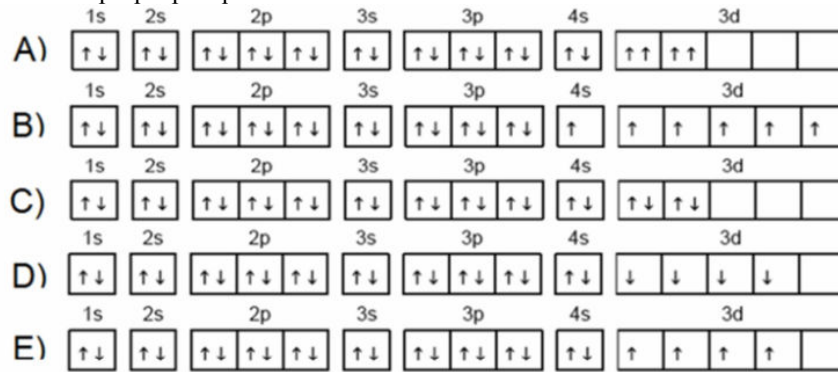


1) Sejam as representações para configurações eletrônicas do Cr ($Z = 24$) abaixo. Identifique qual a configuração correta para o estado fundamental e explique por que as demais estão erradas.



Solução:

A configuração certa é a B. O elétron do subnível s é “promovido” para o subnível d para que a densidade eletrônica para que A fique simetricamente distribuída e, portanto, um estado de menor energia.

a) é Falsa

O subnível d não respeitou a regra de Hund, podemos observar dois elétrons de mesmo spin no mesmo orbital o que desrespeita o princípio de Pauli, que diz que no mesmo orbital o número máximo de elétrons é dois com spin opostos.

b) correta

c) Falsa. O subnível 3d não obedece a regra de Hund que diz que um orbital só recebe o segundo elétrons depois que não tiver mais orbitais vazios, no mesmo subnível.

d) Falsa. A distribuição eletrônica correta é $4s^1 3d^5$. É observado que o primeiro elétrons colocados d, não está obedecendo a convenção citada na questão.

e) Falsa. A densidade eletrônica no subnível d não está simetricamente distribuída e isso corresponde um estado de alta energia.

OBS: Regra de Hund → para o mesmo subnível, um orbital só recebe o segundo elétrons quando todos já tiveram recebido o primeiro elétrons.

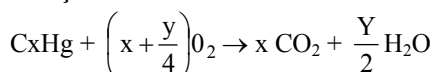
Princípio da Exclusão de Pauli: O número máximo de elétrons no mesmo orbital é 2, com spin opostos.

2) 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 17,6g de CO₂. 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,

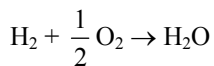
a) determine a fórmula molecular de A e as pressões parciais de A e de hidrogênio nas condições iniciais do problema;

b) sabendo que A apresenta isomeria *cis-trans*, represente as possíveis estruturas dos isômeros.

Solução:



$$A \text{ mol } a \left(x + \frac{y}{4}\right) \text{ mol } \quad ax \text{ mol } a \frac{y}{2} \text{ mol}$$



$$b \text{ mol } \frac{b}{2} \text{ mol } \quad b \text{ mol}$$

$$PV = nRT \Rightarrow 0,74 \cdot 10 = (a + b) \cdot 0,082 \cdot 300$$

$$a + b = 0,3 \text{ equação 1}$$

$$n_{CO_2} = \frac{17,6}{46} = 0,4 \text{ mol}$$

$$ax = 0,4 \text{ equação 2}$$

$$PV = nRT \Rightarrow 2,46 \cdot 10 = \left(ax + \frac{ay}{2} + b\right) \cdot 0,082 \cdot 300 \Rightarrow \frac{ay}{2} + b = 0,6 \text{ equação 3}$$

$$\text{Usando as equações 1,2,e 3 podemos calcular: } \frac{0,4}{x} + 0,6 - \frac{0,4}{x} \cdot \frac{y}{2} = 0,3 \Rightarrow y = 1,5x + 2$$

nº de hidrogênio no hidrocarboneto (que é par) é y, portanto x é um múltiplo de 4. Sendo assim o único valor de x que faz sentido é 4. Observe que para $x > 4$, o hidrocarboneto não é gasoso a 25° C e 1atm.

