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

Informações de Tabela Periódica

Elemento	*H*	*C*	*N*	*O*	*F*	*Al*	*P*	*S*	*Cl*	*K*	*Cu*
Massa atômica (u)	1	12	14	16	19	27	31	32	35,5	39	63,5
Número atômico	1	6	7	8	9	13	15	16	17	19	29

Constantes:

Constante de Faraday $= 96.500\ C \cdot \text{mol}^{-1}$

$K_w = 1{,}0 \cdot 10^{-14}$ a $25\ ^{\circ}C$

$R = 1{,}987\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} = 8{,}314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} = 0{,}082\ \text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$

Potencial-padrão de redução: $E^0_{red}\left(Ag^+ \mid Ag\right) = +0{,}80\,V$

Constante do produto de solubilidade $\left(K_{ps}\right)$ do cloreto de prata: $K_{ps} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$

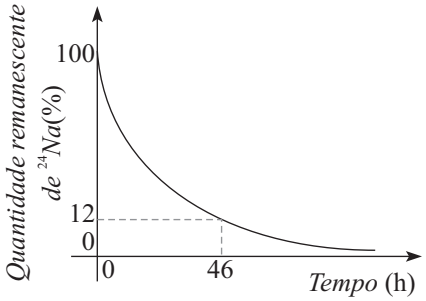
$In2 = 0{,}693$

$In3 = 1{,}099$

$In5 = 1{,}609$

Questão 01

Considere o decaimento radioativo do ^{24}Na como um processo cinético de 1ª ordem, conforme mostrado no gráfico abaixo.



Para este radioisótopo, determine:

A) a constante de decaimento, k ; e

B) o tempo de meia-vida, em horas.

Resolução:

a) $m = m_0 \cdot e^{-k \cdot t}$

$12 = 100 \cdot e^{-k \cdot 46}$

$\ln \dfrac{12}{100} = -46k$

$\ln 4 + \ln 3 - \ln 100 = -46k$

$2 \cdot (0{,}693) + 1{,}099 - 2(2{,}302) = -46\,k$

$k = 0{,}046\,\text{h}^{-1}$

b) $p = \dfrac{\ln 2}{k} \quad \therefore \quad p = \dfrac{0{,}693}{0{,}046}$

$p = 15\ \text{h}$

Questão 02

Considere $40\ \text{mL}$ de uma solução $0{,}015\ \text{mol/L}$ de Ag^+, em água, contida em um recipiente. Titula-se essa solução com $KCl\ 0{,}010\ \text{mol/L}$, a uma temperatura de $25\ ^\circ C$, até que seja atingido o ponto de equivalência. Um dispositivo é montado, de modo que um eletrodo de prata seja mergulhado nessa solução e o seu potencial medido em relação a um eletrodo-padrão de hidrogênio (EPH). Calcule:

a) o volume de KCl necessário para atingir o ponto de equivalência;

b) o potencial quando a concentração de Ag^+ na solução for equivalente a e^{-5} molar, onde "e" representa o número de Neper; e

c) o potencial no ponto de equivalência.

Resolução:

$40\ \text{mL}$ de $Ag^+ 0{,}015\ \text{mol/L}$ correspondem a $0{,}6\ \text{mmol}$ de Ag^+

Como a reação é 1:1

$Ag^+(\text{aq}) + Cl^-(\text{aq}) \rightarrow AgCl(\text{s})$

São necessários $0{,}6\ \text{mmol}$ de Cl^-, ou seja, $0{,}6\ \text{mmol}$ de $KCl(\text{aq})$

Como a solução de KCl é $0{,}01\ \text{mol/L}$, o volume necessário é:

$$\frac{0{,}6\ \text{mmol}}{0{,}01\ \text{mol/L}} = 60\ \text{mL} \quad \text{(a)}$$

Vamos estabelecer a equação de Nernst, usando logaritmos neperianos:

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{nF} \cdot \ln Q_c$$

Usando os dados da prova, $\dfrac{RT}{F} = 2{,}57 \cdot 10^{-2}$

Assim, $E = E^0 - \dfrac{2{,}57 \cdot 10^{-2}}{n} \cdot \ln Q_c$

Como $Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag^0 \quad E^0 = 0{,}80\ V$

Temos $n = 1$ e $E^0 = 0{,}80\ V$

$$Q_c = \frac{1}{\left[Ag^+\right]}$$

O item (b) estabelece $\left[Ag^+\right] = e^{-5}$. Logo, $Q_c = e^5$.

