

MATEMÁTICA

Notações

$\mathbb{N} = \{1, 2, 3, \dots\}$: conjunto dos números naturais.

\mathbb{R} : conjunto dos números reais.

\mathbb{C} : conjunto dos números complexos.

i : unidade imaginária, $i^2 = -1$.

$[a, b] = \{x \in \mathbb{R} : a \leq x \leq b\}$.

\overline{AB} : segmento de reta de extremidades nos pontos A e B .

\widehat{AOB} : ângulo formado pelos segmentos \overline{OA} e \overline{OB} , com vértice no ponto O .

$C \cup D$ = união entre os conjuntos C e D .

Observação: Os sistemas de coordenadas considerados são os cartesianos retangulares.

1

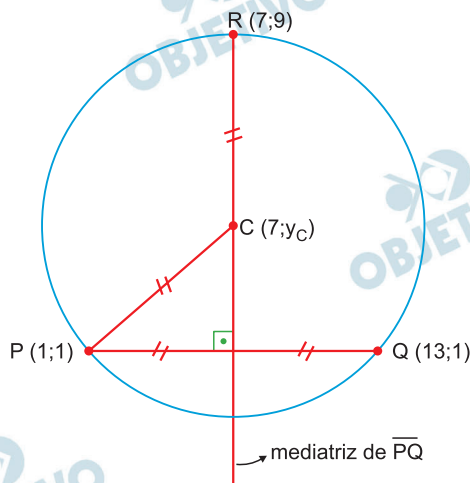
Seja λ a circunferência que passa pelos pontos $P = (1, 1)$, $Q = (13, 1)$ e $R = (7, 9)$. Determine:

a) A equação de λ .

b) Os vértices do quadrado $ABCD$ circunscrito a λ , sabendo que R é o ponto médio de \overline{AB} .

Resolução

a) Com os dados do enunciado:



$$(1) \quad CP = CR \Rightarrow CP^2 = CR^2$$

$$\Rightarrow 6^2 + (y_C - 1)^2 = 0^2 + (y_C - 9)^2$$

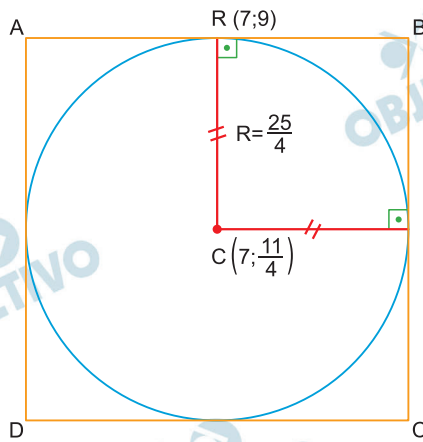
$$\Rightarrow 16y_C = 44 \Rightarrow y_C = \frac{44}{16} = \frac{11}{4} \text{ e } C\left(7; \frac{11}{4}\right).$$

$$(2) \quad \text{Raio } 9 - \frac{11}{4} = \frac{25}{4}$$

Assim, a equação de λ resulta

$$(x - 7)^2 + \left(y - \frac{11}{4}\right)^2 = \frac{625}{16}$$

b)



$$A\left(7 - \frac{25}{4}; 9\right) \Rightarrow A\left(\frac{3}{4}; 9\right)$$

$$B\left(7 + \frac{25}{4}; 9\right) \Rightarrow B\left(\frac{53}{4}; 9\right)$$

$$C\left(7 + \frac{25}{4}; 9 - 2 \cdot \frac{25}{4}\right) \Rightarrow C\left(\frac{53}{4}; -\frac{7}{2}\right)$$

$$D\left(7 - \frac{25}{4}; 9 - 2 \cdot \frac{25}{4}\right) \Rightarrow D\left(\frac{3}{4}; -\frac{7}{2}\right)$$

2

Lançando três dados de 6 faces, numeradas de 1 a 6, sem ver o resultado, você é informado de que a soma dos números observados na face superior de cada dado é igual a 9. Determine a probabilidade de o número observado em cada uma dessas faces ser um número ímpar.