Portanto a fórmula molecular é C₄H₈ (g)

Determinação das pressões parciais.

Usando a equação $ax = 0,4$

Temos que $a = 0,1$

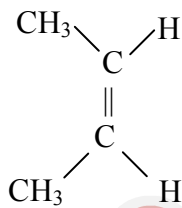
Como $a + b = 0,3$, temos $b = 0,2$

A pressão parcial será:

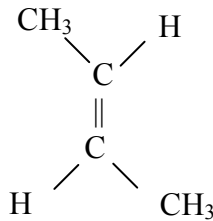
$$P_{C_4H_8} = \frac{Q}{a+b} \cdot 0,74 = \frac{1}{3} \cdot 0,74 = 0,247 \text{ atm}$$

$$P_{H_2} = \frac{b}{a+b} \cdot 0,74 = \frac{2}{3} \cdot 0,74 = 0,493 \text{ atm}$$

b) Com a fórmula C_4H_8 possuindo Isomeria Geométrica só poderá ser Alceno, pois Ciclano C/4 Carbonos não terá Isomeria Geométrica.



Cis – 2 – Buteno



Trans – 2 – Buteno

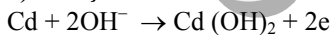
3) A pilha recarregável de níquel/cádmio, usada em diversos equipamentos eletrônicos portáteis, constitui-se, basicamente, de um eletrodo metálico de cádmio, um eletrodo de oxi-hidróxido de níquel ($NiOOH$) depositado sobre um suporte de níquel e um eletrólito aquoso de hidróxido de potássio, na forma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

Solução:

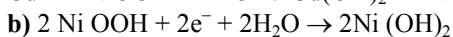
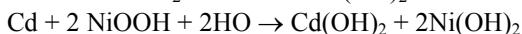
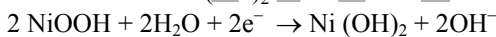
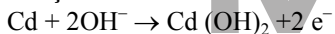
a) Reação Anódica



Reação Catódica



Reação Global



$$2 \times 92 \quad \quad 2 \times 96500 + C$$

$$m \quad \quad 2 \times 4825 C$$

$$m = 9,2g$$

4) 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 4,1g de B em 820mL de solvente a 27°C é igual a 1atm.

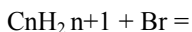
Com base nestes dados, determine as fórmulas estruturais dos compostos A, B, C e D.

Solução:

$$\Pi = M R T$$

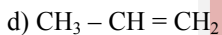
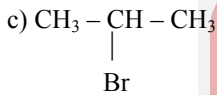
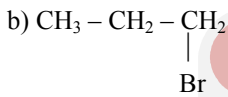
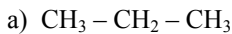
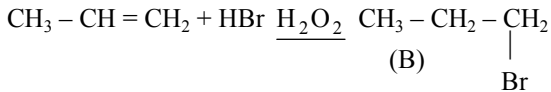
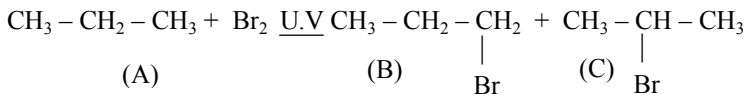
$$1 \text{ atm} = \frac{m}{M \times V} \cdot R \cdot T \Rightarrow 1 \text{ atm} = \frac{4,1g}{M \times 0,82L} \times 0,082 \text{ atm} \cdot L \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 300K \Rightarrow M = 123 \text{ g}$$

Haleto Alcoila



$$P_m = 14n + 1 + 80 \Rightarrow P_m = 14n + 81 \Rightarrow 14n + 81 = 123/\text{mol} \Rightarrow n = 3$$

$F_m = C_3H_7Br$. Logo o alceno $CH_3 - CH_2 - CH_3$



5) 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: $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{g})$