Assim: $E = 0{,}80 - 2{,}57 \cdot 10^{-2} \cdot \ln e^5 = 0{,}80 - 2{,}57 \cdot 10^{-2} \cdot 5 = 0{,}67\ V$

No item (c) temos uma solução saturada em $AgCl$, resultante da precipitação de $AgCl$. Como $k_{ps}(AgCl) = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$,

$\left[Ag^+\right] = \sqrt{1{,}8} \cdot 10^{-5}$. Logo, $Q_c = \dfrac{10^5}{\sqrt{1{,}8}}$.

Assim,

$$E = 0{,}80 - 2{,}57 \cdot 10^{-2} \cdot \ln \frac{10^5}{\sqrt{1{,}8}} = 0{,}80 - 2{,}57 \cdot 10^{-2} \cdot 11{,}22 = 0{,}51\ V$$

Questão 03

Escreva as fórmulas das substâncias estáveis, nas CNTP, formadas apenas pelos elementos ${}_{11}A^{23}$, ${}_{17}D^{34}$ e ${}_{10}E^{20}$ especificando os tipos de ligações químicas envolvidas.

Resolução:

Considerando as condições propostas e as características eletromagnéticas de cada tipo de ligação, tem-se os seguintes compostos formados:

$AD(\text{s}) \rightarrow$ composto iônico

$D_2(\text{g}) \rightarrow$ substância molecular

$A_n(\text{s}) \rightarrow$ substância metálica

$E(g) \rightarrow$ gás monoatômico, sem ligação química.

Deve-se salientar que o isótopo D^{34} é radioativo e, portanto, as substâncias das quais ele faz parte podem ter um período de vida curto.

Obs.: E por ser gás nobre é estável na forma monoatômica.

Questão 04

Um gás possui uma faixa de efusão que corresponde a $25,0\%$ da taxa do gás hidrogênio. Uma massa m_x desse gás, que ocupa um volume de $1,00\ L$ a $1,00\ \text{atm}$ e a $39,5\ °C$, é a mesma de sulfanilamida, um soluto não volátil, dissolvida em $100\ \text{g}$ de acetona. Se a pressão de vapor da acetona pura a $39,5\ °C$ é $400\ \text{mmHg}$, calcule:

A) a massa m_x; e

B) a pressão de vapor da solução de sulfanilamida $(C_6H_8O_2N_2S)$ em acetona à mesma temperatura.

Resolução:

a) $$\frac{v(H_2)}{v(gás)} = 4 = \sqrt{\frac{MM(gás)}{MM(H_2)}} \Rightarrow MM(gás) = 2 \cdot 16 = 32\,\text{g/mol}$$

$$p \cdot V = \frac{m}{MM} \cdot R \cdot T$$

$$m = \frac{p \cdot V \cdot MM}{R \cdot T} = \frac{1 \cdot 1 \cdot 32}{0,0082 \cdot 312,5} = 1,25\,\text{g}$$

b) A solução tem a proporção de $12,5\,\text{g}$ de sulfanilamida em $1000\,\text{g}$ de acetona.

