

**ELITE**  
**PRÉ-VESTIBULAR**  
**c a m p i n a s**

*Resolve*

**IME 2009**  
**QUÍMICA**

[www.elitecampinas.com.br](http://www.elitecampinas.com.br)

**QUÍMICA**

**QUESTÃO 01**

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

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

**Resolução**

A configuração correta é a apresentada na **opção B**. A transferência de um elétron do subnível 4s para o subnível 3d é possível devido à proximidade destes subníveis, adquirindo uma configuração de mais baixa energia.

Justificamos agora por que cada uma das demais opções está incorreta:

Opção A – O subnível 3d viola a Regra de Hund (um subnível deve ter spins paralelos nos diferentes orbitais até completá-la antes de emparelhar dois elétrons em um dos orbitais), além de ter dois elétrons de mesmo spin num mesmo orbital.

Opção C – O subnível 3d viola a Regra de Hund, por ter dois orbitais completos num subnível que ainda tem orbitais vazios.

Opções D e E – A distribuição 4s<sup>2</sup> 3d<sup>4</sup> não tem a mesma estabilidade do que a 4s<sup>1</sup> 3d<sup>5</sup>, como explicado anteriormente.

**QUESTÃO 02**

Uma mistura gasosa de hidrogênio e um composto A está contida em um recipiente de 10,0 L, sob pressão de 0,74 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 g de CO<sub>2</sub>. Quando a mistura de produtos é resfriada a 27 °C, o valor da pressão se reduz a 2,46 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,

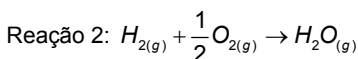
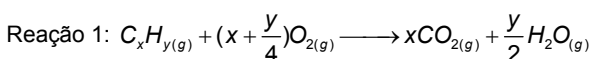
- a) determine a fórmula molecular de A e as pressões parciais de A e de hidrogênio nas condições iniciais do problema;  
b) sabendo que A apresenta isomeria *cis-trans*, represente as possíveis estruturas dos isômeros.

**Resolução**

a) A mistura gasosa inicial é composta por H<sub>2</sub> + A. Pela equação de Clapeyron, calculamos o número de mols da mistura inicialmente:

$$n_1 = \frac{pV}{RT} = \frac{0,74 \cdot 10}{0,082 \cdot 300} = 0,3 \text{ mol}$$

Após a adição de O<sub>2</sub> em quantidade estequiométrica, ocorrem as reações a seguir, onde A = C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>:



Utilizando os dados fornecidos, podemos calcular o número de mols da mistura de produtos, após seu resfriamento:

$$n_2 = \frac{pV}{RT} = \frac{2,46 \cdot 10}{0,082 \cdot 300} = 1 \text{ mol}$$

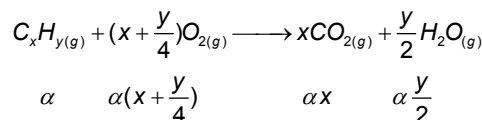
Por outro lado, a quantidade em mols de CO<sub>2</sub> formada ao final da reação é dada por:

$$n_3 = \frac{m}{M} = \frac{17,6}{44} = 0,4 \text{ mol}$$

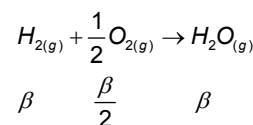
Nesse caso, como a mistura de produtos é composta por CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, o número de mols de vapor d'água nesse caso seria n<sub>2</sub> - n<sub>3</sub> = 1 - 0,4 = 0,6 mol. Isso gera uma inconsistência em relação às condições de pressão e temperatura a que a mistura está submetida, uma vez que à temperatura de 27 °C e à pressão de 2,46 atm, a água se encontra no estado líquido. **Essa inconsistência nos leva a sugerir a anulação dessa questão.**

Considerando que a água esteja no estado gasoso nessas condições, continuaremos os cálculos para determinar a fórmula molecular de A e as pressões parciais de A e de H<sub>2</sub>, nas condições iniciais do problema. Seja α o número de mols de C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> consumidos na primeira reação.

Nesse caso, temos:



E chamando de β o número de mols de H<sub>2</sub> consumido na segunda reação, temos:



Sendo 0,3 o número de mols da mistura inicialmente, 0,4 o número de mols de CO<sub>2</sub> formado, e 0,6 o número de mols de vapor d'água, temos:

$$\begin{cases} \alpha + \beta = 0,3 & (i) \\ \alpha \cdot x = 0,4 & (ii) \\ \beta + \alpha y/2 = 0,6 & (iii) \end{cases}$$

Multiplicando (i) por x e subtraindo (ii) membro a membro:

$$\beta \cdot x = 0,3x - 0,4 \quad (iv)$$

Multiplicando (iii) por x segue:

$$(\beta \cdot x) + (\alpha \cdot x) \cdot \frac{y}{2} = 0,6 \cdot x$$

Substituindo (ii) e (iv) na expressão acima:

$$(0,3x - 0,4) + 0,4 \cdot \frac{y}{2} = 0,6x \Rightarrow 0,2y = 0,4 + 0,3x \Rightarrow y = \frac{3}{2}x + 2$$