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

Solução:

Para o gás inerte

$$n_T = \frac{PV}{RT} = \frac{3,05 \cdot 15}{0,082 \cdot 300} = 186 \text{ mol}$$

$$n_A + n_B + n_I = 1,86 \Rightarrow 0,5 + 0,75 + n_I = 1,86 \Rightarrow n_I = 0,61$$

No instante t, a pressão deveria ser originada por (0,25 + 0,50 + 0,25 + 0,61) mols ou seja, 1,61 mols.

$$\text{Entretanto o n}^\circ \text{ de mols é: } n = \frac{PV}{RT} = \frac{2,59 \cdot 15}{0,082 \cdot 300} = 1,58 \text{ m}$$

O gás inerte não modifica a Pressão total do sistema reativo.

A lei de Henry diz que a Solubilidade é diretamente proporcional à pressão parcial do gás sobre o líquido.

O reagente limitante é A(g) logo, a lei de Henry permite escrever as progressões aritméticas:

N. A (g)	PT
0,50	3,05
0,25	2,59
0,00	P

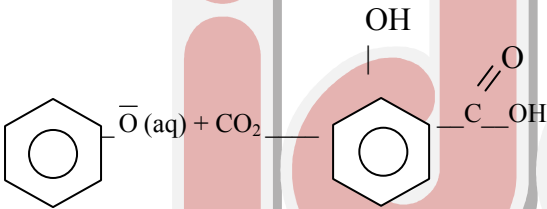
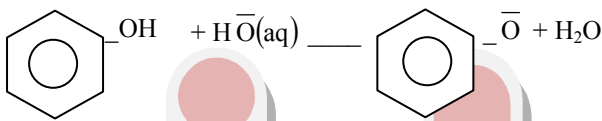
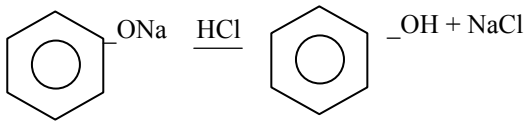
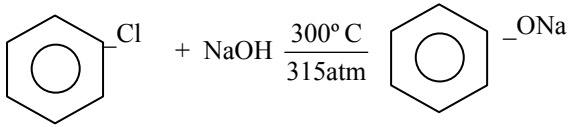
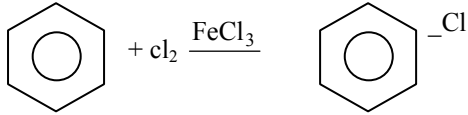
Portanto: $P = 2,13 \text{ atm}$

6) 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.

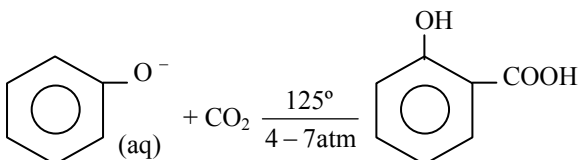
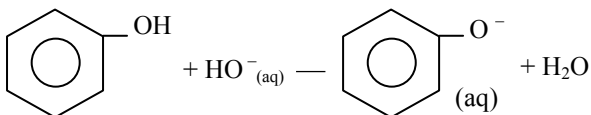
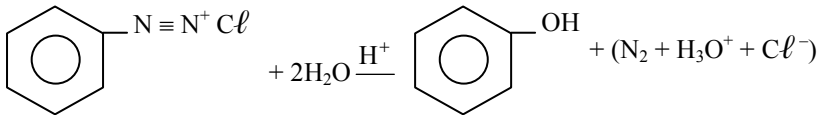
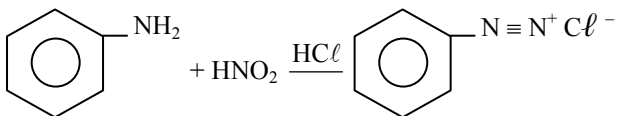
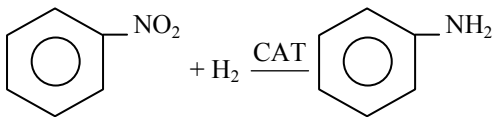
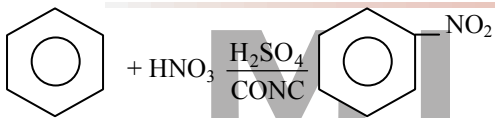
Proponha uma rota sintética para obtenção do ácido salicílico a partir do benzeno.

