

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

**IME 2008**

**DICAS PARA A  
PROVA DE QUÍMICA**

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

**(19) 3251 1012**

**A QUÍMICA NO IME**

A prova de química do IME realmente é uma prova para engenheiros (ou futuros engenheiros). Temos que uma ou duas questões por ano apresentam grau de interdisciplinaridade tamanho, que em determinados momentos, não se consegue notar qual seria o assunto principal: trata-se realmente de química, ou é apenas um pretexto para uma abordagem diferente de física e matemática? Este estilo de prova favorece o candidato que apresente domínio equilibrado entre as três disciplinas de exatas (e não somente em Química).

Em linhas gerais, pressão (hidrostática), transferência de calor (calor sensível) e termodinâmica são tópicos geralmente aprendidos nas aulas de física freqüentemente cobrados nas provas de química do IME. A matemática aparece em vários momentos, inclusive com questões de elevado nível. Por exemplo, em 2004 houve uma questão que cobrava a soma de uma seqüência recursiva.

O IME apresenta um enfoque bastante quantitativo para as questões: Estequiometria está bastante presente; lei das velocidades, eletroquímica, termoquímica, propriedades coligativas, entre outros assuntos também aparecem com freqüência. Entretanto, esta abordagem não deixa de lado a parte qualitativa da química, que também é cobrada de maneira inteligente e profunda.

Alguns assuntos são dignos de menção:

- **Propriedades coligativas:** Desde 1996, temos em todos os anos uma questão a respeito deste tópico, geralmente com abordagem bastante quantitativa (cálculo do aumento da temperatura de ebulição, da massa do soluto que causa determinado abaixamento da pressão de vapor...) sem dispensar a necessidade do conhecimento teórico do assunto. Mais adiante neste material há um resumo deste tópico, com exemplos de como o IME costuma abordá-lo.

- **Cinética:** Na última década este assunto foi cobrado em 10 questões. Em cerca de 50% dos casos são questões de nível médio, normalmente apresentando uma tabela da velocidade de determinada reação para cada concentração de reagente como será apresentado neste material. Entretanto, nos últimos 4 anos, o IME apresentou uma tendência de cobrar cinética da radioatividade e até mesmo outros tópicos de cinética mais avançados. Também preparamos um material que poderá ajudá-lo a relembrar o assunto.

- **Eletroquímica:** A ênfase do estudo de eletroquímica no IME é a parte estequiométrica. Assim, neste material, faremos uma breve descrição dos dois principais processos estudados na eletroquímica (PILHAS e ELETRÓLISE) e apresentaremos alguns exemplos de como a estequiometria aparece na eletroquímica (7 exercícios em 10 anos). Existe ainda uma tendência de processos eletroquímicos relacionados com termodinâmica (2004 e 2006), que também será abordada neste material.

- **Orgânica:** o vestibular do IME é conhecido por suas questões de química orgânica. Normalmente são questões trabalhosas, que envolvem vários aspectos a serem analisados para sua resolução. As reações químicas aparecem com maior freqüência, apesar de eventualmente termos questões de isomeria e até mesmo de identificação de funções orgânicas. Isto indica que a banca busca os candidatos que foram além da simples memorização de estruturas e reações: o perfil esperado é de estudantes que consigam relacionar os conceitos mais básicos e uni-los em um problema prático.

Assim, a prova de química do IME é uma prova particular. Quem gosta de exatas tem prazer em fazê-la, pois em muitos momentos você se depara com um problema desafiador, que envolve conhecimentos diversos. Você nota como a química e a física, sempre apoiados pela matemática, se complementam! Com certeza é um grande desafio, para o qual você certamente está se preparando há algum tempo. Vale a pena tanto esforço, pois o prêmio é gratificante: aprovação numa das melhores engenharias do país! Esta prova é apenas mais um passo em sua carreira de sucesso!

A equipe Elite apóia você nesta jornada e lhe dedica este resumo dos principais tópicos comentados, com exemplos de como o IME aborda cada assunto. Os assuntos foram escolhidos cuidadosamente, pois apresentam elevada probabilidade de serem cobrados novamente. Então:

**Bons estudos!**

**PROPRIEDADES COLIGATIVAS**

Este tópico é de extrema relevância no vestibular do IME. Nos últimos 11 anos, temos que foram cobradas 11 questões (uma por ano). Assim, 10% da prova está garantida para o candidato que conhece bem este assunto.

Estudaremos algumas propriedades físicas de uma substância, que sofrem influência da adição de um soluto. Estas são as propriedades coligativas. Analisaremos como essas propriedades variam e como trabalhar melhor com soluções, observando suas propriedades físicas.

**Pressão de vapor**

Um recipiente fechado, contendo um líquido evapora parcialmente, até saturar o meio gasoso. A fase líquida estará em permanente contato com a fase vapor em equilíbrio dinâmico

Neste momento, o vapor exerce sobre o líquido a pressão máxima de vapor (maior pressão possível)

Pressão máxima de vapor de um líquido é a pressão que seu vapor exerce, num recipiente fechado, quando está em equilíbrio com o líquido, a uma certa temperatura.

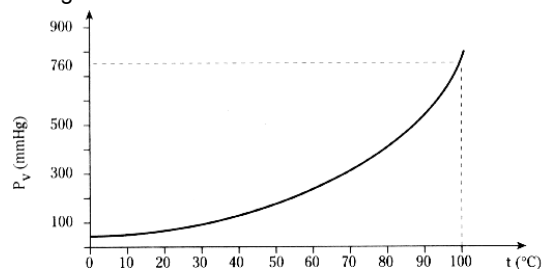
Temos que:

- o volume da fase gasosa **NÃO** altera a pressão de vapor de um líquido

- o volume da fase líquida **NÃO** altera a pressão de vapor.

- **o aumento da temperatura acarreta num aumento da pressão de vapor de um líquido.**

Colocando num gráfico os valores de pressão de vapor observados quando alteramos a temperatura de um sistema contendo água pura obtemos o seguinte resultado:



Ainda analisando os fatores que influenciam a pressão de vapor, temos que líquidos diferentes têm pressão de vapor diferentes. Os **líquidos mais voláteis** apresentam **maior pressão de vapor**, pois as moléculas passam mais facilmente para o estado de vapor.

**OB.S.: Temperatura de ebulição de um líquido**

Para um líquido entrar em ebulição, é necessário que sua pressão de vapor seja igual à pressão atmosférica.

Como o aquecimento aumenta a pressão de vapor conforme visto no gráfico anterior, o líquido eventualmente irá entrar em ebulição. Outra maneira de efetuar a ebulição é diminuirmos a pressão ambiente, de modo que a pressão externa se iguale à pressão do líquido na temperatura dada.

**EFEITOS COLIGATIVOS**

Todos os efeitos coligativos são dependentes apenas na **concentração de partículas** na solução.

• **Tonosopia:** Em uma solução, a pressão de vapor de cada um dos participantes é proporcional à sua fração molar. No caso de uma solução com um soluto não volátil, despreza-se a pressão de vapor do soluto e temos que a pressão de vapor da mistura é dada pela nova pressão de vapor do solvente, calculada a partir da lei de Raoult:

$$\text{Lei de Raoult: } P = X_2 \cdot P_2 \text{ ou } \Delta P = X_1 \cdot P_2$$

Para soluções bastante diluídas, pode-se utilizar  $\Delta P/P_2 = K_T \cdot W \cdot i$

Onde:

-  $K_T$  é a constante tonométrica e pode ser calculada em função da

massa molar da solução pela equação  $K_T = \frac{M_2}{1000}$

-  $W$  é a molalidade da solução e é a relação entre o número de

mols de soluto e a massa da solução em kg:  $W = \frac{n_1}{m_2(\text{kg})}$

-  $i$  é o fator de Van't Hoff e corresponde ao número de mols de partículas que se encontram em solução após fazermos a dissolução de 1 mol de soluto.

**EXEMPLO: IME 2005**

Determine o abaixamento relativo da pressão de vapor do solvente quando 3,04 g de cânfora (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O) são dissolvidos em 117,2 mL de etanol a 25 °C.

**SOLUÇÃO:**

**1ª Solução:**

$$\frac{\Delta p}{p} = K_t \times W \times i$$

$i = 1$ , uma vez que o soluto é molecular.

$$K_t = \frac{\text{massa molar do solvente}}{1000} \quad (\text{o solvente é o etanol})$$

Usando índice 1 para soluto e índice 2 para solvente:

$$W = \frac{m_1}{M_1} \times \frac{1000}{m_2} \Rightarrow W = \frac{3,04}{152} \times \frac{1000}{m_2}$$

$$m_2 = d \times V \Rightarrow m_2 = \frac{785 \times 10^3 \text{ g}}{10^6 \text{ mL}} \times 117,2 \text{ mL} \Rightarrow m_2 = 92,0 \text{ g}$$

$$W = \frac{3,04}{152} \times \frac{1000}{92} \Rightarrow W = 0,217$$

$$\frac{\Delta p}{p} = 46 \times 10^{-3} \times 0,217 \Rightarrow \frac{\Delta p}{p} = 9,98 \times 10^{-3}$$

$$\frac{\Delta p}{p} = 9,98 \times 10^{-3} \text{ é o abaixamento relativo da pressão de vapor.}$$

**2ª Solução:**

Como se trata de uma solução molecular, o abaixamento relativo da pressão de vapor do solvente é dado pela fração molar do soluto (lei de Raoult).

$$\frac{\Delta p}{p} = X_{\text{soluto}}$$

Cânfora – massa molar = 152 g/mol

Etanol – massa molar = 46 g/mol

$$\frac{\Delta p}{p} = X_{\text{soluto}} = \frac{\frac{3,04}{152}}{\frac{3,04}{152} + \frac{117,2 \times 0,785}{46}} \Rightarrow X_{\text{soluto}} = \frac{0,02}{0,02 + 2} = \frac{1}{101}$$

$$\Rightarrow X_{\text{soluto}} = 9,901 \times 10^{-3}$$

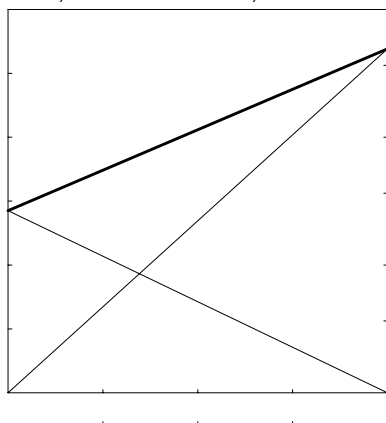
$$\text{Assim: } \frac{\Delta p}{p} = X_{\text{soluto}} = 9,901 \times 10^{-3}$$

OBS.: Quando temos a dissolução de um soluto volátil, temos que a pressão de vapor da solução é igual à soma das pressões de vapor parcial de cada um dos componentes desta solução. Note que, segundo a lei de Raoult, quando dois líquidos infinitamente miscíveis são postos juntos, a pressão de vapor de cada um é reduzida pela pressão de vapor do outro, de maneira que cada componente em uma solução contribui proporcionalmente a sua fração molar na mistura. A pressão total de vapor é igual a soma das pressões de vapor exercidas por cada componente, na mistura. Assim, temos:

$$p_a = X_a \cdot p_{0a}$$

$$p_b = X_b \cdot p_{0b}$$

$$p_{\text{mistura}} = p_a + p_b$$



Os gráficos das pressões parciais de cada componente na mistura e da pressão total

• **Ebulioscopia:** aumento da temperatura de ebulição do solvente ao adicionarmos soluto não volátil.