Resolução

Se a soma dos resultados observados na face superior de cada dado é *nove*, então o número de casos possíveis é:

126	162	216	261	612	621
135	153	315	351	513	531
234	243	324	342	423	432
144	414	441			
225	252	522			
333					

Os casos favoráveis são

135	153	315	351	513	531	333
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

A probabilidade pedida é $\frac{7}{25} = 28\%$

3

Dizemos que um número natural n é um *cuvo perfeito* se existe um número natural a tal que $n = a^3$. Determine o subconjunto dos números primos que podem ser escritos como soma de dois cubos perfeitos.

Resolução

Seja p um número primo tal que

$$p = a^3 + b^3, \text{ com } a, b \in \mathbb{N},$$

Fatorando $a^3 + b^3$, temos:

$$p = (a + b)(a^2 - ab + b^2)$$

Como p é primo, temos as seguintes possibilidades:

1.º) $(a + b) = 1$, como $a, b \in \mathbb{N}$, o único caso possível seria $(a = 1 \text{ e } b = 0)$ ou vice-versa, o que não é possível pois $p = 1^3 + 0^3 = 1$, e 1 não é primo.

$$2.º) (a^2 - ab + b^2) = 1$$

$$(a - b)^2 + ab = 1$$

$$\text{com } a - b \in \mathbb{N} \text{ e } ab \in \mathbb{N}$$

Do caso anterior, temos:

$(a - b) = 0$ e $ab = 1 \Rightarrow a = 1$ e $b = 1$ ou $a - b = 1$ e $ab = 0$; o que não é possível pois um dos valores é negativo.

Portanto, o único número primo que satisfaz as condições é o número 2, pois $2 = 1^3 + 1^3$.

Resposta: $\{2\}$

4

Sejam a e b dois números reais. Sabendo que o conjunto dos números reais k para os quais a reta $y = kx$ intersecta a parábola $y = x^2 + ax + b$ é igual a $(-\infty, 2] \cup [6, +\infty)$, determine os números a e b .

Resolução

Se a reta $y = kx$ intercepta a parábola $y = x^2 + ax + b$ então a equação

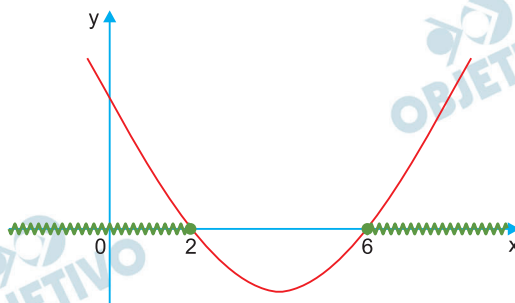
$$kx = x^2 + ax + b \Leftrightarrow x^2 + (a - k)x + b = 0$$

deve ter uma ou duas soluções e, portanto,

$$(a - k)^2 - 4b \geq 0 \Leftrightarrow k^2 - 2ak + a^2 - 4b \geq 0$$

A solução dessa última inequação, em k , é

$(-\infty; 2] \cup [6; \infty)$ o que significa



que $k^2 - 2ak + a^2 - 4b = (k - 2)(k - 6)$, $\forall k \in \mathbb{R} \Leftrightarrow$

$$\Leftrightarrow k^2 - 2ak + a^2 - 4b = k^2 - 8k + 12, \forall k \in \mathbb{R} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} -2a = -8 \\ a^2 - 4b = 12 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} a = 4 \\ b = 1 \end{cases}$$

Resposta: $a = 4$ e $b = 1$

Considere a função $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ definida por

$$f(x) = x^6 - 10x^4 - 4x^3 + 25x^2 + 20x + 28.$$

- Determine dois números reais α e β de modo que f possa ser reescrita como $f(x) = (x^3 - 5x + \alpha)^2 + \beta$.
- Determine o valor mínimo de f .
- Determine o(s) ponto(s) $x \in \mathbb{R}$ onde f assume seu valor mínimo.