Solução:

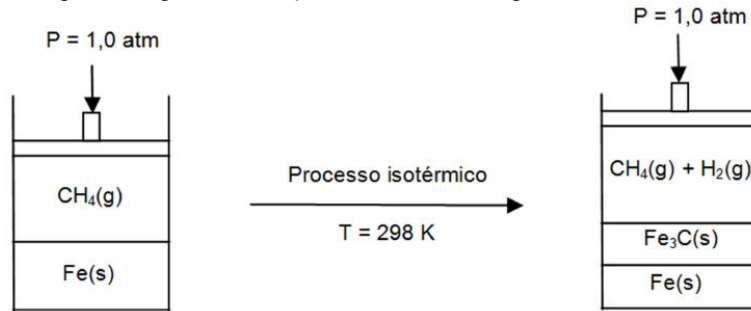
1º Caminho:



2º Caminho:



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

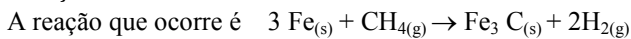


Sabe-se que a energia livre de Gibbs molar está relacionada diretamente com a constante de equilíbrio de uma reação química, conforme a seguinte equação termodinâmica:

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

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

Solução:



$$\Delta H^\circ = H^\circ_{\text{Fe}_3\text{C}} - H^\circ_{\text{CH}_4} = 25,10 - (-74) = 99,90 \text{ ks/mol} \Rightarrow \Delta H^\circ = 99900 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S^\circ = S_{\text{Fe}_3\text{C}} + 2 S_{\text{H}_2} - (3 S_{\text{Fe}} + S_{\text{CH}_4}) \Rightarrow \Delta S^\circ = 104,6 + 2x(130,6) - 3(27,30) - 186,20 \Rightarrow \Delta S^\circ = 97,70 \text{ J/mol.k}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta G^\circ = 99900 - (298 \times 97,70) \Rightarrow \Delta G^\circ = 70785,40 \text{ J/mol}$$

$\Delta G^\circ > 0$ processo não espontâneo não é viável: $\Delta G^\circ = -RT \ln p$

$$\ln K_p = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{70785,40}{8,31 \times 298} \Rightarrow \ln K_p = -28,27$$

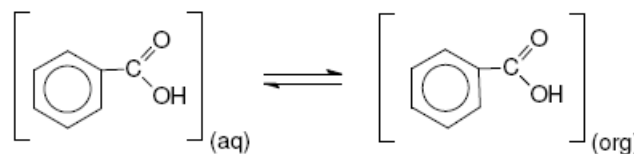
dividindo por 2,30 para transformar $\ln K_p$ em $\log k_p$:

$$\log K_p = -\frac{28,27}{2,30} = -12,4 \Rightarrow \log K_p = -12,4 \Rightarrow \log K_p = (-13 + 0,6) \Rightarrow k_p = 4 \cdot 10^{-13}$$

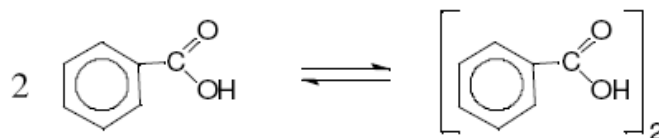
$$k_p = \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4}} \Rightarrow 4 \cdot 10^{-13} = \frac{(X_{\text{H}_2} \cdot 1)^2}{X_{\text{CH}_4} \cdot 1} = \frac{X_{\text{H}_2}^2}{X_{\text{CH}_4}} = 4X_{\text{H}_2}^{-13}$$

Como $X_{\text{CH}_4} \gg X_{\text{H}_2}$, $X_{\text{CH}_4} \approx 1 \Rightarrow X_{\text{H}_2} = \sqrt{4 \times 10^{-13}} = 6,27 \cdot 10^{-7}$