Assim como a pressão de vapor, temos que a temperatura de ebulição irá depender apenas da molalidade da solução (independe da natureza do soluto). Analogamente à expressão que relaciona o abaixamento da pressão de vapor à molalidade, podemos analisar o aumento da temperatura de ebulição à concentração molal do soluto, através de uma constante, que chamamos de constante ebulioscópica. Assim:

$$\Delta t_E = K_E \cdot W \cdot i$$

**EXEMPLO: IME 2004**

Na produção de uma solução de cloreto de sódio em água a 0,90% (p/p), as quantidades de solvente e soluto são pesadas separadamente e, posteriormente, promove-se a solubilização. Certo dia, suspeitou-se que a balança de soluto estivesse descalibrada. Por este motivo, a temperatura de ebulição de uma amostra de solução foi medida, obtendo-se 100,14 °C. Considerando o sal totalmente dissociado, determine a massa de soluto a ser acrescentada de modo a produzir um lote de 1000 kg com a concentração correta. (dado constante ebulioscópica da água 0,52 K.kg/mol)

**SOLUÇÃO:**

Através da propriedade coligativa conhecida como ebuliometria ou ebulioscopia, determinamos a concentração molal da referida solução:  $\Delta t_{eb} = k_{eb} \cdot W \cdot i \Rightarrow 100,14 - 100,00 = 0,52 \cdot W \cdot 2 \Rightarrow W = 0,1346$  molal, isto é, 0,1346 mol de NaCl/1000 g de H<sub>2</sub>O.

Deseja-se obter uma solução de NaCl em H<sub>2</sub>O 0,90%(p/p) o que traduz 9 g do referido sal em 1000 g de solução, isto é, em 991 g de H<sub>2</sub>O.

Em relação a primeira solução citada (0,1346 mol de NaCl/1000 g de H<sub>2</sub>O) traduzindo-se em massa, teríamos 7,8741 g do sal para cada 1000g de H<sub>2</sub>O, fazendo-se a proporção para 991 g de H<sub>2</sub>O encontraríamos o valor de 7,803 g do sal, como necessitamos de 9 g do sal para a referida quantidade de H<sub>2</sub>O teríamos que acrescentar 1,197 g de NaCl à 998,803 g da primeira solução.

Como a questão refere-se a 1000 kg de solução todas as quantidades devem ser adotadas na unidade kg, isto é, acrescentar 1,197 kg de NaCl a 998,803 kg da primeira solução.

• **Crioscopia:** abaixamento da temperatura de congelamento do solvente ao adicionarmos soluto não volátil.

Como nos outros efeitos coligativos observados, essa alteração depende apenas da concentração do soluto, não importando a natureza do soluto. Essa diminuição é proporcional à molalidade segundo uma constante K<sub>C</sub> analogamente ao aumento da temperatura. Assim:

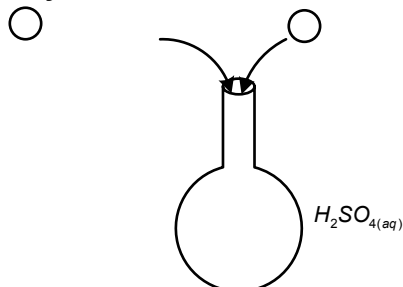
**EXEMPLO: IME 2006**

Em um balão contendo ácido sulfúrico concentrado foram colocados 1,250 mols de tolueno. A seguir foram gotejados 10,0 mols de ácido nítrico concentrado, mantendo o sistema sob agitação e temperatura controlada, o que gerou uma reação cuja conversão de tolueno é de 40%. Ao final do processo, separou-se todo o produto obtido.

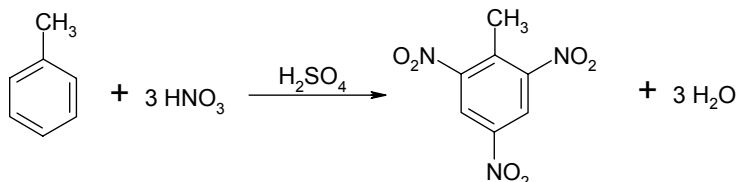
Ao produto da reação acima foram acrescentados 7,50 g de uma substância **A**, de peso molecular 150 g e 14,8 g de outra substância **B**, de peso molecular 296 g. A mistura foi dissolvida em 2,00 X 10<sup>3</sup> g de um solvente orgânico cuja constante crioscópica é 6,90°C kg/mol.

Determine a variação da temperatura de solidificação do solvente orgânico, considerando que o sólido obtido e as substâncias **A** e **B** não são voláteis e não reagem entre si.

**Solução:**



O tolueno em contato com ácido nítrico na presença H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> forma o trinitro-tolueno, de acordo com a equação:



Como a reação tem um rendimento de 40%

$$1 \text{ mol Tolueno} \quad \text{---} \quad 0,4 \text{ mol TNT}$$

$$1,250 \text{ mol Tolueno} \quad \text{---} \quad n_{\text{TNT}}$$

$$n_{\text{TNT}} = 0,5 \text{ mols}$$

Ao produto da reação – TNT – devidamente isolado, foram acrescentados:

$$- 7,5 \text{ gramas de A: } n = \frac{7,50}{150} = 0,05 \text{ mol de A}$$

$$- 14,8 \text{ gramas de B: } n = \frac{14,8}{296} = 0,05 \text{ mol de B}$$

Assim, temos um total de 0,05 mols de A, 0,05 mols de B e 0,5 mols de TNT, totalizando 0,6 mols de partículas (assumindo que A e B não reagem com o solvente nem com qualquer componente da mistura e além disso não se ionizam ou dissociam)

Assim, o abaixamento da temperatura de congelamento é dada por:

$$\Delta T_c = K_c \cdot W = K_c \cdot \frac{n_1}{M_2}$$

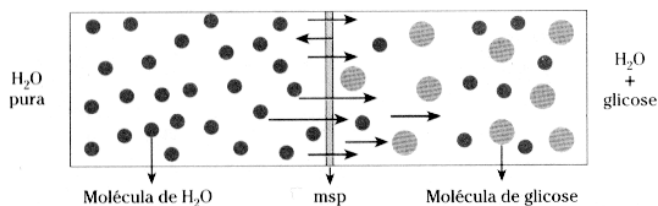
$$\Delta T_c = 6,9 \cdot \frac{0,6}{2}$$

$$\Delta T_c = 2,07 \text{ }^\circ\text{C}$$

**Observação:** para que o efeito crioscópico acima ocorra é necessário que A e B sejam perfeitamente solúveis no solvente orgânico em questão.

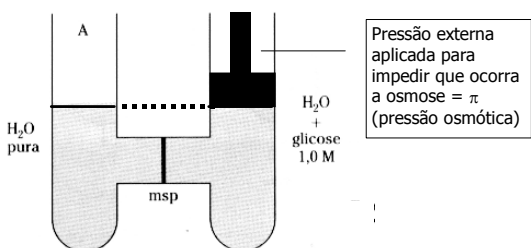
**• Pressão osmótica:**

Quando água pura e uma solução de glicose são colocadas em um frasco separados por uma *membrana semipermeável* (permeável apenas para o solvente), temos que esta membrana permite a passagem de solvente em ambas as direções, mas no intuito de diluir o meio mais concentrado, a passagem de água do meio mais diluído para o meio mais concentrado é predominante.



O fenômeno que permite a passagem do solvente, do meio mais diluído para o meio mais concentrado, através de uma membrana semipermeável é denominado **osmose**.

É possível impedir a passagem das moléculas do solvente da membrana (impedir a osmose). Para que isso ocorra deveremos aplicar sobre a solução uma pressão externa. Essa pressão deve ser igual à pressão do líquido passando através da membrana para impedir completamente a osmose. A pressão do líquido ao passar pela membrana é chamada de **pressão osmótica da solução** ( $\pi$ )



Experimentalmente comprova-se que a pressão osmótica de soluções muito diluídas de solutos moleculares (não-eletrólitos) é

diretamente proporcional à concentração molar do soluto (molaridade). É proporcional também à temperatura. Assim:

$$\pi = \frac{n_1}{V} \cdot R \cdot T \cdot i$$

onde R é a constante de proporcionalidade e tem o mesmo valor da constante universal dos gases.

**EXEMPLO: IME 2000**

Um instrumento desenvolvido para medida de concentração de soluções aquosas não eletrolíticas, consta de:

- um recipiente contendo água destilada;
- um tubo cilíndrico feito de uma membrana semipermeável, que permite apenas passagem de água, fechado em sua extremidade inferior;
- um sistema mecânico que permite comprimir a solução no interior do tubo, pela utilização de pesos de massa padrão.