Resolução

- $$\begin{aligned} f(x) &= (x^3 - 5x + \alpha)^2 + \beta = \\ &= x^6 - 10x^4 + 2\alpha x^3 + 25x^2 - 10\alpha x + \alpha^2 + \beta = \\ &= x^6 - 10x^4 - 4x^3 + 25x^2 + 20x + 28 \Rightarrow \\ &\Rightarrow 2\alpha = -4; -10\alpha = 20 \text{ e } \alpha^2 + \beta = 28 \Rightarrow \\ &\Rightarrow \alpha = -2 \text{ e } \beta = 24 \end{aligned}$$
- $f(x) = (x^3 - 5x - 2)^2 + 24$, então f , é mínimo quando $x^3 - 5x - 2 = 0$. Assim, f mínimo é 24.
- O(s) ponto(s) $x \in \mathbb{R}$ onde f assume seu valor mínimo são raízes da equação $x^3 - 5x - 2 = 0$ e como $(-2)^3 - 5 \cdot (-2) - 2 = 0 \Rightarrow -2$ é raiz. Assim $x^3 - 5x - 2 = (x + 2) \cdot q(x)$, onde $q(x)$ é quociente da divisão por $x + 2$.

$$\begin{array}{cccc|c} 1 & 0 & -5 & -2 & -2 \\ 1 & -2 & -1 & 0 & 0 \end{array}$$

$$\text{Assim, } q(x) = x^2 - 2x - 1 = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x = \frac{2 \pm \sqrt{8}}{2} = \frac{2 \pm 2\sqrt{2}}{2} = 1 \pm \sqrt{2}$$

Respostas: a) $\alpha = -2$ e $\beta = 24$

b) 24

c) -2 ; $1 - \sqrt{2}$ e $1 + \sqrt{2}$

Seja $z \in \mathbb{C}$ uma raiz da equação $4z^2 - 4z \operatorname{sen} \alpha + 1 = 0$, para $\alpha \in \left[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right]$. Determine, em função de α , todos os possíveis valores para:

a) $2z + \frac{1}{2z}$. b) $(2z)^{15} + \frac{1}{(2z)^{15}}$.

Resolução

a) 1) Calculando as raízes da equação

$$4z^2 - 4 \operatorname{sen} \alpha z + 1 = 0, \text{ temos:}$$

$$2) \Delta = (-4 \operatorname{sen} \alpha)^2 - 4 \cdot 4 \cdot 1 = 16(\operatorname{sen}^2 \alpha - 1) = 16i^2 \cos^2 \alpha$$

$$3) z = \frac{-(-4 \operatorname{sen} \alpha) \pm \sqrt{16i^2 \cos^2 \alpha}}{2 \cdot 4};$$

$$\text{para } \alpha \in \left[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right] \Rightarrow z = \frac{4 \operatorname{sen} \alpha \pm 4i \cos \alpha}{8} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow z = \frac{1}{2} (\operatorname{sen} \alpha \pm i \cos \alpha)$$

4) Seja $z = \frac{1}{2} (\operatorname{sen} \alpha + i \cos \alpha)$ uma raiz da equação, então $2z = \operatorname{sen} \alpha + i \cos \alpha$.

$$5) 2z + \frac{1}{2z} = \operatorname{sen} \alpha + i \cos \alpha + \frac{1}{\operatorname{sen} \alpha + i \cos \alpha} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow 2z + \frac{1}{2z} = \operatorname{sen} \alpha + i \cos \alpha + \operatorname{sen} \alpha - i \cos \alpha \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow 2z + \frac{1}{2z} = 2 \operatorname{sen} \alpha$$

b) 1) $2z = \operatorname{sen} \alpha + i \cos \alpha =$

$$= \cos \left(\frac{\pi}{2} - \alpha \right) + i \operatorname{sen} \left(\frac{\pi}{2} - \alpha \right)$$

$$2) (2z)^{15} = 1^{15} \left[\cos \left(\frac{3\pi}{2} - 15\alpha \right) + i \operatorname{sen} \left(\frac{3\pi}{2} - 15\alpha \right) \right] =$$