Na relação  $y = \frac{3}{2}x + 2$ , devemos substituir valores inteiros para x e

observar se ocorrem valores inteiros para y correspondentes. Porém, só precisamos analisar os casos x = 1, 2, 3 e 4, pois para x ≥ 5, os hidrocarbonetos C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> estão no estado líquido a 25 °C e 1 atm. Então:

$$\begin{cases} x = 1 \Rightarrow y = 3,5 \\ x = 2 \Rightarrow y = 5 \\ x = 3 \Rightarrow y = 6,5 \\ x = 4 \Rightarrow y = 8 \end{cases}$$

Como não existe um hidrocarboneto C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, a única possibilidade então é o C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>. Logo, A = C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>.

Calculando agora as pressões parciais:

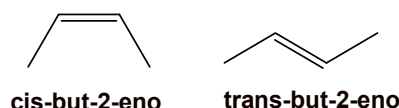
$$p_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{TOT}} p_{TOT} = \frac{0,2}{0,3} \cdot 0,74 = 0,49 \text{ atm}$$

$$p_A = \frac{n_A}{n_{TOT}} p_{TOT} = \frac{0,1}{0,3} \cdot 0,74 = 0,25 \text{ atm}$$

b) Os hidrocarbonetos de fórmula molecular C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> são:

- but-1-eno (não apresenta isomeria geométrica)
- **but-2-eno (apresenta isomeria geométrica)**
- ciclobutano (não apresenta isomeria geométrica)
- metilciclopropano (não apresenta isomeria geométrica).

Nesse caso, as possíveis estruturas do único composto que apresenta isomeria geométrica são:



**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:

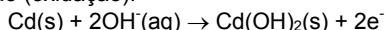
a) a reação da semi-pilha  $NiOOH(s) | Ni(OH)_2(s)$  e a reação global que ocorrem na descarga da pilha.

b) a massa de NiOOH existente na pilha quando a mesma está carregada.

**Resolução**

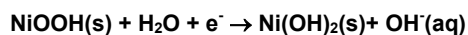
a) Como o cádmio metálico é consumido na descarga da pilha, temos:

Reação do ânodo (oxidação):



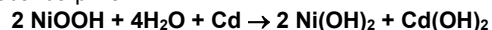
Logo o oxi-hidróxido de níquel se reduz.

Reação do cátodo (redução):



Desta forma, a reação global da pilha é dada por:

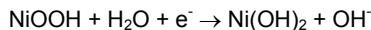
Reação global da pilha:



b) Cálculo da carga:  $Q = i \cdot t$

$$Q = 2 \times 4825 = 9650 \text{ Coulomb (0,1 Faraday)}$$

A reação é



Como a relação entre NiOOH e elétrons é 1:1, para 0,1 F temos 0,1 mol de elétrons, correspondendo a 0,1 mols de NiOOH.

A Massa molar do NiOOH é de 92 gramas por mol, a massa existente na pilha recarregada é de 9,2 gramas.

**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 elemental 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°C é igual a 1 atm.

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

**Resolução**

Sobre uma solução do composto B tem-se os dados:

$$\text{Pressão osmótica } (\pi) = 1 \text{ atm}$$

$$m_{\text{solutu}} = 4,1 \text{ g}$$

$$V_{\text{solvente}} = 820 \text{ mL} = 0,82 \text{ L}$$

$$T = 300 \text{ K}$$

Da osmometria sabemos que:  $\pi = [B] \cdot R \cdot T \cdot i$

Como trata-se de uma substância orgânica, consideremos  $i = 1$ .

Consideremos também que com a adição de 4,1 g do soluto em 820 mL da solução o volume praticamente não se alterou, logo  $V_{\text{solução}} = 0,82 \text{ L}$ .

$$\text{Sendo } [B] = \frac{n_B}{V_{\text{solução}}} = \frac{m_B}{M_B \cdot V_{\text{solução}}} \text{ segue}$$

$$\pi = \frac{m_B}{M_B \cdot V_{\text{solução}}} \cdot R \cdot T \Rightarrow 1 = \frac{4,1}{M_B \cdot 0,82} \cdot 0,082 \cdot 300 \Rightarrow M_B = 123 \text{ g/mol}$$

Sabendo-se que o composto B tem apenas C, H e Br, pode-se representar a fórmula para o composto B como  $C_xH_yBr_z$

Como  $M_B = 80 \text{ g/mol}$ , só podemos ter  $z = 1$ .