O tubo cilíndrico possui uma seção transversal de  $1,0 \text{ cm}^2$  e apresenta duas marcas distanciadas de  $12,7 \text{ cm}$  uma da outra.

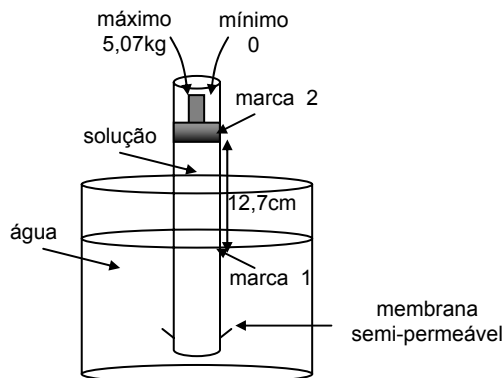
Para medir a concentração de uma solução, coloca-se a solução em questão no interior do tubo, até atingir a primeira marca. Faz-se a imersão do tubo no recipiente com água, até que a primeira marca fique no nível da superfície da água do recipiente. Comprime-se então a solução no tubo, adicionando as massas padrão, até que, no equilíbrio, a solução fique na altura da segunda marca do tubo, anotando-se a massa total utilizada.

Devido a considerações experimentais, especialmente da resistência da membrana, o esforço máximo que pode ser aplicado corresponde à colocação de uma massa de  $5,07 \text{ kg}$ .

Considerando a massa específica das soluções como sendo a mesma da água e que todas as medidas devem ser realizadas a  $27 \text{ }^\circ\text{C}$ , calcule as concentrações mínima e máxima que tal instrumento pode medir.

- Dados:  $1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 10,33 \text{ m H}_2\text{O} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ;  
 aceleração da gravidade =  $9,80 \text{ m/s}^2$ ;  
 constante universal dos gases =  $0,082 \text{ atm.L/mol.K}$ ;  
 massa específica da água a  $27 \text{ }^\circ\text{C} = 1,00 \text{ g/cm}^3$ .

**Solução:** Esquemáticamente, podemos representar:



A pressão osmótica  $\pi$  pode ser expressa por:  $\pi = P_{\text{massas}} + P_{\text{coluna de H}_2\text{O}}$

A pressão osmótica mínima ocorre quando  $P_{\text{massas}} = 0$  e a máxima para a pressão exercida pelas massas antige o limite de  $5,07 \text{ kg}$ .

Em ambos os casos a  $P_{\text{coluna de H}_2\text{O}}$  é a mesma e pode ser calculada por:

$$10,33 \text{ m H}_2\text{O} \rightarrow 1 \text{ atm}$$

$$0,127 \text{ m H}_2\text{O} \rightarrow P_{\text{coluna de H}_2\text{O}} \Rightarrow P_{\text{coluna de H}_2\text{O}} = 1,23 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$$

$$\text{Assim: } \pi_{\text{mínimo}} = P_{\text{coluna de H}_2\text{O}} \Rightarrow \pi_{\text{mínimo}} = 1,23 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$$

A pressão devido à massa máxima (máxima pressão osmótica) pode ser calculada por:

$$P_{\text{massa}} = \frac{mg}{S} \Rightarrow P_{\text{massa}} = \frac{5,07 \cdot 9,8}{10^{-4}} \Rightarrow P_{\text{massa}} = 496860 \text{ Pa} = 4,9 \text{ atm}$$

$$\text{Logo } \pi_{\text{máximo}} = P_{\text{coluna de H}_2\text{O}} + P_{\text{máximo}}$$

$$\text{Já que a } P_{\text{coluna de H}_2\text{O}} \ll P_{\text{massa}} \Rightarrow \pi_{\text{máximo}} \approx P_{\text{máximo}} \approx 4,9 \text{ atm}$$

Mas:  $\pi = MRT_i$ , onde  $i = 1$  pois o soluto não é iônico.

$$\text{Logo: } \pi = MRT \begin{cases} \pi_{\text{mínimo}} = M_{\text{mínimo}} RT \\ \pi_{\text{máximo}} = M_{\text{máximo}} RT \end{cases}$$

$$1,23 \cdot 10^{-2} = M_{\text{mínimo}} \cdot 0,082 \cdot 300 \Rightarrow M_{\text{mínimo}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$4,9 = M_{\text{máximo}} \cdot 0,082 \cdot 300 \Rightarrow M_{\text{máximo}} \approx 0,2 \text{ M}$$

Resumindo a parte quantitativa de propriedades periódicas, temos:

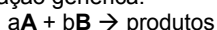
	Solução molecular	Solução iônica
<b>Tonometria</b>	$\Delta P = X_1 \cdot P_2$ $\Delta P/P_2 = K_T \cdot W$	$\Delta P = X_1 \cdot P_2 \cdot i$ $\Delta P/P_2 = K_T \cdot W \cdot i$
<b>Ebuliometria</b>	$\Delta t_E = K_E \cdot W$	$\Delta t_E = K_E \cdot W \cdot i$
<b>Criometria</b>	$\Delta t_C = K_C \cdot W$	$\Delta t_C = K_C \cdot W \cdot i$
<b>Pressão osmótica</b>	$\pi = M \cdot R \cdot T$	$\pi = M \cdot R \cdot T \cdot i$

Obs:  $i = 1 + \alpha (q - 1)$

**CINÉTICA**

**Lei da ação das massas:** A cada temperatura, a velocidade de uma reação é diretamente proporcional ao produto das concentrações molares dos reagentes, elevadas a expoentes determinados experimentalmente.

Considere a seguinte reação genérica:



A velocidade desta reação pode ser calculada pela expressão:

$v = k [A]^p [B]^q$

onde

- **p e q** são experimentalmente determinados
- **k** = constante de velocidade de reação; aumenta com a temperatura
- **p** = ordem da reação em relação a **A**
- **q** = ordem da reação em relação a **B**
- **p + q + ...** = ordem da reação

**Obs.:** para reagente(s) gasoso(s) temos que a pressão de um gás é diretamente proporcional à sua concentração em mol/L. Por isso, no caso de reagente(s) gasoso(s), a lei de velocidade pode ser expressa em termos de pressão.

Para  $aA_{(g)} + bB_{(g)} \rightarrow \text{produtos}$ , temos:

$v = k \cdot p_A^p \cdot p_B^q$

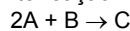
**CASO A: Reação elementar**

Reação elementar é aquela que ocorre numa única etapa. Numa reação elementar os expoentes a que devem ser elevadas as concentrações molares dos reagentes na expressão da velocidade são os próprios coeficientes dos reagentes na equação balanceada. Neste caso, para  $aA + bB + \dots \rightarrow \text{produtos}$ , temos:

$v = k [A]^a [B]^b \dots$

**EXEMPLO: IME 2002**

Considere a seguinte reação:



A partir dos dados fornecidos na tabela abaixo, calcule a constante de velocidade da reação e o valor da concentração X. Considere que as ordens de reação em relação aos reagentes são iguais aos respectivos coeficientes estequiométricos.

Teste	Concentração de A mol / L	Concentração de B mol / L	Velocidade da reação mol / L.s
1	10	X	v
2	X	20	2 v
3	15	30	13.500

**Solução:**

A lei de velocidade é  $v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$

Aplicando para o teste 1:

$v = k \cdot 10^2 \cdot x \rightarrow v = k \cdot 100 \cdot x$

Aplicando para o teste 2:

$2 \cdot v = k \cdot x^2 \cdot 20$

Dividindo as relações, obtemos  $0,5 = 5 / x \rightarrow x = 10 \text{ mol/L}$ .

Aplicando para o teste 3:

$13500 = k \cdot 15^2 \cdot 30 \rightarrow k = 2 \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}}$

**CASO B: Reação não elementar**

Quando uma reação química se desenvolve em duas ou mais etapas distintas, a velocidade da reação depende apenas da etapa lenta. Em outras palavras, podemos dizer que a etapa lenta é a que determina a velocidade da reação. Neste caso, os expoentes a que devem ser elevadas as concentrações molares dos reagentes na expressão da velocidade são os coeficientes da etapa lenta. Tipicamente, seus valores são obtidos experimentalmente.

**EXEMPLO: IME 2006**

Para a reação  $A + B \rightarrow C$  foram realizados três experimentos, conforme a tabela abaixo:

Experimento	[A] mol/L	[B] mol/L	Velocidade de reação mol/(L.min)
I	0,10	0,10	$2,0 \times 10^{-3}$
II	0,20	0,20	$8,0 \times 10^{-3}$
III	0,10	0,20	$4,0 \times 10^{-3}$

Determine:

- a lei da velocidade da reação acima;
- a constante de velocidade;
- a velocidade de formação de **C** quando as concentrações de **A** e **B** forem ambas 0,50 M.

**Solução:**

a) Sabemos que a lei da velocidade é dada por

$v = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y$

Precisamos descobrir o valor de x e y.

Observando os experimentos I e III, temos que ao dobrarmos a concentração de B, a velocidade da reação é dobrada. Assim,  $y = 1$

Observando os experimentos III e II, temos que ao dobrarmos a concentração de A, a velocidade da reação é dobrada. Assim,  $x = 1$ .

Portanto a lei da velocidade da reação é:

$v = k \cdot [A] \cdot [B]$

b) Para descobrirmos a constante da velocidade, basta substituir o valor das concentrações e da velocidade para qualquer experimento. Escolhendo o primeiro experimento, temos:

$v = k \cdot [A] \cdot [B]$   
 $2 \cdot 10^{-3} = k \cdot 0,1 \cdot 0,1$   
 $k = 0,2 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{min})$

c) Como  $v = 0,2 \cdot [A] \cdot [B]$ , temos que a velocidade da reação para concentrações de **A** e **B** iguais a 0,5 M é:

$v = 0,2 \cdot 0,5 \cdot 0,5$   
 $v = 0,05 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$

Assim, temos que a quantidade formada de C é 0,05 mols por cada litro a cada minuto, pois seu coeficiente estequiométrico é 1.