$$= -\operatorname{sen} (15\alpha) - i \cos (15\alpha)$$

$$3) (2z)^{15} + \frac{1}{(2z)^{15}} = -2 \operatorname{sen} (15\alpha)$$

Respostas: a) $2 \operatorname{sen} \alpha$

b) $-2 \operatorname{sen} (15\alpha)$

Seja H o hexágono no plano de Argand-Gauss cujos vértices são as raízes do polinômio $p_k(x) = (x - \sqrt{3})^6 + 64$. Determine $z \in \mathbb{C}$ sabendo que o conjunto $M = \{zx \in \mathbb{C} : x \in H\}$ é o hexágono que possui $v_1 = -1 + \sqrt{3}i$, $v_2 = 1 - \sqrt{3}i$ e $v_3 = 5 - \sqrt{3}i$ como três vértices consecutivos.

Resolução

As raízes de $p(x)$ são:

$$(x - \sqrt{3})^6 + 64 = 0$$

$$(x - \sqrt{3})^6 = -64$$

Os valores de $x - \sqrt{3}$ são as raízes de -64 .

Escrevendo na forma polar, temos:

$$(x - \sqrt{3})^2 = 64 \cdot [\cos 180^\circ + i \sin 180^\circ]$$

Os valores $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6$ são vértices de um hexágono regular de lado 2.

$$x_1 - \sqrt{3} = 2 \cdot [\cos 30^\circ + i \sin 30^\circ] \quad x_1 = 2\sqrt{3} + 1i$$

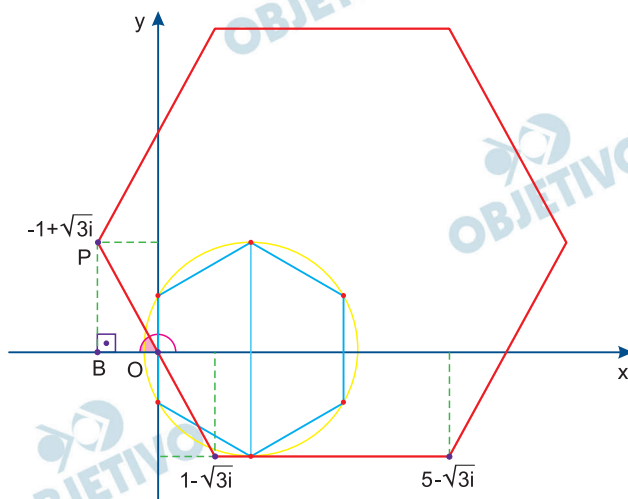
$$x_2 - \sqrt{3} = 2 \cdot [\cos 90^\circ + i \sin 90^\circ] \quad x_2 = \sqrt{3} + 2i$$

$$x_3 - \sqrt{3} = 2 \cdot [\cos 150^\circ + i \sin 150^\circ] \quad x_3 = 0 + 1i$$

$$x_4 - \sqrt{3} = 2 \cdot [\cos 210^\circ + i \sin 210^\circ] \quad x_4 = 0 - 1i$$

$$x_5 - \sqrt{3} = 2 \cdot [\cos 270^\circ + i \sin 270^\circ] \quad x_5 = \sqrt{3} - 2i$$

Representando os vértices no plano de Argand-Gauss, temos:



No ΔOBP da figura, temos:

$$\operatorname{tg} \hat{P}OB = \frac{\sqrt{3}}{1} = \sqrt{3}$$

$$\hat{P}OB = 60^\circ$$

Como os dois hexágonos têm um ponto de encontro na origem e os eixos são perpendiculares, o ângulo de rotação será dado por:

$$180^\circ - 90^\circ - 60^\circ = 30^\circ$$

Sabendo que o segundo hexágono possui lado 4, os valores de z precisam ter módulo igual a 2.