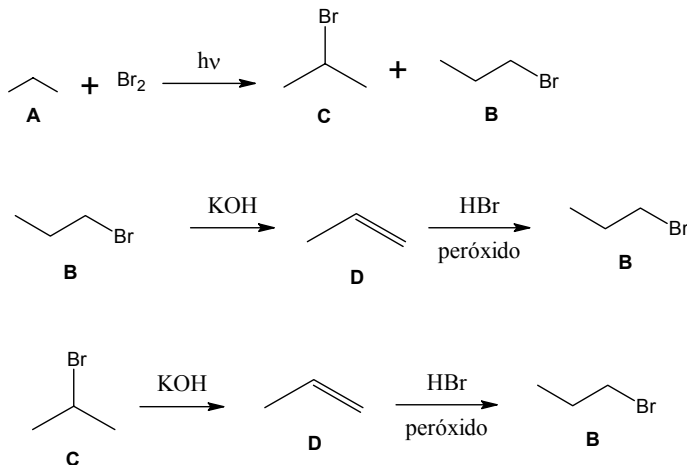
$$M_{C_xH_yBr} = 12x + 1y + 80 = 123 \Rightarrow 12x + y = 43.$$

Além disso, x e y devem ser números inteiros e deve haver no máximo uma relação  $C_nH_{2n+1}$  (caso A seja um alcano,  $C_nH_{2n+2}$ , com um H substituído por um Br).

Assim, os únicos valores possíveis são  $x = 3$  e  $y = 7$

Fórmula molecular de B =  $C_3H_7Br$

Esquematizando as reações temos:

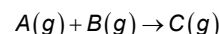


A primeira reação é uma halogenação de alcano que ocorre por um mecanismo radicalar na presença de radiação UV, gerando dois isômeros de posição (B e C) e HBr.

Os compostos B e C sofrem eliminação na presença de KOH com formação de propeno (D), KBr e  $H_2O$ . O propeno (D) na presença de HBr e peróxido sofre uma reação de adição radicalar que ocorre por mecanismo anti-Markovnikov, com adição do H ao carbono menos hidrogenado e bromo ao carbono mais hidrogenado, voltando a formar o composto B.

**QUESTÃO 05**

A um reator de 16 L de capacidade, contendo 1 L 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 300 K 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
$\tau$	0,25	y	2,59

**Resolução**

Analisemos os dois instantes dados, chamando de I(g) o gás inerte.

No instante  $t=0$  min, ainda não existe gás C. Da tabela dada, e considerando  $n_{C0} = 0$ , segue:

$$n_{\text{total},0} = n_{A0} + n_{B0} + n_{C0} + n_{I0} = 0,5 + 0,75 + 0 + n_{I0} = 1,25 + n_{I0} \quad (i)$$

No instante  $\tau$ , temos, considerando que a quantidade de gás inerte se mantém constante:

$$n_{\text{total},\tau} = n_{A\tau} + n_{B\tau} + n_{C\tau} + n_{I\tau} = 0,25 + y + n_{C\tau} + n_{I0} \quad (ii)$$

Subtraindo (i) de (ii) membro a membro temos que no intervalo de tempo  $\tau$ :

$$\Delta n = (0,25 + y + n_{C\tau} + n_{I0}) - (1,25 + n_{I0}) = y + n_{C\tau} - 1$$

Aplicando a equação de Clapeyron, no mesmo intervalo de tempo  $\tau$ :

$$\Delta p \cdot V = \Delta n \cdot R \cdot T \Rightarrow \Delta n = \Delta p \cdot \frac{V}{R \cdot T} \Rightarrow y + n_{Cr} - 1 = \Delta p \cdot \frac{V}{R \cdot T}$$

$$y + n_{Cr} = 1 + \Delta p \cdot \frac{V}{R \cdot T}$$

Mas, da tabela temos  $\Delta p = 2,59 - 3,05 = -0,46 \text{ atm}$ :

$$y + n_{Cr} = 1 + \Delta p \cdot \frac{V}{R \cdot T} \Rightarrow y + n_{Cr} = 1 + (-0,46) \cdot \frac{15}{0,082 \cdot 300}$$

$$y + n_{Cr} = 0,72 \text{ mol}$$

Entretanto nota-se uma incoerência com o balanceamento proposto no enunciado. Supondo a reação do enunciado balanceada, a expectativa seria um mesmo consumo de B que foi de A, igual a 0,25 mol (restando 0,5 mol de B) e uma formação de 0,25 mol de C. Desta forma o valor  $y + n_{Cr}$  deveria ser 0,75 mol.

Daí conclui-se que:

- a) a equação não está balanceada e/ou  
b) C é solúvel no líquido presente.

Note que as opções acima **não** são mutuamente excludentes, e não foram fornecidas pelo enunciado.