Assim, a velocidade de formação de **C** é 0,05 mol/(L.min)

**APROFUNDAMENTO - CINÉTICA**

Uma determinação importante no estudo da cinética de uma reação química é a da *ordem da reação*. Convém recordar, nos casos mais simples, o que se entende por *ordem da reação*. Sendo  $C_0$  a concentração inicial do reagente, e C a concentração do reagente decorrido em tempo t de reação, se  $dC/dt$  obedecer à equação

$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C^n$ , n será a ordem da reação.

A variação da concentração deve ser obtida em função do tempo em diversos casos.

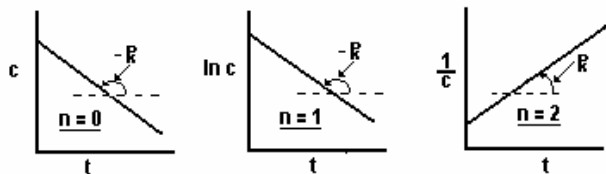
Se  $n = 0$  (reação de ordem zero), a equação obtida será  $C = C_0 - k \cdot t$ .

Se  $n = 1$  (reação de ordem um, ou de primeira ordem), a equação obtida será  $\ln C = \ln C_0 - k \cdot t$  :  $C = C_0 \cdot e^{-k \cdot t}$

Se  $n = 2$  (reação de ordem dois, ou de segunda ordem), a equação

obtida será  $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k \cdot t$  :  $C = \frac{C_0}{1 + C_0 \cdot k \cdot t}$

Medindo-se, durante um experimento, os valores de C em diferentes instantes t, nos casos aqui considerados serão obtidos os gráficos esquematicamente representados na figura abaixo.



**EXEMPLO: IME 2005**

O propeno pode ser obtido através da reação de isomerização do ciclopropano, conforme apresentado na reação abaixo:



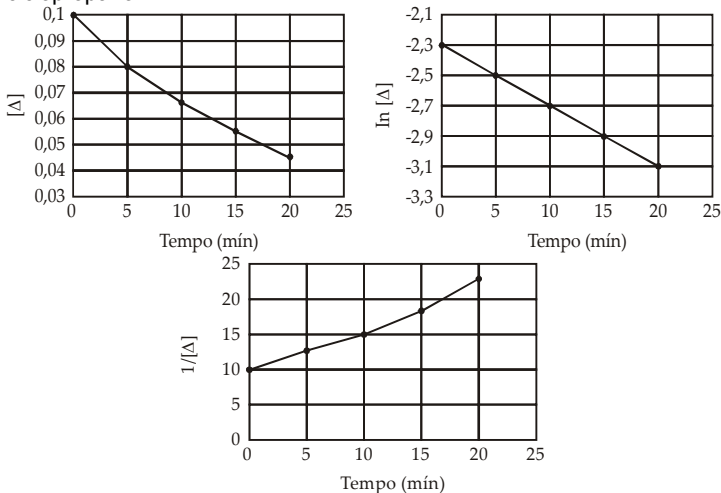
O estudo teórico da cinética, considerando diferentes ordens para esta reação, fornece as seguintes equações:

$[\Delta] = 0,100 - kt$ , se a reação for de ordem zero;

$\ln\left(\frac{[\Delta]}{0,100}\right) = -kt$ , se a reação for de primeira ordem; e

$\frac{1}{[\Delta]} - \frac{1}{0,100} = kt$ , se a reação for de segunda ordem,

onde k é a constante de velocidade. Seguindo este estudo, foram obtidos dados experimentais da concentração de ciclopropano  $[\Delta]$  ao longo do tempo t, apresentados nos gráficos abaixo em três formas diferentes. Considerando as informações mencionadas, determine a expressão da velocidade de reação para a isomerização do ciclopropano.



**SOLUÇÃO:**

Qualquer das representações será uma reta, desde que se tenha nos eixos:

a) Concentração molar x tempo → ordem zero

De fato, para ordem zero, tem-se:

$[\Delta] = 0,100 - kt$

Ou seja, **y = b - ax**

b) Logaritmo neperiano x tempo → 1ª ordem

Para 1ª ordem:

$\ln\left(\frac{[\Delta]}{0,100}\right) = -kt \Rightarrow \ln[\Delta] - \ln 0,100 = -kt \Rightarrow \ln[\Delta] = \ln 0,100 - kt$

Ou seja, **y = b - ax**

c) Inverso da concentração molar x tempo → 2ª ordem

Para 2ª ordem:

$\frac{1}{[\Delta]} = \frac{1}{0,100} + kt$

Ou seja, **y = b + ax**

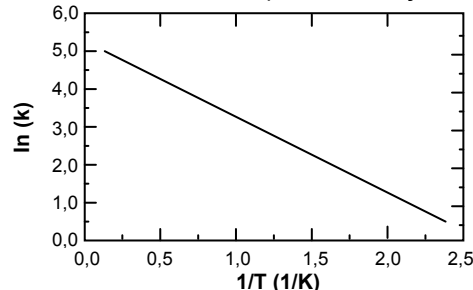
Das representações propostas, apenas uma é uma reta: a correspondente à reação de 1ª ordem, porque tem  $\ln[\Delta]$  no eixo das ordenadas.

Portanto a expressão da velocidade é  $v = k[\Delta]$ .

**Obs.:** Equação de Arrhenius é um outro tópico que pode ser cobrado no vestibular do IME e representa uma maneira de calcular qual é a constante de velocidade da reação. Observe o exemplo abaixo:

**EXEMPLO: ITA 1999**

A equação de Arrhenius  $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$  mostra a relação de dependência da constante de velocidade (k) de uma reação química com a temperatura (T), em kelvin (K), a constante universal dos gases (R), o fator pré-exponencial (A) e a energia de ativação (E<sub>a</sub>). A curva abaixo mostra a variação da constante de velocidade com o inverso da temperatura absoluta para uma dada reação química que obedece à equação acima. A partir da análise deste gráfico, assinale a opção que apresenta o valor da razão E<sub>a</sub>/R para essa reação.



- a) 0,42      b) 0,50      c) 2,0      d) 2,4      e) 5,5

**Solução:**

Temos que, do gráfico,  $y = m \cdot x + n$ . Como m é o coeficiente angular, da curva, temos:  $m = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{-5}{2,5} = -2$ . Assim:

$\ln(k) = -2 \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + n$

$\ln\left(A \cdot e^{-E_a/RT}\right) = -2 \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + n$

$\ln A + \ln\left(e^{-E_a/RT}\right) = -2 \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + n$

$\ln A - \frac{E_a}{RT} = -2 \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + n$

Comparando termo a termo, temos que  $\frac{E_a}{R} = 2$

**RADIOATIVIDADE**

**Cinética da desintegração radioativa**

**A. Velocidade de desintegração**

Define-se como velocidade (ou atividade) de desintegração:  $v = -\frac{dn}{dt}$

**B. Constante radioativa (C):**

Verifica-se experimentalmente que a velocidade de desintegração é proporcional ao número de átomos (analogamente a uma reação química de primeira ordem). Assim, podemos dizer que  $v = C \cdot n$

Esta constante C é chamada de constante radioativa ou constante de desintegração, sendo característica e fixa para cada isótopo radioativo

**C. Vida média (V<sub>m</sub>):**

A vida média é a média aritmética dos tempos de vida de todos os átomos do isótopo. É "como se fosse" uma expectativa de vida do isótopo.

Pode-se demonstrar, com alguns artifícios matemáticos, que a vida média é o inverso da constante radioativa:

$V_m = \frac{1}{C}$

**D. Período de meia-vida (P):**

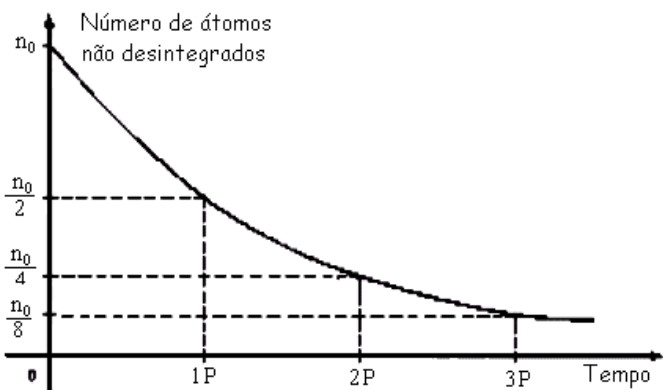
É o tempo necessário para que metade da amostra radioativa se desintegre. A cada vez que se passa um tempo igual ao período de meia vida, a quantidade de átomos se torna a metade daquela que se tinha inicialmente;

Assim depois de x períodos de meia-vida podemos dizer que a

quantidade de amostra é:  $n = \frac{n_0}{2^x} = n_0 \cdot 2^{-x} = n_0 \cdot 2^{-t/P}$

**E. Variação da quantidade com o tempo**

O gráfico do número de átomos não-desintegrados pelo tempo usando o que já é sabido a respeito de tempo de meia-vida tem a forma seguinte:



A curva acima é denominada curva de decaimento radioativo. Analogamente à reação química de primeira ordem, podemos utilizar para a modelagem da curva de decaimento, a expressão:

$$\ln(n) = -C \cdot t \text{ ou } n = n_0 \cdot e^{-C \cdot t}$$

Demonstra-se facilmente que as duas relações para a obtenção da quantidade da amostra  $\left( n = n_0 \cdot 2^{-t/P} \text{ e } n = n_0 \cdot e^{-C \cdot t} \right)$  são equivalentes e encontra-se :

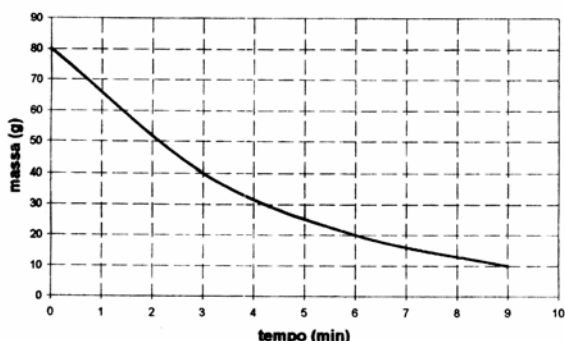
$$n_0 \cdot 2^{-t/P} = n_0 \cdot e^{\left(-\frac{t}{P}\right) \ln 2} \Rightarrow C = \frac{\ln 2}{P} = \frac{0,69}{P}$$

Resumindo, temos as seguintes relações matemáticas bastante importantes, visto que a maior parte dos enunciados se utiliza destes parâmetros:

Considerando que a velocidade  $v$  é dada por  $v = -\frac{dn}{dt}$ , temos que a quantidade de isótopos não desintegrados é dada por  $n = n_0 \cdot e^{-C \cdot t}$ . As relações entre a vida média, período de meia vida e a constante radioativa são expressas por:  $V_m = \frac{1}{C}$ ;  $C = \frac{\ln 2}{P} = \frac{0,69}{P}$ ;

**EXEMPLO: IME 2006**

Uma amostra de um determinado elemento  $Y$  tem seu decaimento radioativo representado pelo gráfico a seguir:



Determine o número de átomos não desintegrados quando a atividade do material radioativo for igual a  $2,50 \mu\text{Ci}$ .