8) Considere 100 mL de uma solução tampão aquosa (pH = 4,70) que contém 12,2g 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 ($K_e = 0,5$):



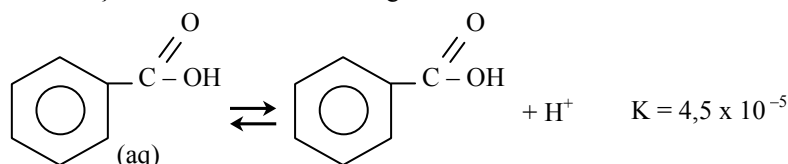
Na fase orgânica, o ácido benzóico não se dissocia, mas sofre o seguinte processo de dimerização parcial. ($K_d = 2$)



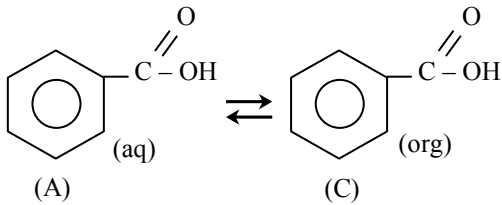
Calcule a concentração final do ácido benzóico na fase aquosa após a extração descrita acima.

Solução:

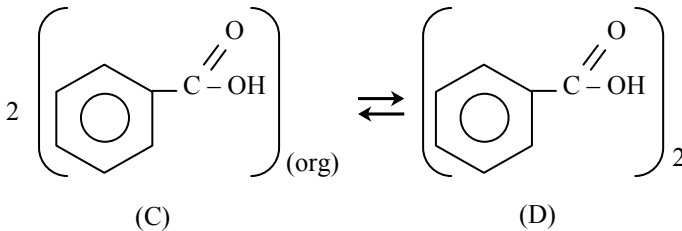
Dissociação do ácido benzóico na água



Ácido benzóico no solvente orgânico



Dimerização do ácido benzóico



A solução tampão do pH não muda, pH = 4,7

$$[H^+] = 10^{-4,7} = 10^{-(5+0,3)} = 2 \times 10^{-5}$$

A concentração inicial do ácido benzóico pode ser determinada: $M = \frac{m}{MOL \times V} = \frac{12,2g}{122 \times 0,1} = 1$ molar

No início, teremos:

$$[C] = [D] = 0$$

$$\frac{[B][H^+]}{[A]} = 4,5 \times 10^{-5} \Rightarrow [B] \times 2 \times 10^{-5} \Rightarrow [B] = 2,25 M$$

Após a mistura, teremos: $\frac{[B][H^+]}{[A]} = 4,5 \times 10^{-5} \Rightarrow [B] = 2,25 [A]$

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

$$\frac{[D]}{[C]^2} = 2$$

$$[C] = 0,5 [A]$$

$$[D] = 2 [C]^2$$

$$[B] = 2,25 [A]$$

$$[C] = 0,5 [A]$$

$$[D] = 2 [C]^2 = 0,5 [A]^2$$

$$[A] + [B] + [C] + [D] = 3,25 \Rightarrow 0,5 A^2 + 3,75 A - 3,25 = 0 \Rightarrow A = \frac{-3,75 \pm \sqrt{(3,75)^2 - 4 \times 0,5 \times (-3,25)}}{2 \times 0,5} \Rightarrow$$

$$A = 0,785 M$$

9) Uma amostra de massa 1g de determinado elemento radioativo $^{100}_{Z}Q$ (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 R.