Pode-se então formular as seguintes hipóteses, a serem testadas:

- i) A é o reagente limitante;  
ii) B é o reagente limitante; ou  
iii) os reagentes estão em proporções estequiométricas

i) e iii) Se A é o reagente limitante ou os reagentes estão em proporções estequiométricas, então o instante  $\tau$  representa exatamente o ponto médio do avanço da reação, o que nos leva imediatamente ao resultado:

$$\Delta p_{0 \rightarrow \tau} = \Delta p_{\tau \rightarrow fim} = (2,59 - 3,05) \text{ atm} = -0,46 \text{ atm}$$

Logo:

$$p_{fim} - p_{\tau} = -0,46 \text{ atm} \Rightarrow p_{fim} = p_{\tau} - 0,46 \text{ atm} = (2,59 - 0,46) \text{ atm}$$

$$p_{fim} = 2,13 \text{ atm}$$

Note que esta análise já leva em consideração a quantidade de gás consumida, formada independente do balanceamento da equação (na mesma proporção da primeira metade do caminho). Também leva em consideração a quantidade de gás C eventualmente dissolvida do líquido que, como é diretamente proporcional à pressão parcial de C, também será o dobro da quantidade dissolvida na metade do caminho.

ii) Se B é o reagente limitante, então o instante  $\tau$  ocorre depois do ponto médio do avanço da reação. Isto é evidente pois houve consumo de 50% do reagente A (excesso) e o consumo do reagente B (limitante) será superior a 50% de sua quantidade inicial. Logo:

$$y < 0,5 \times 0,75 \text{ mols} \Rightarrow y < 0,375 \text{ mol}$$

Além disso,  $y \geq 0$  e portanto o abaixamento de pressão entre  $\tau$  e o final da reação é  $\Delta p_{\min, \tau \rightarrow fim} = 0$ , se  $y=0$  e tenderá para  $\Delta p_{\max, \tau \rightarrow fim} = -0,46 \text{ atm}$ , caso  $y$  tenda a 50% de sua quantidade inicial (0,375 mol) onde as proporções seriam estequiométricas.

$$2,13 \text{ atm} < p_{fim} \leq 2,59 \text{ atm}$$

Como no caso anterior, esta análise foi já levaria em consideração, independente da solubilidade e do balanceamento, as quantidades de gás formadas, consumidas e dissolvidas.

**NOTA:** Como não foram fornecidas as informações que permitissem identificar o reagente limitante ou que permitissem o cálculo da pressão final de forma única, acreditamos que esta questão deve ser anulada, principalmente porque seria necessária a formulação de

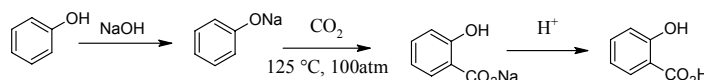
certas hipóteses para sua solução, as quais não podem ser confirmadas ou refutadas pelo enunciado. Além disso, dependendo da hipótese formulada, não é possível **determinar** a pressão total ao término da reação, como pede a questão, apenas delimitá-la em um intervalo.

## 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.

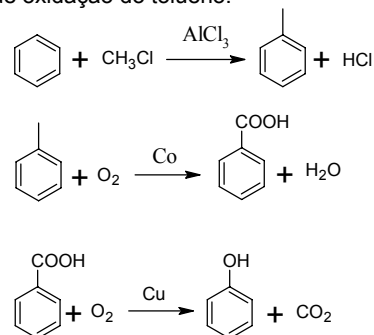
## Resolução

O ácido salicílico, um composto chave na síntese da aspirina, é preparado, industrialmente, a partir do fenol por um processo descoberto a cerca de cem anos pelo químico alemão Herman Kolbe. Na síntese de Kolbe, o fenóxido de sódio é aquecido com dióxido de carbono sob pressão e a mistura da reação é acidificada resultando o ácido salicílico, conforme a equação representada a seguir:



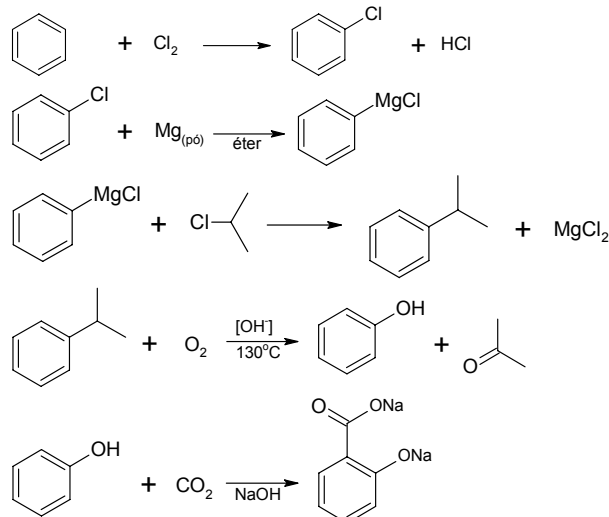
A síntese de Kolbe é um processo de equilíbrio governado pelo controle termodinâmico. A posição do equilíbrio favorece a formação da base fraca (salicilato de sódio) e o consumo de uma base forte (fenóxido de sódio). O controle termodinâmico é também o responsável pela tendência de ocorrer a substituição na posição orto em lugar da posição para. O ácido obtido em maior quantidade (79%) é o ácido orto-salicílico. Além disto, o produto resultante é constituído por cristais estabilizados por ligações intramoleculares de hidrogênio, que não ocorre no ácido para-hidroxibenzoico.