**Solução:**

Pelo gráfico temos que o tempo de meia vida ( $P$ ) é igual 3 min (180 s)  
 $P = \ln 2 \cdot V_m$

$$180 = 0,7 \cdot V_m \Rightarrow V_m = \frac{180}{0,7} \text{ s}$$

$$V_m = \frac{1}{C} \Rightarrow C = \frac{1}{V_m} \Rightarrow C = \frac{1}{\frac{180}{0,7}} \Rightarrow C = \frac{0,7}{180} \text{ s}^{-1}$$

A velocidade de desintegração é dada por  $V = C N$  onde  $N$  é o número de átomos não desintegrados e  $C$  é a constante radioativa.

$$V = 2,5 \mu\text{Ci}$$

onde  $\text{Ci} = 3,70 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$  (desintegrações / segundo)

$$V = 2,5 \cdot 3,7 \cdot 10^{10} \cdot 10^{-6} = 9,25 \cdot 10^4 \text{ Bq}$$

$$N = V/C = \frac{9,25 \cdot 180}{0,7} \cdot 10^4$$

$$N = 2378,57 \cdot 10^4$$

$$N = 2,38 \cdot 10^7 \text{ átomos}$$

**OBS.:** A atividade de uma amostra com átomos radioativos (ou fonte radioativa) é medida em:

- Bq (Becquerel) = uma desintegração por segundo
- Ci (Curie) =  $3,7 \times 10^{10} \text{ Bq}$

**ELETROQUÍMICA**

Partiremos da convenção para processos eletroquímicos:

**Eletrodo onde ocorre oxidação**      **Eletrodo onde ocorre redução**

↓  
**Ânodo**

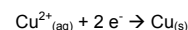
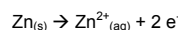
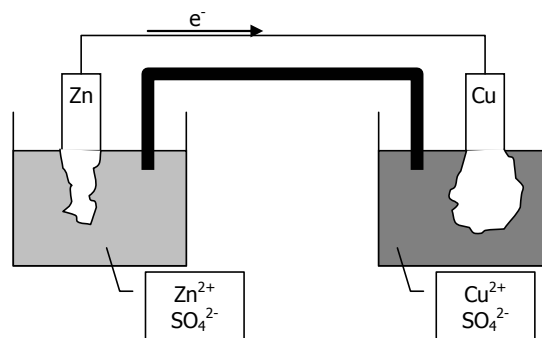
↓  
**Cátodo**

**PILHAS**

Certas substâncias possuem tendência de sofrer reações de oxidação e de redução, com troca de elétrons.

Se conseguíssemos fazer esses elétrons passarem por um circuito externo poderíamos aproveitar esse movimento ordenado dos elétrons (corrente elétrica).

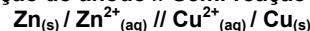
**Exemplo:** pilha de Daniell



OBS.: Em pilhas, o ânodo é o pólo negativo e o cátodo o pólo positivo

A representação sugerida pela IUPAC é a seguinte:

**Semi-reação do ânodo // Semi-reação do cátodo**



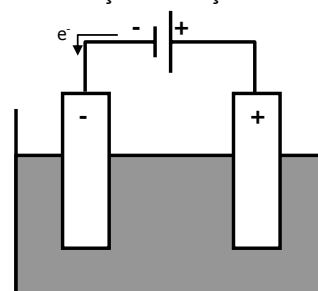
**ELETROLÍSE**

O processo de eletrólise é simples. Dois eletrodos de pólos contrários são mergulhados em um líquido que contenha ion livres. Os cátions migram para o pólo negativo (aqui denominado cátodo) e os ânions migram para o pólo positivo (aqui denominado como ânodo)

**Eletrólise ígnea** – Eletrólise utilizando o composto fundido.

**Eletrólise em meio aquoso** – Eletrólise utilizando uma solução aquosa de determinada substância.

Temos que a fonte externa impõe um fluxo de elétrons que faz com que ocorra reações de oxidação e redução em cada eletrodo.



**ESTEQUIOMETRIA DA ELETROQUÍMICA**

Nos últimos 10 anos, o IME cobrou 9 questões de eletroquímica, sendo que destas, 8 estavam relacionadas com a estequiometria em processos eletroquímicos. Isto demonstra o grande interesse da banca em avaliar se o candidato está preparado para trabalhar estequiometria (como na maior parte das questões da prova) associada com processos mais práticos, como por exemplo o consumo de uma bateria, ou então no tratamento de um certo material. Sendo assim, a probabilidade deste assunto ser abordado novamente é grande e é importante que o candidato se prepare adequadamente.

A base do estudo da estequiometria é relacionar a carga transportada pelo circuito e as grandezas que podem ser observadas, como massa, volume entre outras. É conhecido que o módulo da carga de um elétron é  $1,9 \cdot 10^{-19}$  C. Assim, calculando a quantidade de elétrons que circula em uma eletrólise podemos saber qual é a quantidade de produto formado no ânodo ou no cátodo.

Calculamos qual é a carga transportada por um mol de elétrons:

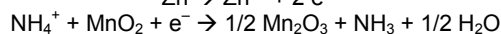
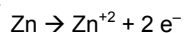
$$\begin{matrix} 1 \text{ elétron} & \text{---} & 1,9 \cdot 10^{-19} \text{ C} \\ 6 \cdot 10^{23} \text{ elétrons} & \text{---} & x \end{matrix}$$

$$x \cong 96500 \text{ C}$$

Essa é a carga total transportada por um mol de elétrons e é denominada 1 Faraday (F) e utilizaremos este fato para trabalhar a estequiometria na eletrólise. Analisemos o exemplo abaixo:

**EXEMPLO: IME 2002**

Um certo fabricante produz pilhas comuns, nas quais o invólucro de zinco funciona como anodo, enquanto que o catodo é inerte. Em cada uma, utilizam-se 5,87 g de dióxido de manganês, 9,2 g de cloreto de amônio e um invólucro de zinco de 80 g. As semi-reações dos eletrodos são:

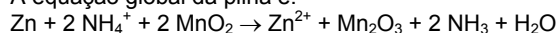


Determine o tempo que uma destas pilhas leva para perder 50% de sua carga, fornecendo uma corrente constante de 0,08 A.

Dado: Constante de Faraday:  $F = 96.500 \text{ C}$

**Solução:**

A equação global da pilha é:



Logo, a proporção reacional é 1 mol de Zn, 2 mols de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e 2 mols de  $\text{MnO}_2$ , com 2 mols de elétrons trocados na reação

Para considerarmos metade da carga da pilha, consideremos que metade do reagente limitante foi consumida. Na determinação do reagente limitante, calculamos a quantidade (em mols) de cada reagente:

$\text{Zn} \rightarrow \frac{80}{65,4} = 1,22$	$\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \frac{9,2}{53,5} = 0,172$	$\text{MnO}_2 \rightarrow \frac{5,87}{86,9} = 0,0675$
--	---	---

Comparando com os coeficiente estequiométricos, podemos notar que o reagente limitante é o  $\text{MnO}_2$ .

A proporção estequiométrica de  $\text{MnO}_2$  e elétrons é:

$$2 \text{ mols de } \text{MnO}_2 \quad \text{---} \quad 2 \text{ . mols de elétrons}$$

Como 1 mol de  $\text{MnO}_2$  equivale à massa molar de  $\text{MnO}_2$  (86,9 g) e 1 mol de elétron equivale à carga 96500 C, temos:

$$\begin{matrix} 2 \cdot 86,9 \text{ g} & \text{---} & 2 \cdot 96500 \text{ C} \\ m & \text{---} & \Delta Q \end{matrix}$$

Considerando o consumo de metade da quantidade de  $\text{MnO}_2$  e relacionando com a carga, temos

$$\begin{matrix} m = 0,5 \cdot 5,87 \text{ g} \\ \Delta Q = i \cdot \Delta t = 0,08 \cdot t \end{matrix}$$

$$\text{Assim, } t = \frac{0,5 \times 5,87 \times 96500}{0,08 \times 86,9} = 40740,43 \text{ s.}$$

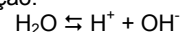
Este tempo corresponde a aproximadamente 11,32 h.