Assim, o valor de z que satisfaz as condições é:

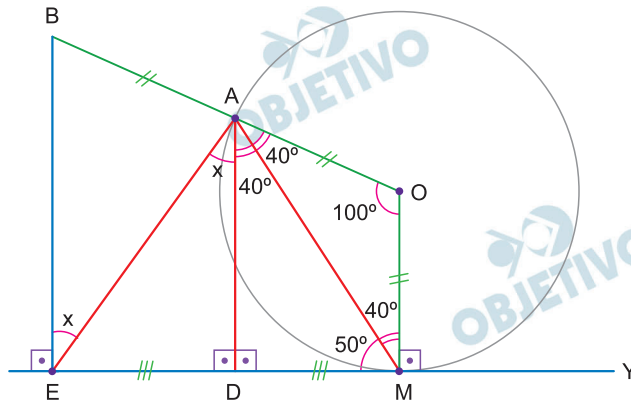
$$z = \rho \cdot [\cos \theta + i \operatorname{sen} \theta]$$

$$z = 2 \cdot [\cos 30^\circ + i \operatorname{sen} 30^\circ]$$

$$z = \sqrt{3} + i$$

Considere a circunferência λ de centro O passando por um ponto A . Sejam B um ponto tal que A é o ponto médio de \overline{OB} e M um ponto de λ tal que $\hat{AOM} = 100^\circ$. Seja r a reta tangente à λ passando por M . Seja \overline{DE} a projeção ortogonal dos segmento \overline{AB} sobre a reta r . Determine, em graus, a medida do ângulo \hat{AEB} .

Resolução

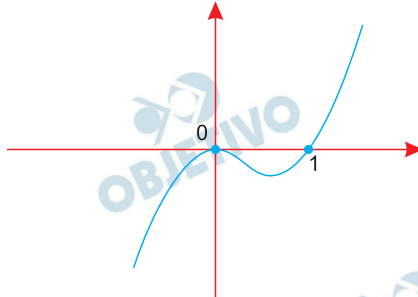


- 1) No ΔOAM , isósceles de base AM , $m(\hat{OAM}) = m(\hat{OMA}) = 40^\circ$;
 - 2) Como \overline{OM} , \overline{AD} e \overline{BE} são perpendiculares a r , e, portanto, paralelas, pelo Teorema de Tales se $\overline{AO} \cong \overline{AB}$ (A é ponto médio de OB), então $\overline{DM} \cong \overline{DE}$;
 - 3) $m(\hat{DAE}) = m(\hat{AEB})$, pois $\overline{BE} \parallel \overline{AD}$
 - 4) $\left. \begin{array}{l} \overline{DE} \cong \overline{DM} \\ m(\hat{ADE}) = m(\hat{ADM}) = 90^\circ \\ AD \text{ é comum} \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta ADE \cong \Delta ADM$
- $\therefore m(\hat{AEB}) = m(\hat{DAE}) = m(\hat{DAM}) = 40^\circ$

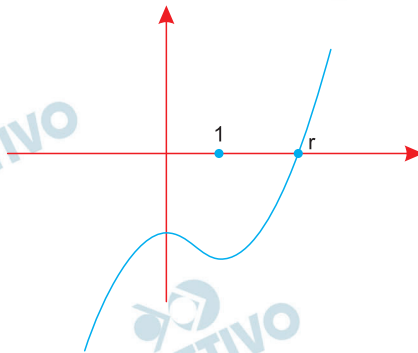
Determine todos os números inteiros k entre 0 e 200 para os quais o polinômio $p_k(x) = x^3 - x^2 - k$ possui uma única raiz inteira. Para cada um desses valores de k , determine a raiz inteira correspondente.

Resolução

1) O gráfico da função $p_0(x) = x^3 - x^2 - 0$ é do tipo



2) O gráfico da função $f_k(x) = x^3 - x^2 - k$, com $k > 0$, é do tipo



3) Para $k > 0$ a equação terá uma única raiz real maior que 1 que pode ou não ser inteira.

4) Se r for uma raiz inteira, será única e k também será inteiro.