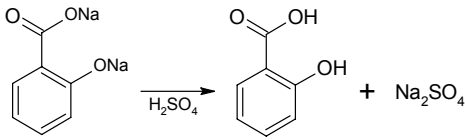
Já o fenol, industrialmente, é obtido a partir do benzeno (conforme solicitado no enunciado) pela alquilação do mesmo seguida pelo Processo Dow, de oxidação do tolueno:



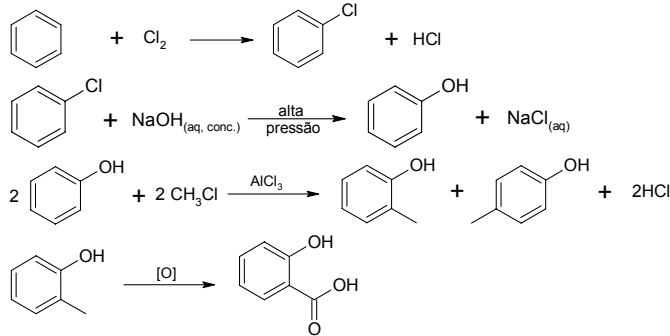
Como o enunciado não especifica síntese industrial, podemos propor outras rotas sintéticas possíveis em escala laboratorial:

### Rota sintética A:

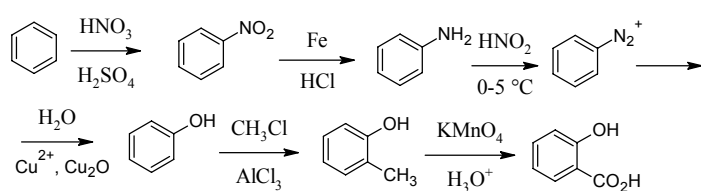




**Rota sintética B:**

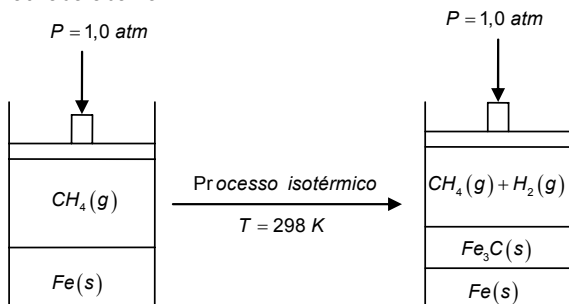


**Rota sintética C:**



**QUESTÃO 07**

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



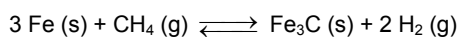
Sabe-se que a energia livre de Gibbs molar está relacionada diretamente com a constante de equilíbrio de uma reação química, conforme a seguinte equação termodinâmica:

$$\Delta G_{\text{reação}} = -RT \ln K_p$$

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

**Resolução**

Na obtenção da cementita, temos a seguinte reação:



Assim, podemos calcular a variação de entalpia da reação por:

$$\Delta H_{\text{reação}}^0 = \Delta H_f^0(\text{Fe}_3\text{C}) + 2 \cdot \Delta H_f^0(\text{H}_2) - 3 \cdot \Delta H_f^0(\text{Fe}) - \Delta H_f^0(\text{CH}_4) = 25,10 + 2 \cdot 0 - 3 \cdot 0 - (-74,80) = 99,90 \text{ kJ/mol}$$

Já a variação da entropia é dada por:

$$\Delta S_{\text{reação}}^0 = \Delta S^0(\text{Fe}_3\text{C}) + 2 \cdot \Delta S^0(\text{H}_2) - 3 \cdot \Delta S^0(\text{Fe}) - \Delta S^0(\text{CH}_4) = 104,6 + 2 \cdot (130,6) - 3 \cdot (27,30) - (186,2) = 97,70 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Portanto a variação da energia livre de Gibbs é dada por:

$$\Delta G_{\text{reação}}^0 = \Delta H_{\text{reação}}^0 - T \cdot \Delta S_{\text{reação}}^0 = 99,90 - 298 \cdot (97,70 \cdot 10^{-3}) = 70,79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cálculo de  $K_p$ :

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{70,79 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 298} = -28,57$$

$$\text{Mas } \ln K_p = \frac{\log K_p}{\log e} = \log K_p \cdot \ln 10 = \log K_p \cdot \frac{\log_2 10}{\log_2 e} = \log K_p \cdot \frac{\ln 2}{\log 2}$$

$$\text{Portanto } \log K_p = \ln K_p \cdot \frac{\log 2}{\ln 2}$$

$$\text{Assim, } \log K_p = -28,57 \cdot \frac{\log 2}{\ln 2} = -28,57 \cdot \frac{0,30}{0,69} \approx -12,4$$

Daí segue que  $K_p = 10^{-12,4} = 10^{-13+0,6} = 10^{-13} \cdot 10^{0,6} = \sqrt[10]{10^6} \cdot 10^{-13}$ , mas  $10^3 \approx 2^{10}$ , portanto,  $K_p \approx 4 \cdot 10^{-13}$

Isto aponta para uma reação “quase inexistente”, pois o valor da constante de equilíbrio é muito pequeno.