Solução:



Recordando que $\frac{t_1}{2} = \ln 2/k = \frac{0,69}{k}$

Podemos escrever: $K_1 = \ln 2 / 23 = 0,03 \Rightarrow K_2 = \ln 2 / 34,5 = 0,02$

$$X_Q = e^{-k_1 t} = e^{-0,03t}$$

$$X_S = 1 + 2e^{-0,03t} - 3e^{-0,02t}$$

$$X_Q + X_R + X_S = 1 \Rightarrow X_R = 1 - X_Q - X_S \Rightarrow X_R = 1 - e^{-0,03t} - (1 + 2e^{-0,03t} - 3e^{-0,02t}) \Rightarrow X_R = 3e^{-0,02t} - 3e^{-0,03t}$$

X_R Máximo:

$$-0,02 \cdot 3e^{-0,02t} - (-0,03) \cdot 3e^{-0,03t} = 0 \Rightarrow -0,02 \cdot 3e^{-0,02t} + 0,03 \cdot 3e^{-0,03t} = 0 \Rightarrow 0,03 \cdot 3e^{-0,03t} = 0,02 \cdot 3e^{-0,02t} \Rightarrow$$

$$\frac{e^{-0,02t}}{e^{-0,03t}} = \frac{3}{2} \Rightarrow e^{0,01t} = \frac{3}{2} \Rightarrow 0,01t \ln e = \frac{\ln 3 - \ln 2}{0,01} = 41 \text{Anos}$$

$$X_R (\text{máximo}) = 3e^{-0,02t} - 3e^{0,03t} \Rightarrow X_R (\text{máximo}) = 3e^{-0,02 \cdot 41} - 3e^{-0,03 \cdot 41} \Rightarrow X_R (\text{máximo}) = 0,444$$

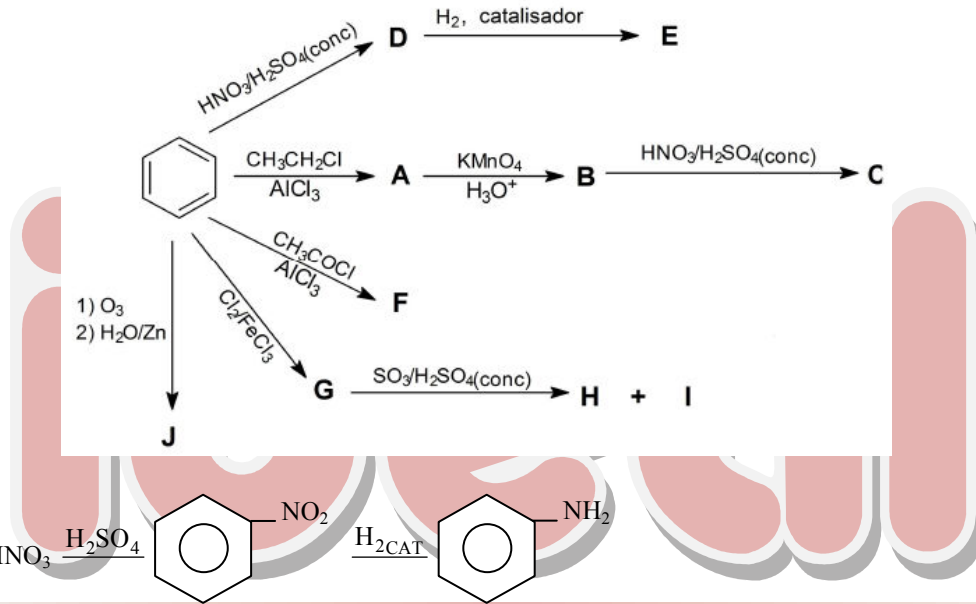
$$X_R = \frac{n_R}{n_T} \rightarrow n_R = X_R \cdot n_T$$