5) Assim sendo, observando que $x^3 - x^2 - k = 0 \Leftrightarrow k = x^3 - x^2 \Leftrightarrow k = x^2 \cdot (x - 1)$, temos:

$$x = 2 \Rightarrow k = 2^2(2 - 1) \Leftrightarrow k = 4$$

$$x = 3 \Rightarrow k = 3^2(3 - 1) \Leftrightarrow k = 18$$

$$x = 4 \Rightarrow k = 4^2(4 - 1) \Leftrightarrow k = 48$$

$$x = 5 \Rightarrow k = 5^2(5 - 1) \Leftrightarrow k = 100$$

$$x = 6 \Rightarrow k = 6^2(6 - 1) \Leftrightarrow k = 180$$

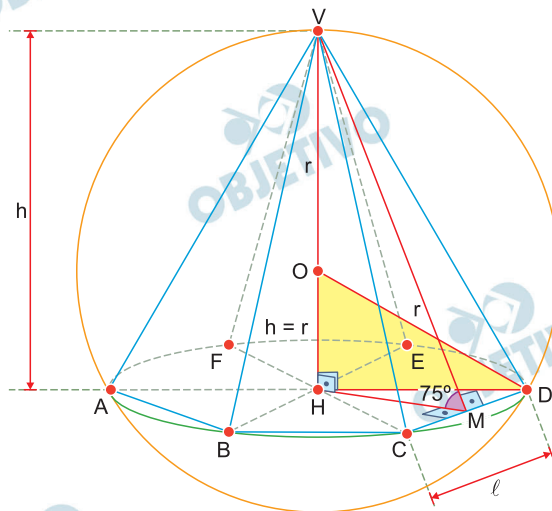
$$x = 7 \Rightarrow k > 200$$

Resposta:

Raiz inteira	Valor de k
2	4
3	18
4	48
5	100
6	180

Considere uma pirâmide reta P cuja base é um hexágono regular de lado ℓ . As faces laterais dessa pirâmide formam um ângulo diedro de 75° com a base da própria pirâmide. Sabendo que P está inscrita em uma esfera, determine o raio dessa esfera.

Resolução



1) Sendo M o ponto médio de \overline{CD} , temos:

$$HM = \frac{\ell \sqrt{3}}{2}, \text{ pois o triângulo HCD é equilátero.}$$

II) No triângulo retângulo VHM , temos:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} 75^\circ &= \frac{VH}{HM} \Rightarrow \frac{\operatorname{tg} 30^\circ + \operatorname{tg} 45^\circ}{1 - \operatorname{tg} 30^\circ \cdot \operatorname{tg} 45^\circ} = \frac{h}{\frac{\ell \sqrt{3}}{2}} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{\frac{\sqrt{3}}{3} + 1}{1 - \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot 1} = \frac{h}{\frac{\ell \sqrt{3}}{2}} \Rightarrow \\ &\Rightarrow h = \frac{\ell \sqrt{3}}{2} \cdot \frac{\sqrt{3} + 3}{3 - \sqrt{3}} \Rightarrow h = \frac{\ell}{2} \cdot (2\sqrt{3} + 3) \end{aligned}$$

III) Sendo r a medida do raio da esfera, temos:

$$OD = r, \quad OH = h - r = \frac{\ell}{2} \cdot (2\sqrt{3} + 3) - r \quad \text{e} \quad HD = \frac{\ell}{2}$$

IV) Aplicando o Teorema de Pitágoras no triângulo OHD , temos:

$$\begin{aligned} (OH)^2 &= (OD)^2 + (HD)^2 \Rightarrow \\ \Rightarrow r^2 &= \left(\frac{\ell}{2} \cdot (2\sqrt{3} + 3) - r \right)^2 + \left(\frac{\ell}{2} \right)^2 \Rightarrow \\ \Rightarrow r &= \frac{\ell}{12} \cdot (14\sqrt{3} - 3) \end{aligned}$$

$$\text{Resposta: } \frac{\ell}{12} \cdot (14\sqrt{3} - 3)$$

QUÍMICA

Constantes

Constante de Avogadro (N_A)	= $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday (F)	= $9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ = = $9,65 \times 10^4 \text{ A s mol}^{-1}$ = $9,65 \times 10^4 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Volume molar de gás ideal	= 22,4 L (CNTP)
Carga elementar	= $1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante dos gases (R)	= $8,21 \times 10^{-2} \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ = $8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ = $1,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Constante gravitacional (g)	= $9,81 \text{ m s}^{-2}$
Constante de Planck (h)	= $6,63 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$
Velocidade da luz no vácuo	= $3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Número de Euler (e)	= 2,72

