em um dado momento, as válvulas foram abertas deixando o sistema nesta condição durante tempo suficiente para atingir o equilíbrio. Após o equilíbrio, as válvulas foram fechadas e os recipientes foram desconectados. Sabendo-se que:

- todo o processo ocorreu à temperatura constante de 300 K;
- a constante de Henry para a solubilidade do CO_2 na água, K_H , expressa em fração molar vale $1/30 \text{ atm}^{-1}$;
- a variação de volume da fase líquida pode ser desprezada;
- o gás tem comportamento ideal.

Calcule o número de mols de CO_2 que migraram para o recipiente B em função de n .



Resolução:



- Inicialmente tem em A uma solução com:
 - n mols CO_2 ; e
 - $n H_2O = \frac{1800}{18} = 100$ mols de H_2O
- Na situação final temos uma fração n_x de mols de CO_2 que deixaram a água e vão para o recipiente B . Dessa forma:
Em B : $PV = n_x \cdot R \cdot T$
 $P \cdot 1,64 = n_x \cdot 0,082 \cdot 300$
 $P = 15n_x$

Ficam remanescentes portanto $(n - n_x)$ mols de CO_2 no meio aquoso. Utilizando a Lei de Henry:

$$C = K_H \cdot P_{CO_2}$$

$$\frac{(n - n_x)}{(n - n_x) + n_{H_2O}} = K_H \cdot P_{CO_2}$$

$$\frac{(n - n_x)}{(n - n_x) + 100} = \frac{1}{30} \cdot 15n_x$$

$$2(n - n_x) = n_x [(n - n_x) + 100]$$

$$2n - 2n_x = n_x n - n_x^2 + 100n_x$$

$$n_x^2 - (102 + n)n_x + 2n = 0$$

$$n_x = \frac{(102 + n) \pm \sqrt{(102 + n)^2 - 4 \cdot 1 \cdot 2n}}{2}$$

Como $n_x > 0$

$$n_x = \frac{102 + n + \sqrt{(102 + n)^2 - 8n}}{2}$$

QUÍMICA

Anderson
Luis Cícero
Welson

Colaborador

Cirillo Sales

Digitação e Diagramação

Cristiane Ribeiro
Pollyanna Chagas

Revisor

Celso Faria

Desenhista

Rodrigo Ramos

Projeto Gráfico

Vinicius Ribeiro

Supervisão Editorial

Aline Alkmin

Copyright©Olimpo2018

*A Resolução Comentada das provas do IME
poderá ser obtida diretamente no site do **GRUPO OLIMPO**.*

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

www.grupoolimpo.com.br