**Desta forma a reação não seria viável, visto que praticamente não ocorre formação de cementita.**

$$\text{Sendo } K_p = \frac{(p_{\text{H}_2})^2}{(p_{\text{CH}_4})}, p_{\text{H}_2} \text{ é praticamente nula.}$$

Usando o quadro de equilíbrio e considerando que o volume praticamente não sofre alteração:

	3Fe(s)	+	CH <sub>4</sub> (g)	→	Fe <sub>3</sub> C(s)	+	2H <sub>2</sub> (g)
início	–		1atm		–		0
reage / forma	–		x		–		2x
equilíbrio	–		1 – x		–		2x

$$\text{Assim, } K_p = \frac{(2x)^2}{1-x} = 4 \cdot 10^{-13}$$

Como x é muito pequeno, podemos aproximar  $1-x \approx 1$

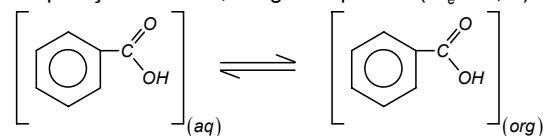
$$4x^2 = 4 \cdot 10^{-13} \Rightarrow x = 10^{-6,5} = \sqrt{10} \cdot 10^{-7} \approx 3 \cdot 10^{-7} \text{ atm}$$

A pressão parcial de H<sub>2</sub> é  $2x = 6 \cdot 10^{-7} \text{ atm}$  e a de CH<sub>4</sub> é praticamente 1 atm. Como a pressão total é 1atm, e a fração molar é dada por  $p/P_{\text{total}}$ , temos:

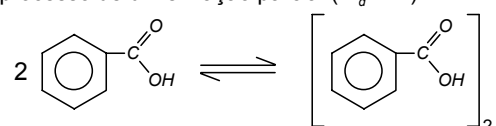
$$X_{\text{H}_2} \approx 6 \cdot 10^{-7} \text{ e } X_{\text{CH}_4} \approx 1$$

**QUESTÃO 08**

Considere 100 mL de uma solução tampão aquosa (pH = 4,70) que contém 12,2 g de ácido benzóico ( $K_a = 4,50 \times 10^{-5}$ ). 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 ( $K_e = 0,5$ ):



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

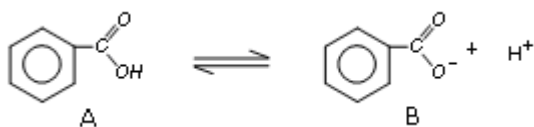


Calcule a concentração final do ácido benzóico na fase aquosa após a extração descrita acima.

**Resolução**

No início temos 12,2g de ácido benzóico (Massa Molar = 122 g/mol) ou seja 0,1 mol.

**I – Ionização do ácido benzóico (fase aquosa):**



Como o pH do meio é 4,7, temos que a  $[H^+] = 10^{-4,7}$ , assim:

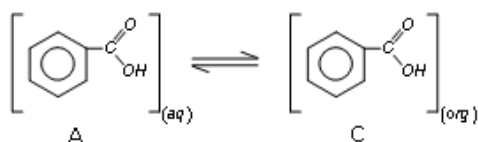
$$K_a = \frac{[\text{benzoato}] \cdot [H^+]}{[\text{ac. benzoico}]}$$

Sendo [A] = concentração de ácido benzóico  
[B] = concentração de benzoato

$$0,5 = \frac{[B] \cdot 10^{-4,7}}{[A]} \Rightarrow [B] = 4,5 \cdot 10^{-0,3} \cdot [A] \Rightarrow [B] = 2,25 \cdot [A]$$

**Obs.:** Devemos assumir que o pH do meio permanece igual ao da solução inicial durante o processo de extração. Esta é uma aproximação que será considerada válida pela afirmação de que a solução inicial é uma solução tampão.

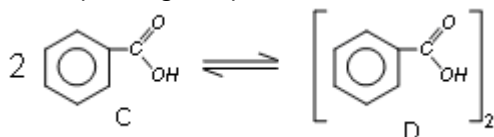
**II – Separação de fases (fase aquosa e orgânica com volumes iguais):**



Sendo [C] = concentração de ácido benzóico na fase orgânica

$$K_e = \frac{[C]}{[A]} \Rightarrow 0,5 = \frac{[C]}{[A]} \Rightarrow [C] = 0,5 \cdot [A]$$

**III – Dimerização (fase orgânica):**



Sendo [D] = concentração do dímero na fase orgânica

$$K_d = \frac{[D]}{[C]^2} \Rightarrow 2 = \frac{[D]}{[C]^2} = \frac{[D]}{(0,5 \cdot [A])^2} \Rightarrow [D] = 0,5 \cdot [A]^2$$

Pela conservação da massa, a soma do número de mols de todas as espécies deve ser igual ao número de mols inicial de ácido benzóico. Desta forma, lembrando que os volumes das fases aquosa e orgânica são iguais (0,1L):

$$\begin{aligned} n_A + n_B + n_C + n_D &= 0,1 \\ [A] \cdot V + [B] \cdot V + [C] \cdot V + [D] \cdot V &= 0,1 \\ ([A] + [B] + [C] + [D]) \cdot 0,1 &= 0,1 \\ [A] + [B] + [C] + [D] &= 1 \end{aligned}$$