$$n_R = 0,444 \cdot 0,01$$

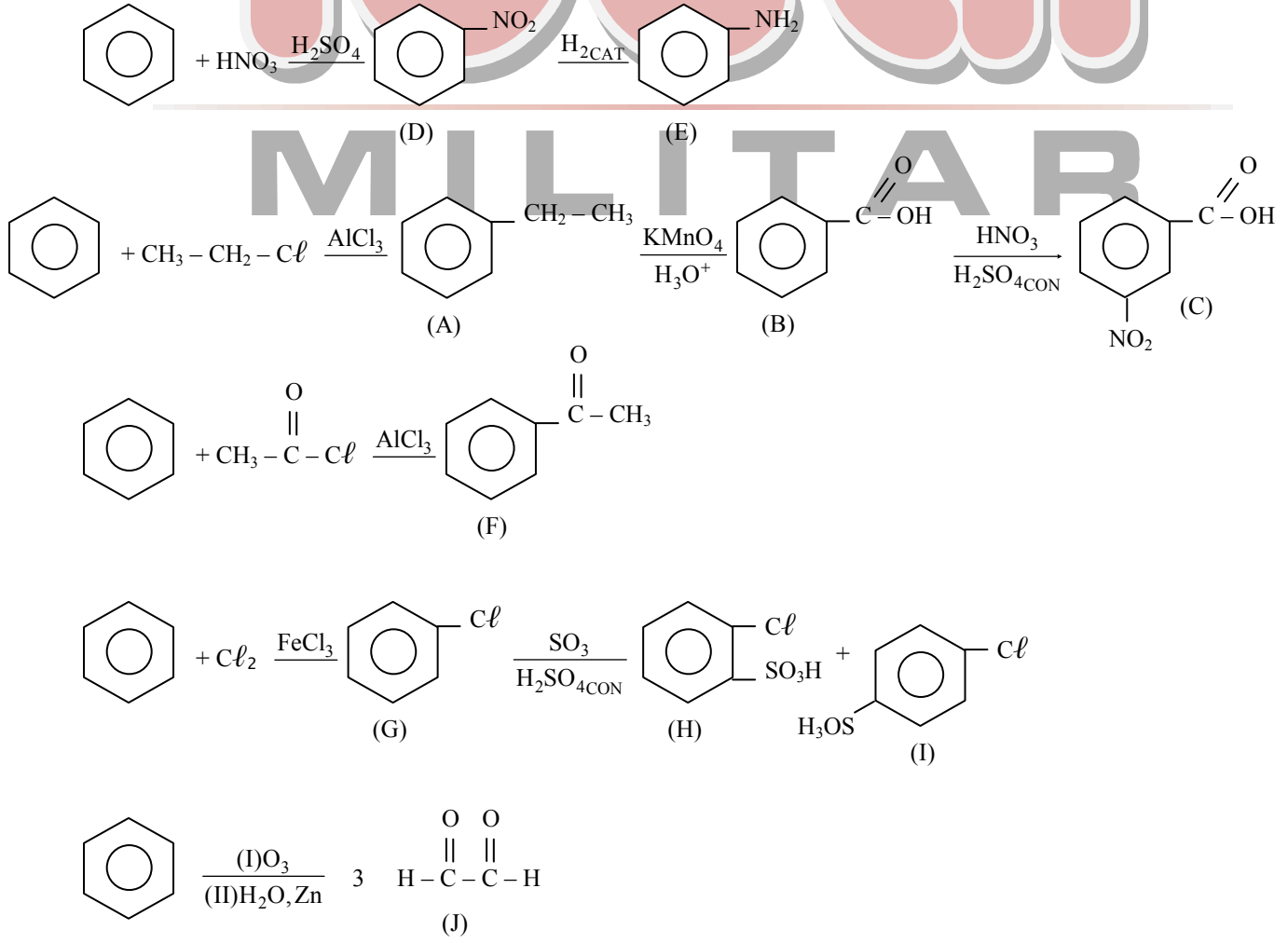
$$n_R = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mols}$$

$$m_R = n_R \cdot M_R = 0,42 \text{g}$$

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



Solução:



DADOS

Massas atômicas (u.m.a.)

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

Dados termodinâmicos:

	Fe(s)	Fe ₃ C(s)	CH ₄ (g)	H ₂ (g)
ΔH_f° (kJ.mol ⁻¹)	0	25,10	-74,80	0
ΔS° (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: $\Delta G = -nFE$ $1F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

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



Solução Ideal – IME 2009 Química

Este gabarito foi totalmente elaborado pela equipe de professores de Física do Ideal Militar

Equipe de Química

Prof. Pimentel
Prof. Aquino

Coordenação

Marcelo Rufino

Digitação

Leila Valéria
Cynthia Siqueira