**A ELETROLISE AQUOSA**

Existe na **eletrólise aquosa** uma competição pela descarga de elétrons. Todos os ânions migram para o ânodo, porém somente um elemento conseguirá descarregar seus elétrons. Assim como tudo na natureza, uma ordem pré-determinada pelas características de cada elementos é seguida:

Metais alcalinos, alcalinos-terrosos e alumínio	$\text{H}^{+}$	Demais metais ( $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ etc.)
→ → → Facilidade de descarga crescente → → →		
Ânions oxigenados e fluoreto	$\text{OH}^{-}$	Ânions não oxigenados e hidrogeno-sulfato

Os íons  $\text{H}^{+}$  e  $\text{OH}^{-}$  estarão sempre participando desta “competição” pela descarga em uma solução aquosa, visto que a água sofre ionização, segundo a reação:



Assim, devemos escolher quem irá se descarregar em cada pólo da eletrólise. Caso sejam os íons da água, iremos notar a formação de gás hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e/ou gás oxigênio ( $\text{O}_2$ ). Isso acontece porque em uma solução aquosa existem íons  $\text{H}^{+}$  e  $\text{OH}^{-}$  que quando reduzidos ou oxidados geram  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  segundo as seguintes reações:



**OBS.:** Outro assunto recorrente no vestibular do IME é titulação. A **titulação** é uma técnica que consiste em juntar lentamente uma solução a outra até o término da reação entre seus solutos, com a finalidade de determinar a concentração de uma das soluções, a partir da concentração já conhecida da outra solução. Da simples análise estequiométrica, pode-se chegar a este resultado.

DICA: representando a molaridade por  $\mu$ , temos que o número de mols de soluto em uma solução é dado por  $n_1 = \mu \cdot V$

Observe o exemplo abaixo que relaciona estequiometria na eletrólise aquosa e titulação:

**EXEMPLO IME 2003**

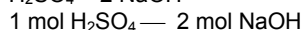
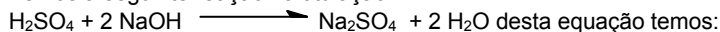
Uma célula eletrolítica de eletrodos inertes, contendo 1,0L de solução de ácido sulfúrico 30% em peso, operou sob corrente constante durante 965 minutos. Ao final da operação, retirou-se uma alíquota de 2,0 mL do eletrólito, a qual foi diluída a 50,0 mL e titulada com solução padrão 0,40 mol/L de hidróxido de sódio.

Sabendo-se que a titulação consumiu 41,8 mL da solução da base, determine a corrente que circulou pela célula. Considere que a massa específica da solução de ácido sulfúrico 30% em peso é  $1,22 \text{ g/cm}^3$  e a massa específica da água é  $1,00 \text{ g/cm}^3$ .

**SOLUÇÃO**

**Titulação:**

Temos a seguinte reação na titulação:



$$\mu_{\text{ácido}} \cdot V_{\text{ácido}} \text{ --- } \mu_{\text{base}} \cdot V_{\text{base}}$$

Fazendo  $V_{\text{ácido}} = 2 \text{ mL}$ ,  $V_{\text{base}} = 41,8 \text{ mL}$  e  $M_{\text{base}} = 0,4 \text{ mol/L}$  temos

$$\mu_{\text{ácido}} \cdot 0,050 \cdot 2 = 0,40 \cdot 0,0418 \cdot 1$$

$$\mu_{\text{ácido}} = 0,40 \cdot 0,418 \text{ mol/L (eletrólito diluído)}$$

**Diluição:**

Durante a diluição, o número de mols de ácido permaneceu constante

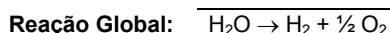
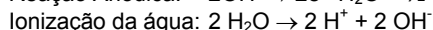
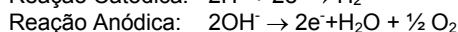
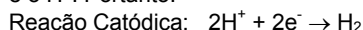
$$n_{\text{conc}} = n_{\text{diluído}}$$

$$(\mu \cdot V)_{\text{conc}} = (\mu \cdot V)_{\text{diluído}}$$

$$\mu_{\text{conc}} = 0,40 \cdot 0,418 \cdot 0,050 / 0,002 = 4,18 \text{ mol/L (eletrólito concentrado, após a eletrólise)}$$

Analisemos agora a eletrólise:

Temos que, pela preferência de descarga, o ânion que se oxida é o  $\text{OH}^{-}$  (maior potencial de oxidação que o  $\text{SO}_4^{2-}$ ) e o cátion que se reduz é o  $\text{H}^{+}$ . Portanto:



Assim, a eletrólise não alterará a quantidade de ácido sulfúrico (eletrólise da água). Assim, a partir dos dados do enunciado, podemos obter a quantidade de ácido sulfúrico (antes e depois da eletrólise, pois esta permanece inalterada).

Temos que, o eletrólito antes da eletrólise apresentava 30% de sua massa composta por ácido sulfúrico:

$$\text{Massa total} = \rho \times V$$

$$\text{Massa de H}_2\text{SO}_4 = 0,30 \times \rho \times V = 0,30 \times 1,22 \times 1000 = 366\text{g}$$

Como a massa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> não mudou ao longo da eletrólise (quem sofreu eletrólise foi a água), durante este processo teremos apenas uma alteração da quantidade de água. O volume final da solução pode ser calculado pela concentração de ácido após a eletrólise:

$$V_{\text{FINAL}} = n^\circ \text{ de mols} / \text{molaridade}$$

$$V_{\text{FINAL}} = \frac{366}{98 \times 4,18} = 0,893\text{L}$$

Sendo a variação de volume da solução igual ao volume de água que reagiu ao longo da eletrólise:

$$\Delta V_{\text{ÁGUA}} = 1 - 0,893 = 0,107\text{L} = 107\text{mL} \Rightarrow \text{massa de água} = \rho \times V = 107\text{g}$$

Temos que, a proporção de água consumida para carga trocada entre os eletrodos, de acordo com a reação global da eletrólise, é de: 1 mol H<sub>2</sub>O – 2 mols de elétrons

Como 1 mol de H<sub>2</sub>O tem massa igual a 18 g (massa molar) e 1 mol de elétrons tem carga igual a 96500 C (1 Faraday), temos que esta proporção pode ser reescrita

$$18\text{ g} \quad \text{---} \quad 2.96500\text{ C}$$

$$m_{\text{consumida}} \quad \text{---} \quad i \cdot \Delta t$$

Fazendo a massa consumida igual a 107 gramas (calculada anteriormente), temos que

$$107 \cdot 2 \cdot 96500 = 18 \cdot i \cdot \Delta t$$

$$i \cdot \Delta t = \frac{107 \cdot 2 \cdot 96500}{18}$$

Como o tempo de funcionamento da célula é de 965 minutos (965.60 segundos), temos:

$$i \cdot 60 \cdot 965 = \frac{107 \cdot 2 \cdot 96500}{18} \Rightarrow i = 19,8\text{ A}$$

## ELETRÓQUÍMICA E TERMODINÂMICA

Em 2004, e posteriormente em 2006, o IME buscou relacionar eletroquímica e termodinâmica. Apesar (e talvez por causa disso) deste assunto fugir do escopo do ensino médio, ele é um forte candidato para ser cobrado na prova deste ano, visto que o claro objetivo da banca é selecionar aqueles que se prepararam especificamente para este vestibular. Como o assunto já foi cobrado algumas vezes, a banca espera que quem busca entrar no IME tenha este conhecimento e o utiliza para separar aqueles que colocaram o IME como segunda opção. E a tendência é que o nível de exigência neste tópico fique cada vez maior.

Podemos relacionar a variação de energia livre de Gibbs da reação e a diferença de potencial da pilha através da seguinte equação:

$$\Delta G_{\text{reação}} = -n.F.E$$

Abaixo veremos como chegamos nesta conclusão:

No caso da pilha a T e p constantes, temos que

$$\Delta G = W_{e,\text{máx.}} \text{ (trabalho elétrico máximo)}$$

Dado que:

- para medir o trabalho elétrico máximo a pilha deve estar operando de forma reversível.

- esta condição é possível quando o potencial da pilha pode ser equilibrado pelo potencial oposto de uma fonte externa.

Com esta última condição satisfeita, podemos considerar que, ao ligarmos uma fonte externa com ddp (E) que impõe uma corrente nula. Esta ddp da fonte externa tem o mesmo valor da força eletromotriz (fem) da pilha.

**Relação entre E e a energia de Gibbs da reação ( $\Delta G_{\text{reação}}$ ).**

No caso da pilha a T e p constantes:  $\Delta G = W_{e,\text{máx}}$  ou  $dG = dW_{e,\text{máx}}$ .

Lembrando que:  $dG = \Delta G_{\text{reação}} dE$ , teremos que:  $dW_{e,\text{máx}} = \Delta G_{\text{reação}} dE$

Para uma reação que avança dE, N.dE elétrons passam pelo circuito externo (N = número de elétrons).

Como o número de elétrons N é igual ao produto do número de mols de elétrons e o número de avogadro ( $N = n \cdot N_A$ ), temos que a carga total transferida entre os dois eletrodos é:

$$-n \cdot e \cdot N_A \cdot dE = -n \cdot F \cdot dE$$

Onde

e = módulo da carga do elétron

N<sub>A</sub> = número da Avogadro

F é a carga por mol de elétrons (a constante de Faraday).

Assim o trabalho efetuado quando uma carga infinitesimal  $-n \cdot F \cdot dE$  passa do ânodo para o cátodo é:

$$dW_e = -n \cdot F \cdot E \cdot dE$$

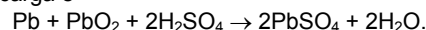
Lembre-se que o trabalho elétrico é definido por:  $dW_e = E \cdot dq$  (produto da diferença de potencial que uma carga percorre por esta carga)

Como:  $dW_e = \Delta G_{\text{reação}} \cdot dE$ , temos  $\Delta G_{\text{reação}} = -n \cdot F \cdot E$

Com n = número de mols de elétrons que passam pelo circuito por mol de reação, F é a constante de Faraday e E é a diferença de potencial fornecida pela pilha. Esta é a relação que tem aparecido neste vestibular.

## EXEMPLO IME 2006

Os eletrodos de uma bateria de chumbo são de Pb e PbO<sub>2</sub>. A reação global de descarga é



Admita que o “coeficiente de uso” seja de 25,0 %. Este coeficiente representa a fração do Pb e PbO<sub>2</sub> presentes na bateria que são realmente usados nas reações dos eletrodos.

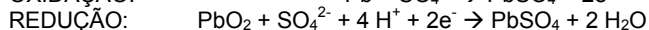
Calcule:

a) a massa mínima de chumbo em quilogramas (incluindo todas as formas em que se encontra esse elemento) que deve existir numa bateria para que ela possa fornecer uma carga de  $38,6 \times 10^4\text{ C}$ ;

b) o valor aproximado da variação de energia livre da reação, sendo de 2,00 V a voltagem média da bateria quando fora de uso.