$$\frac{12,5\,\text{g}}{172\,\text{g/mol}} = 7,27 \cdot 10^{-2}\ \text{mol}$$ de sulfanilamida

$$\frac{1000\,\text{g}}{58\,\text{g/mol}} = 17,24\ \text{mol}$$ de acetona

A fração molar de sulfanilamida é:

$$\frac{7,27 \cdot 10^{-2}}{7,27 \cdot 10^{-2} + 17,24} = 4,20 \cdot 10^{-3}$$

Assim,

$$\Delta p = 4,20 \cdot 10^{-3} \cdot 400\,\text{mmHg} = 1,68\ \text{mmHg}$$

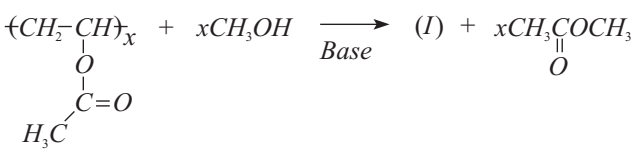
Logo, a pressão de vapor da solução é $398,32\ \text{mmHg}$

Questão 05

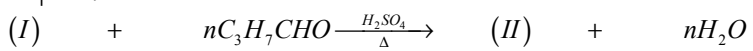
O poli(vinil-butiral) ou PVB é produzido a partir do poli(acetato de vinila) ou PVA em duas etapas. Na primeira, ocorre a alcóolise básica do PVA com metanol, gerando um precipitado de poli(álcool vinílico) ou PVAl. Na segunda, o PVAl dissolvido em água quente reage com butanal na presença de ácido sulfúrico, dando origem a um precipitado de PVB, cujo mero (estrutura que se repete) não possui hidroxila livre.

a) Escreva as fórmulas estruturais dos polímeros I e II da rota sintética abaixo.

Etapa 1:



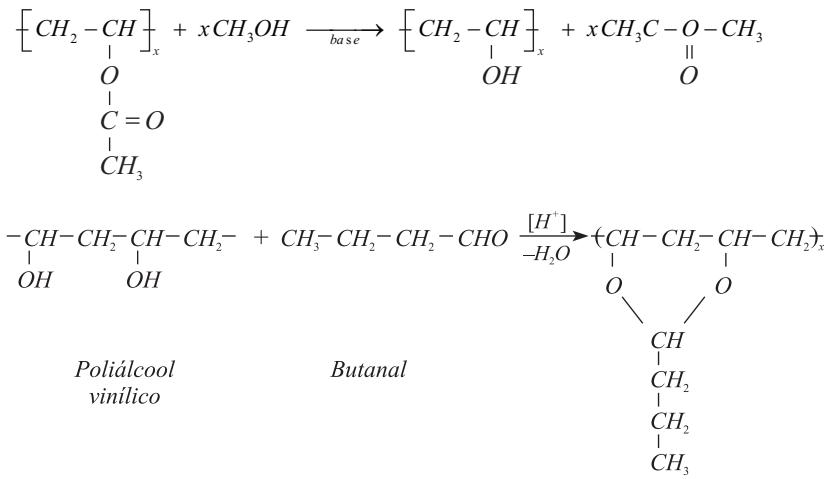
Etapa 2:



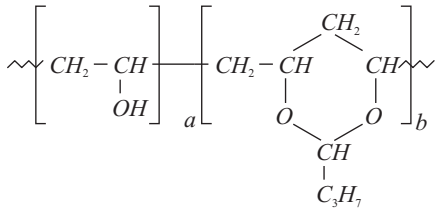
b) Num processo de bancada, similar ao descrito anteriormente, utilizam-se $174\,\text{g}$ de um PVAl que apresenta razão $\frac{\text{massa de PVA1}}{\text{número de mols de hidroxila reativa}} = 58\,\frac{\text{g}}{\text{mol}}$. Sabendo-se que 24% das hidroxilas reativas deste PVAl permanecerão inertes, gerando-se assim, em (II), um copolímero de PVAl e PVB, determine a fração mássica de PVB no copolímero formado.