Substituindo pelos valores encontrados em I, II e III:

$$\begin{aligned} [A] + 2,25 \cdot [A] + 0,5 \cdot [A] + 0,5 \cdot [A]^2 &= 1 \\ 0,5 \cdot [A]^2 + 3,75 \cdot [A] - 1 &= 0 \\ 2 \cdot [A]^2 + 15 \cdot [A] - 4 &= 0 \end{aligned}$$

$$[A] = \frac{-15 \pm \sqrt{225 + 4 \cdot 2 \cdot 4}}{2 \cdot 2} = \frac{-15 + \sqrt{257}}{4}$$

Fazendo  $\sqrt{257} \approx \sqrt{256} = 16$  temos  $[A] = 0,25 \text{ mol/L}$

**Nota:** No enunciado não fica claro se foi solicitada a concentração do ácido benzóico não ionizado ou se foi a concentração do ácido benzóico em suas formas ionizada e não ionizada. Neste segundo caso, como  $[B] = 2,25 [A] = 2,25 \cdot 0,25 = 0,56 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  teríamos:

$$C = \frac{[A] \cdot V + [B] \cdot V}{V} = 0,25 + 0,56 = 0,81 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

**QUESTÃO 09**

Uma amostra de massa 1 g de determinado elemento radioativo  $^{100}_{2}Q$  (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:

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

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  $f(t) = e^{at} - e^{bt}$ ,

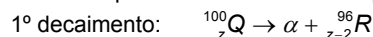
$b < a < 0$ ,  $t > 0$ , é obtido quando  $ae^{at} - be^{bt} = 0$ , determine a máxima quantidade, em massa, que é atingida pelo elemento R.

**Resolução**

Num decaimento radioativo, a constante  $k$  de velocidade do decaimento é dada, em função da meia-vida  $T_{1/2}$ , por:

$$k = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$$

Para a seqüência de decaimentos apresentada, temos:



A constante  $k$  em cada caso vale:

$$\begin{cases} k_1 = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} = \frac{0,69}{23} \Rightarrow k_1 = 0,03 \\ k_2 = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} = \frac{0,69}{34,5} \Rightarrow k_2 = 0,02 \end{cases}$$

Calculamos agora a fração molar de cada elemento num certo instante  $t$ .

**Fração molar de Q:**  $x_Q = e^{-k_1 t} \Rightarrow x_Q = e^{-0,03t}$

**Fração molar de S:**  $x_S = 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} \Rightarrow$

$$x_S = 1 - \frac{0,02}{0,02 - 0,03} e^{-0,03t} - \frac{0,03}{0,03 - 0,02} e^{-0,02t} \Rightarrow x_S = 1 + 2e^{-0,03t} - 3e^{-0,02t}$$

**Fração molar de R:**

Como o elemento S é o terceiro participante da amostra (intermediário), temos que a soma das frações molares deve ser igual a 1:

$$\begin{aligned} x_Q + x_R + x_S &= 1 \Rightarrow e^{-0,03t} + x_R + 1 + 2e^{-0,03t} - 3e^{-0,02t} = 1 \Rightarrow \\ x_R &= 3(e^{-0,02t} - e^{-0,03t}) \end{aligned}$$

Observando que os expoentes estão de acordo com a relação  $-0,03 < -0,02 < 0$ , a função  $f(t) = e^{-0,02t} - e^{-0,03t}$  satisfaz a hipótese dada no enunciado para determinação do máximo, que ocorrerá quando:

$$(-0,02)e^{-0,02t} - (-0,03)e^{-0,03t} = 0 \Rightarrow \frac{e^{-0,03t}}{e^{-0,02t}} = \frac{0,02}{0,03} \Rightarrow e^{-0,01t} = \frac{2}{3}$$

Como  $x_R = 3(e^{-0,02t} - e^{-0,03t}) = 3((e^{-0,01t})^2 - (e^{-0,01t})^3)$ , a fração molar máxima de R será dada por:

$$(x_R)_{\text{máx}} = 3 \left( \left( \frac{2}{3} \right)^2 - \left( \frac{2}{3} \right)^3 \right) \Rightarrow (x_R)_{\text{máx}} = \frac{4}{9}$$

Adotando a massa molar de Q como numericamente igual ao seu número de massa (100), o número de mols na amostra no início da observação é dado por:

$$n_0 = \frac{m_s}{M_s} = \frac{1}{100} \Rightarrow n_0 = 0,01 \text{ mol}$$

Agora, analisando toda a seqüência de decaimentos,  ${}^{100}_z\text{Q} \rightarrow {}^{96}_{z-2}\text{R} \rightarrow {}^{96}_{z-1}\text{S}$ , observe que a proporção, em mols, de cada um dos elementos Q, R e S é 1:1:1.

Como consequência, a soma do número de mols de cada um deles na amostra ao longo do tempo permanecerá constante e, portanto, igual ao número de mols inicial de S ( $n_0$ ), que era o único elemento presente em  $t=0$ .