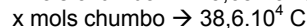
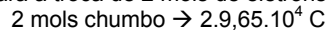
**Solução**

a) Na reação  $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  ocorrem as seguintes reações parciais:



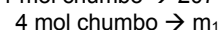
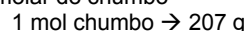
Assim, a quantidade de elétrons trocada na bateria para o consumo de 1 mol de Pb e 1 mol de PbO<sub>2</sub> é 2 mols.

Assim, 2 mols de chumbo (em todas as formas que ele se encontra) são necessários para a troca de 2 mols de elétrons ( $2 \cdot 96,5 \cdot 10^4\text{ C}$ )



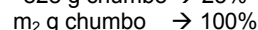
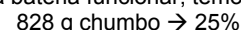
Assim, o número de mols de chumbo consumido é  $x = 4$  mols.

Sabendo-se a massa molar do chumbo



A massa de chumbo consumida é  $m_1 = 828$  gramas.

Como essa quantidade corresponde a 25% da quantidade total de chumbo mínima para a bateria funcionar, temos:



A massa mínima de elemento chumbo na bateria é de  $m = 3312$  g ou 3,312 kg de chumbo.

b)  $\Delta G = -nFE^\circ$ , onde n é o número de mols de elétrons trocados em um mol de reação, F é a constante de Faraday e E<sup>o</sup> é a diferença de potencial da reação.

$$\Delta G = -2 \cdot 96,5 \cdot 10^4 \cdot 2 = -386 \text{ kJ/mol de reação}$$

**NOTA:** Outras relações interessantes da termodinâmica, que costumam ser cobradas nos vestibulares do IME e do ITA:

<b>Entalpia, energia interna e trabalho:</b> $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$
<b>Entropia e troca de calor</b> Em uma transformação reversível: $\Delta S = \frac{Q}{T}$ (Q = calor absorvido)
<b>Energia livre de Gibbs e espontaneidade</b> $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\Delta G &lt; 0 \rightarrow</math> reação espontânea</li> <li>• <math>\Delta G &gt; 0 \rightarrow</math> reação não espontânea</li> <li>• <math>\Delta G = 0 \rightarrow</math> reações direta e inversa em equilíbrio</li> </ul>

**A QUÍMICA ORGÂNICA NO IME**

Além de questões de identificação de séries de reações, temos uma alta incidência de questões que esperam a identificação de substâncias a partir de dados experimentais. Este seria o grau de dificuldade máximo alcançado por este vestibular e temos que nos últimos 10 anos, 5 questões apresentaram esta abordagem (três colocavam como um dos dados o teste de Tollens)

**EXEMPLO: IME 2004**

Um composto orgânico A, de fórmula molecular  $C_9H_{10}$ , quando tratado com hidrogênio, na presença de um catalisador, fornece um composto B de massa molecular duas unidades maior que A. Oxidando A ou B com  $KMnO_4$  e  $KOH$ , obtém-se o composto C, de fórmula molecular  $C_7H_5O_2K$ . A reação de B com uma solução de  $HNO_3$  e  $H_2SO_4$  fornece dois isômeros D e E. Finalmente, quando A é tratado com  $O_3$  e, em seguida, com zinco em pó, obtém-se um composto F, com fórmula molecular  $C_8H_8O$ , o qual apresenta resultado negativo no teste de Tollens. Com base nas informações acima, forneça as fórmulas estruturais planas dos compostos A, B, C, D, E e F e justifique sua resposta, apresentando as respectivas reações.

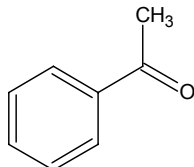
**SOLUÇÃO:**

Como A e B diferem entre si por 2 unidades de massa e B é obtido após hidrogenação de A, as fórmulas moleculares de A e B são, respectivamente,  $C_9H_{10}$  e  $C_9H_{12}$ . Assim, estes compostos devem apresentar em suas estruturas anel aromático com ramificação: A apresenta ramificação insaturada e B ramificação saturada, uma vez que ocorre rompimento de ligação  $\pi$  da seção olefínica da estrutura A, ou seja, os átomos de carbono  $sp^2$  da estrutura A são transformados em átomos de carbono  $sp^3$  na estrutura B.

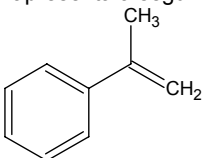
A oxidação enérgica de A ou B com  $KMnO_4$  produz, após reação com  $KOH$ , o sal benzoato de potássio ( $C_7H_5O_2K$ ).

A nitração de B produz os isômeros estruturais de posição D e E porque o radical alquílico isopropil de B é um orientador orto-para em reações de substituição eletrofílica de Friedel-Crafts. Os compostos D e E são denominados, respectivamente, de 2-isopropil-nitro-benzeno (orto-isopropil-nitro-benzeno) e 4-isopropil-nitro-benzeno (para-isopropil-nitro-benzeno).

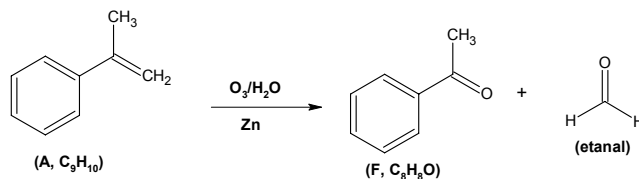
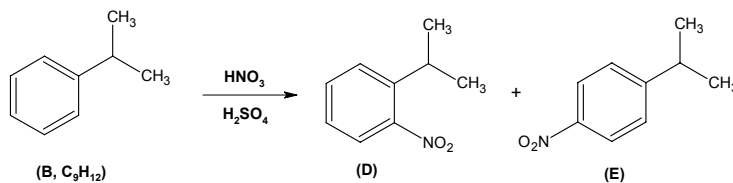
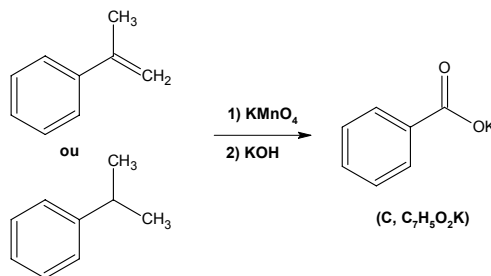
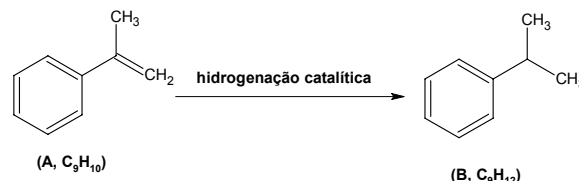
Por fim, se a ozonólise de A gera a cetona  $C_8H_8O$ , uma vez que apresenta teste negativo de Tollens, ou seja,  $C_8H_8O$  pode ser somente a substância metil-fenil-cetona:



Portanto, o hidrocarboneto A deve possuir  $C_{sp^2}$  ligado diretamente ao anel aromático, ou seja, A apresenta a seguinte estrutura:



Concluindo, o esquema de reações é o seguinte:



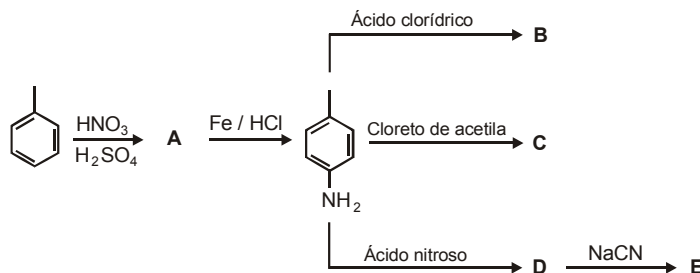
**Obs:** Na etapa de ozonólise também será gerada a substância metanal ( $CH_2O$ , formol) a qual fornece teste positivo para o reativo de Tollens devido a oxidação a ácido metanóico (ácido fórmico) e produção do metal prata. Contudo, o enunciado não faz referência à mesma.

**REAÇÕES ORGÂNICAS**

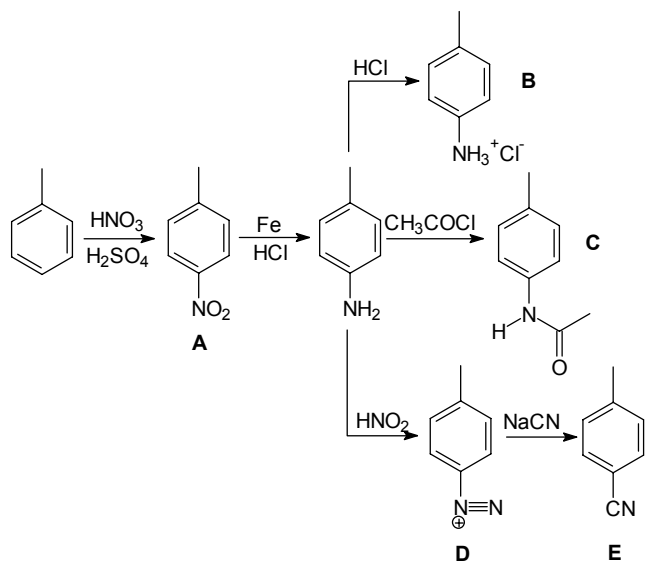
Conforme comentamos, à uma grande incidência de questões que cobram séries de reações. Podemos dizer que, nos últimos dez anos, das 17 questões que apareceram predominantemente abordando orgânica, 12 eram a respeito de reações orgânicas das mais variadas e que normalmente não são enfatizadas no ensino médio (incluem-se as questões de identificação de compostos, apresentada anteriormente).

**EXEMPLO: IME 2002**

Determine, na seqüência de reações abaixo, os principais produtos (A, B, C, D e E) em cada caso.