Resolução:

a)



b)



N° (OH) inerte: $0,24 \times 100 = 24,0$ mol

$24,0$ mol PVAI

Massa $= 24 \text{ mol} \times 44 \text{ g/ mol} = 1056 \text{ g}$

N° (OH) que reage $= 100 \times 0,72 = 72,0$ mol

Para cada

$2 \text{ mol } OH^- \text{ ---------- } 1 \text{ mol PVB}$

$2,28 \text{ mol } OH^- \text{ ---------- } x$

$x = 1.14 \text{ mol PVB}$

massa PVB = 1,14 mol · 142 g/mol = 161,88 g

$$\%PVB = \frac{\text{massa}_{(PVB)}}{\text{massa total}}$$

$$PVB = \left(\frac{161,88}{(161,88 + 31,68)}\right) \cdot 100\%$$

$PVB = 83,63\%$

Estrutura do copolímero

Questão 06

Um tubo vertical graduado, dotado de um êmbolo de peso não desprezível e sem atrito e de um dispositivo elétrico para produzir centelhamento, contém uma mistura gasosa composta de amônia (NH_3) e fosfina (PH_3) em equilíbrio térmico. Introduz-se, então, um volume de oxigênio gasoso que contém apenas a massa necessária para a oxidação estequiométrica dos reagentes presentes. Após a estabilização à temperatura original, o deslocamento do êmbolo indica um aumento de volume de 150 cm^3. Provoca-se o centelhamento elétrico e, após o término da reação de combustão e o retorno à temperatura inicial, identifica-se um volume parcial de $20,0 \text{ cm}^3$ de nitrogênio gasoso. Considerando que os únicos produtos reacionais nitrogenado e fosforado são, respectivamente, nitrogênio gasoso e pentóxido de difósforo, determine o volume da mistura original, antes da introdução do O_2.

Resolução:

Sejam a o volume de NH_3 e b o volume de PH_3 na mistura inicial.

Determine o volume de O_2 necessário à oxidação estequiométrica:

$$2NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow N_2 + 3H_2O$$

$$2V \text{ ——— } \frac{3V}{2}$$

a —— x

$x = \frac{3a}{4}$

$2NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow N_2 + 3H_2O$

$2V$ —— $\frac{3V}{2}$

$2PH_3 + 4O_2 \rightarrow P_3O_5 + 3H_2O$

$2V$ —— $4V$

b —— y

$y = 2b$

Logo, o volume de O_2 colocado $(150\,cm^3)$ corresponde a $\frac{3a}{4} + 2b$.

Como o volume parcial de N_2 é $20\,cm^3$:

$2V$ —— V

a —— $\frac{a}{2}$

$\frac{a}{2} = 20$

$a = 40\,cm^3$

$\frac{3 \times 40}{4} + 2b = 150$

$30 + 2b = 150$

$b = 60\,cm^3$

Volume de mistura inicial: $100\,cm^3$

Questão 07

A reação de $124\,g$ de fósforo branco com uma solução de ácido nítrico gera óxido nítrico e $98\,g$ de ácido fosfórico. Sabendo que o rendimento da reação é 100%, determine o grau de pureza do fósforo.

Resolução:

Semi reações.

Oxidação: $16H_2O + P_4 \rightarrow 4H_3PO_4 + 2OH^+ + 20e^-$

Redução: $3e^- + 3H^+ + HNO_3 \rightarrow NO + 2H_2O$

Igualando os elétrons, tem-se:

$$\begin{cases} 48H_2O + 3P_4 \rightarrow 12H_3PO_4 + 60H^+ + 60e^- \\ 60e^- + 60H^+ + 20HNO_3 \rightarrow 20NO + 40H_2O \end{cases}$$

Global: $20HNO_3 + 8H_2O + 3P_4 \rightarrow 12H_3PO_4 + 20NO$

Portanto:

$3 \times 124\,g$ de P_4 —————— $12 \times 98\,g$ de H_3PO_4

m —————— $98\,g$

$m = 31\,g$ de P_4

Logo:

$124\,g$ da amostra —— 100%

$31\,g$ do P_4 —— x

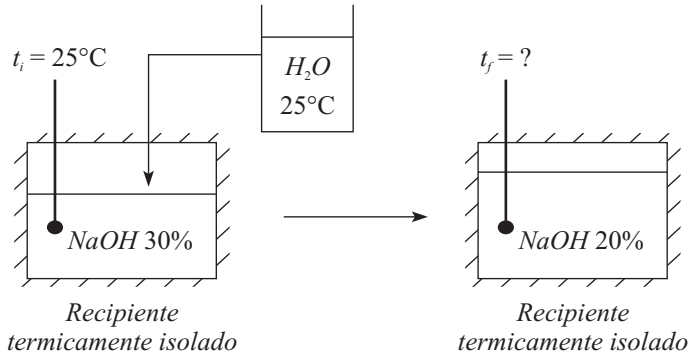
$x = 25\%$ de pureza

Questão 08

Considere um recipiente adiabático conforme a ilustração abaixo, no qual $1000\,g$ de uma solução aquosa de $NaOH$, a 30% em massa, e a uma temperatura inicial $t_i = 25\,°C$, são diluídos a 20% em massa, com água à mesma temperatura. Calcule a temperatura t_f da solução após a diluição.

Dados:

- Para o sistema $NaOH$ – água a $25\ ^{o}C$:
  a 30%: $H = 104\ J/g$ de solução; $c_P = 3{,}54\ J.g^{-1}.^{o}C^{-1}$
  a 20%: $H = 76\ J/g$ de solução; $c_P = 3{,}63\ J.g^{-1}.^{o}C^{-1}$
- Calor específico da água líquida: $c_P = 4{,}18\ J.g^{-1}.^{o}C^{-1}$
- Estado de referência para entalpia: água líquida a $0\ ^{o}C$



Resolução:

Calculo da massa de água que é necessário acrescentar:

$1000\,g$ a $30\%: 300\,g\ NaOH + 700\,g\ H_2O$

$300\,g$ de soluto requerem $1200\,g$ da água para que a solução seja 20%: $300\,g$ de $NaOH$ em $1500\,g$ de solução

Logo, é necessário acrescentar $500\,g$ de H_2O.

$1000\,g$ a $30\% \Rightarrow 104\,J/g \times 1000\,g = 104.000\,J$

$1500\,g$ a $20\% \Rightarrow 76\ J/g \times 1500\,g = 114.000\,J$

Assim, $\Delta Q = 10.000\,J$

$Q = m \times c \times \Delta\theta \Rightarrow 10.000 = 1500 \times 3{,}63 \times \Delta\theta$

$\Delta\theta = 1{,}84\,°C$

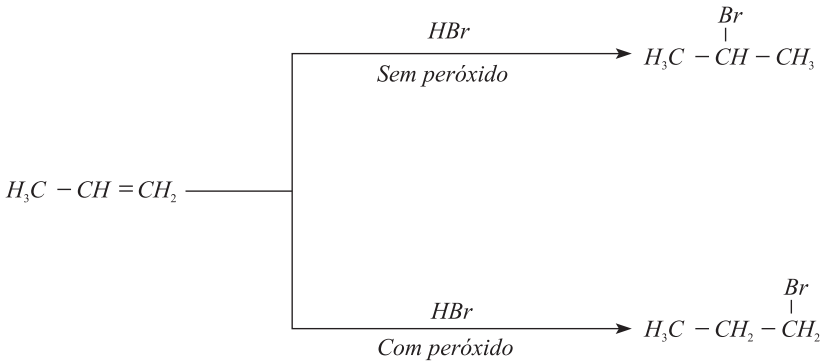
Temperatura final: $26{,}84\,°C$

Obs: A dissolução do $NaOH$ é exotérmica, logo haverá aumento de temperatura.

Questão 09

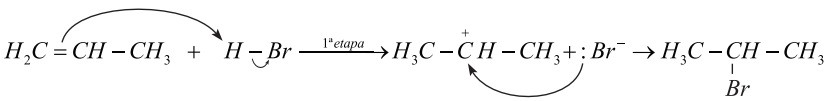
A adição de brometo de hidrogênio a propeno, na ausência de peróxidos, gera como produto principal o 2-bromopropano (adição Markovnikov). Entretanto, a mesma adição, na presença de peróxidos, leva principalmente à formação do 1-bromopropano (adição anti-Markovnikov). Proponha um mecanismo adequado para cada uma destas reações e explique a diferença observada com base nesses mecanismos.