Logo, no caso em questão (máxima quantidade de R) o número máximo de mols de R é dado por:

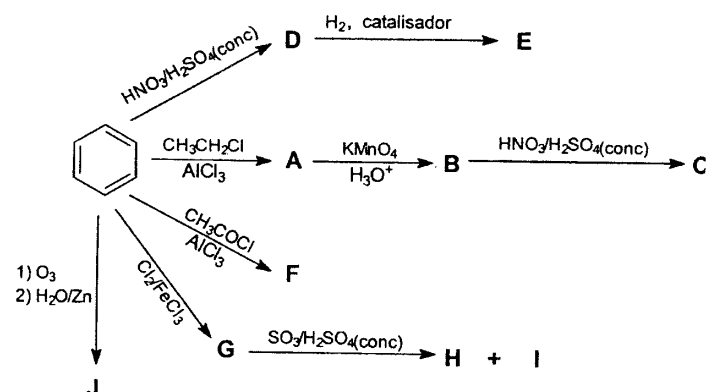
$$(x_R)_{\text{máx}} = \frac{(n_R)_{\text{máx}}}{n} \Rightarrow \frac{4}{9} = \frac{(n_R)_{\text{máx}}}{0,01} \Rightarrow (n_R)_{\text{máx}} = \frac{4}{900} \text{ mol}$$

Nesse caso, também adotando a massa molar de R como numericamente igual ao seu número de massa (96), a máxima quantidade, em massa, do elemento R será:

$$(m_R)_{\text{máx}} = \frac{(m_R)_{\text{máx}}}{M_R} \Rightarrow \frac{4}{900} = \frac{(m_R)_{\text{máx}}}{96} \Rightarrow (m_R)_{\text{máx}} = \frac{32}{75} \text{ g}$$

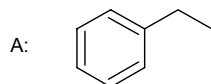
### QUESTÃO 10

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

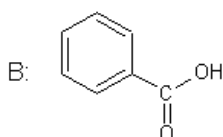


### Resolução

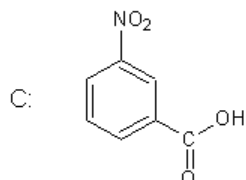
**Reação de formação de A:** Substituição eletrofílica aromática (reação de alquilação de Friedel-Crafts, catalisada por  $\text{AlCl}_3$ ):



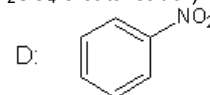
**Reação de formação de B:** Oxidação de cadeia lateral, leva à formação de ácido benzóico:



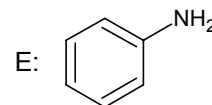
**Reação de formação de C:** Substituição eletrofílica aromática (reação de nitração, na qual o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é catalisador). Como a carboxila é meta-dirigente temos:



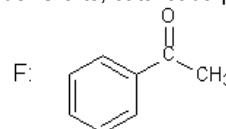
**Reação de formação de D:** Substituição eletrofílica aromática (reação de nitração, na qual o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é catalisador):



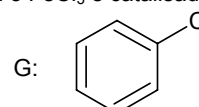
**Reação de formação de E:** Hidrogenação catalítica (reduz o grupo nitro a grupo amino):



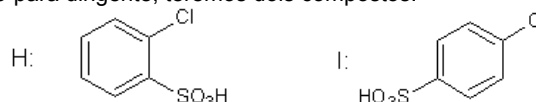
**Reação de formação de F:** Substituição eletrofílica aromática (reação de acilação de Friedel-Crafts, catalisada por  $\text{AlCl}_3$ ):



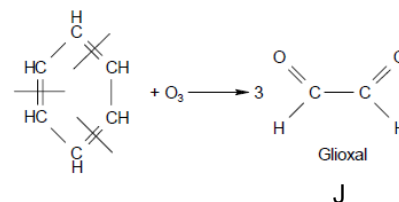
**Reação de formação de G:** Substituição eletrofílica aromática (reação de halogenação, na qual o  $\text{FeCl}_3$  é catalisador):



**Reação de formação de H e I:** Substituição eletrofílica aromática (reação de sulfonação, na qual o  $\text{SO}_3$  é catalisador). Como o cloro é orto-para dirigente, teremos dois compostos:



**Reação de formação de J:** ozonólise do anel benzênico com formação de 3 mols de glioxal:



### DADOS

Massas atômicas (u.m.a.)

O	C	H	Cd	Ni	Br
16	12	1	112	59	80

Dados termodinâmicos:

	Fe(s)	Fe <sub>3</sub> C(s)	CH <sub>4</sub> (g)	H <sub>2</sub> (g)
$\Delta H_f^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	0	25,10	-74,80	0
$\Delta S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> )	27,30	104,6	186,2	130,6

Potencial de eletrodo:  $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) | \text{Cd}(\text{s}), E = -0,18\text{V}$

Energia Livre de Gibbs:  $\Delta G = -nFE$   $1F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

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

$\log 2 = 0,30$ ;  $\ln 2 = 0,69$ ;  $\ln 3 = 1,10$