**Solução:**

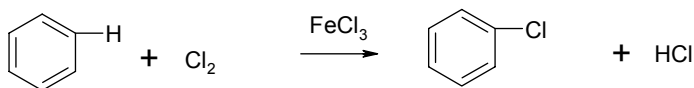


Pela alta probabilidade de serem cobradas no vestibular 2007, incluímos algumas reações importantes abaixo. Um resumo mais completo das principais reações orgânicas pode ser encontrado em [www.elitecampinas.com.br](http://www.elitecampinas.com.br)

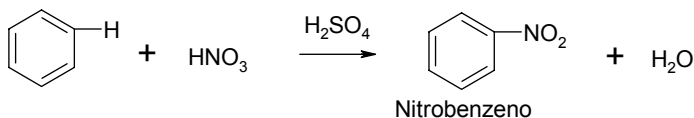
**REAÇÕES ORGÂNICAS – HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS**

O anel benzênico é muito estável e precisa de condições bastante energéticas para sofrer ruptura do anel. As principais substituições são:

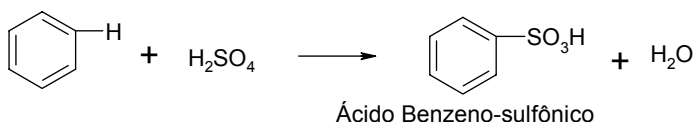
**Halogenação**



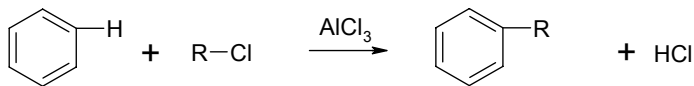
**Nitração**



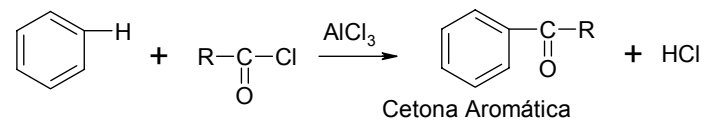
**Sulfonação**



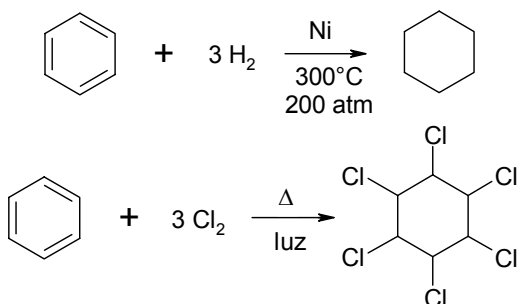
**Alquilação**



**Acilação**



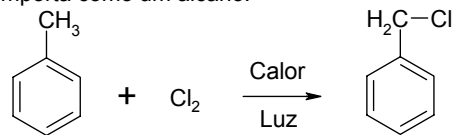
A reação de adição ocorre em condições muito energéticas:



Essa última reação é utilizada para se obter o BHC (benzeno hexa clorado), composto utilizado como inseticida.

**Reações Fora do Anel**

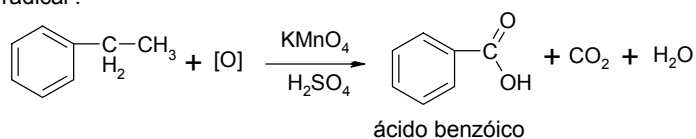
Podem ocorrer reações no radical ligado ao anel benzênico, semelhante às estudadas anteriormente. Por exemplo, no ataque do tolueno, na presença de luz e calor, temos a reação no metil. Este radical se comporta como um alcano.



**Reações de Oxidação**

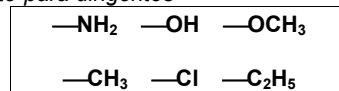
É muito difícil oxidar os carbonos do anel benzênico. Isto só ocorre em condições muito energéticas e produz a ruptura e conseqüentemente o desaparecimento desse anel benzênico.

Nos radicais do anel as reações são menos difíceis. Essa reação sempre resulta em ácido benzóico para aromáticos com apenas 1 radical .



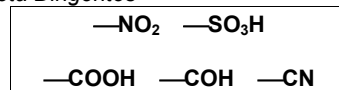
**Influência de um Radical no Anel**

a) *Radicais orto-para dirigentes*



A maioria desses radicais só possuem ligações simples entre os átomos.

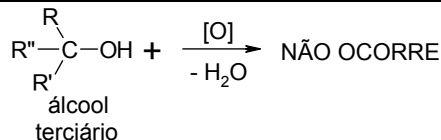
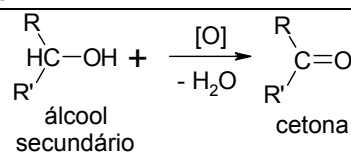
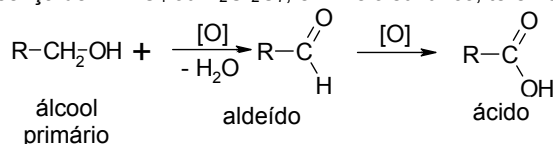
b) *Radicais Meta Dirigentes*



A maioria desses radicais possuem ligações duplas, triplas ou dativas.

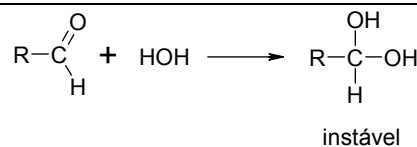
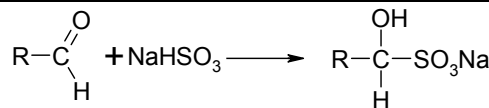
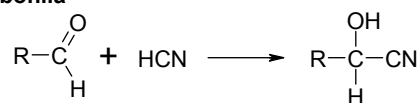
**REAÇÕES ORGÂNICAS - OXIDAÇÃO DE ÁLCOIS**

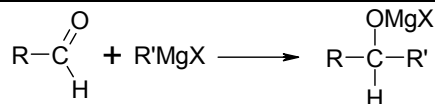
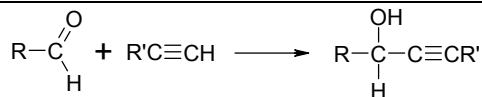
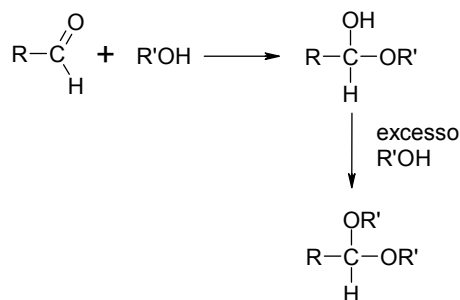
Na presença de KMnO<sub>4</sub> ou K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, em meio sulfúrico, teremos:



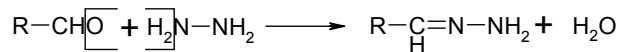
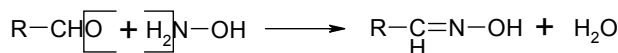
**REAÇÕES ORGÂNICAS – ALDEÍDOS E CETONAS**

**Adição à Carbonila**





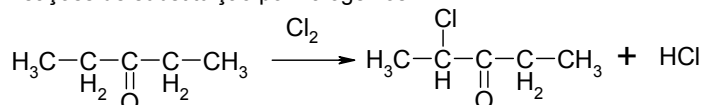
### Eliminação do Oxigênio da Carbonila



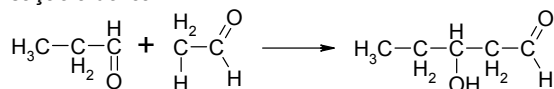
### Reações dos Hidrogênios em posição $\alpha$

Os carbonos vizinhos da carbonila são denominados carbonos em posição  $\alpha$  e são mais reativos que os demais. Podem ocorrer:

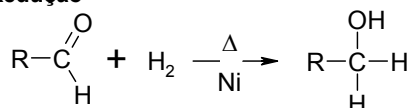
- reações de substituição por halogênios.



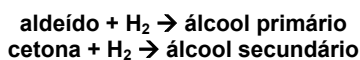
- condensação aldólica.



### Reações de Redução

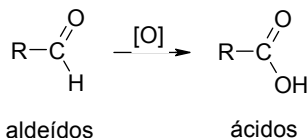


Em geral temos:

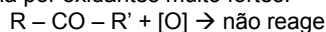


### Reações de Oxidação

Diante de oxidantes fracos, os aldeídos se oxidam a ácidos carboxílicos.



Já as cetonas não reagem na presença de oxidantes fracos ou quebram sua cadeia por oxidantes muito fortes.



**NOTA:** Uma maneira de diferenciar aldeídos de cetonas é que somente os aldeídos reduzem os **reativos de Tollens e de Fehling**.

a) **Reativo de Tollens:** é uma solução amoniacal de nitrato de prata, que, em presença de aldeído (teste positivo), tem seus íons  $\text{Ag}^+$  reduzidos a prata metálica; a prata deposita-se nas paredes internas do tubo de ensaio formando um “espelho de prata”; as cetonas não reagem.

b) **Reativo de Fehling (ou licor de Fehling):** que é uma solução que possui íons de  $\text{Cu}^{2+}$  (azul) e em presença de aldeído (teste positivo) tem seus íons reduzidos a  $\text{Cu}^+$ , formando um precipitado vermelho tijolo de  $\text{Cu}_2\text{O}$

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

(19) 3251 1012  
Rua Antônio Lapa, 78 - Cambuí

### TURMA ITA/IME/AFA

Para garantir uma preparação adequada aos concorridíssimos vestibulares do ITA, do IME e da AFA, esta turma possui aprofundamento nas disciplinas de exatas fortíssimo! **O nível de complexidade das questões abordadas não possui precedentes em Campinas e região.** Isto permite ao nosso aluno atingir o elevado nível de domínio necessário para enfrentar com sucesso as provas destes vestibulares.

### APROVAÇÕES – Ingresso em 2006

#### ALUNOS DO ELITE APROVADOS NACIONALMENTE

**AFA – 113 alunos aprovados**  
**ITA – 32 alunos aprovados**  
**IME – 27 alunos aprovados**

Conheça um pouco mais das turmas direcionadas, do ELITE PRÉ-VESTIBULAR também em [www.elitecampinas.com.br](http://www.elitecampinas.com.br)