Resolução:



Anexo:

Mecanismo de Markovnikov:



Mecanismo de anti-Markovnikov:

1ª Etapa: $R-O-O-R \longrightarrow 2R-O$

2ª Etapa: $R-O\bullet + H-Br \longrightarrow R-OH + \bullet Br$

3ª Etapa: $Br\bullet + H_2C=CH-CH_3 \longrightarrow H_2C(Br)-\dot{C}H-CH_3$

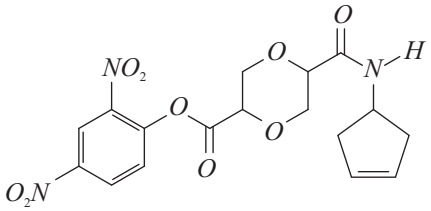
4ª Etapa: $H_2C(Br)-\dot{C}H-CH_3 + H-Br \longrightarrow H_2C(Br)-CH_2-CH_3 + \bullet Br$

○ $\bullet Br$ retorna à etapa 3 produzindo uma reação em cadeia.

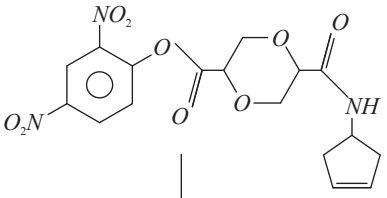
Nas duas reações os produtos formados são aqueles relacionados a formação do intermediário de maior estabilidade que corresponde ao carbocátion secundário (mecanismo iônico) e ao radical secundário (mecanismo radicalar).

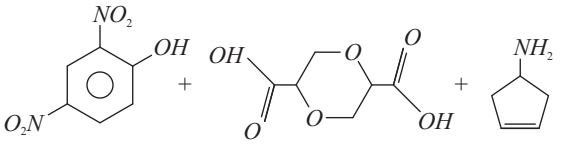
Questão 10

Dentre os produtos da reação de hidrólise total do composto abaixo, um reage com bromo em tetracloreto de carbono a $-5\,°C$ para gerar, como produto, uma mistura de dois isômeros; outro reage com ácido nítrico em presença de ácido sulfúrico, produzindo ácido pícrico. Com base nessas informações, determine as estruturas dos produtos de todas as reações mencionadas.

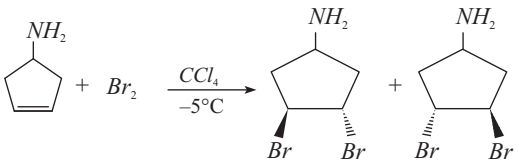


Resolução:

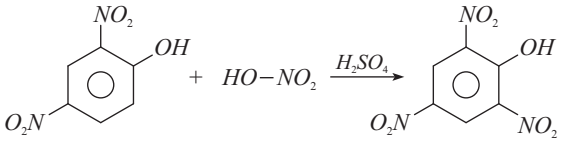




Reação com Br_2/CCl_4.



Nitração em meio Sulfúrico.



Professores

Adair
Daniel
Dalton Franco
Everton
Gildão
Nelson
Thé
Tostes
Welson

Colaboradores
Aline Alkmin
Carolina Chaveiro
José Diogo
Lilian Resende
Rubem Fraga

Digitação e Diagramação
Daniel Alves
João Paulo de Faria
Valdivina Pinheiro

Desenhistas
Leandro Bessa
Rodrigo Ramos
Vinicius Ribeiro

Projeto Gráfico
Vinicius Ribeiro

Assistente Editorial
Valdivina Pinheiro

Supervisão Editorial
José Diogo
Rodrigo Bernadelli
Marcelo Moraes

Copyright©Olimpo2012

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

OLIMPO** Pré-Vestibular, ou pelo telefone **(62) 3088-7777

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

www.grupoolimpo.com.br

opirus
EDITORA

olimpo