Definições

Pressão: 1 atm = 760 mmHg = $1,01325 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$ =
= 1,01325 bar

Energia: 1 J = 1 N m = $1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$ = $6,24 \times 10^{18} \text{ eV}$

Condições normais de temperatura e pressão (CNTP):

0°C e 760 mmHg

Condições ambientes: 25°C e 1 atm

Condições padrão: 1 bar; concentração das soluções =
= 1 mol L^{-1} (rigorosamente: atividade unitária das espécies);
sólido com estrutura cristalina mais estável nas condições de
pressão e temperatura em questão.

(s) = sólido. (ℓ) = líquido. (g) = gás. (aq) = aquoso.

(conc) = concentrado. (ua) = unidades arbitrárias.

u.m.a. = unidade de massa atômica. [X] = concentração da
espécie química X em mol L^{-1}

$\ln X = 2,3 \log X$

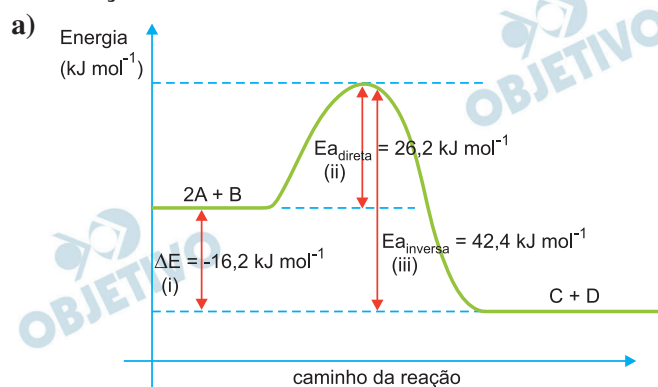
Massas Molares

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol^{-1})
H	1	1,01
C	6	12,01
N	7	14,01
O	8	16,00
Na	11	22,99
Cl	17	35,45
S	16	32,06
K	19	39,10
Cr	24	52,00
Fe	26	55,85
Zn	30	65,38
I	53	126,90

Para uma reação reversível de uma etapa $2A + B \rightleftharpoons C + D$, a constante de velocidade para a reação direta, k_1 , é de $406 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, e a constante de velocidade para a reação inversa, k_{-1} , é de $244 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. A energia de ativação para a reação direta é de $26,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($E_{a, \text{direta}}$), e para a reação inversa é de $42,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($E_{a, \text{inversa}}$).

- Desenhe um diagrama de energia para essa reação, apresentando os valores de (i) ΔE , (ii) $E_{a, d}$, e (iii) $E_{a, i}$.
- Discuta o efeito de elevação da temperatura na constante de velocidade direta (k_1) e inversa (k_{-1}).
- Calcule a constante de equilíbrio (K) e descreva o efeito de elevação de temperatura.

Resolução



$$\Delta E = (26,2 - 42,4) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta E = -16,2 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (reação exotérmica)}$$

- b) Equações das velocidades direta e inversa:

$$v_d = k_1 \cdot [A]^2 \cdot [B]$$

$$v_i = k_{-1} \cdot [C] \cdot [D]$$

Um aumento da temperatura aumenta a energia cinética das partículas em reação, aumentando tanto a velocidade da reação direta (v_d) como a velocidade da reação inversa (v_i). Consequentemente, as constantes de velocidade das reações direta (k_1) e da inversa (k_{-1}) também irão aumentar.

- c) A constante de equilíbrio (K) é dada pela expressão:

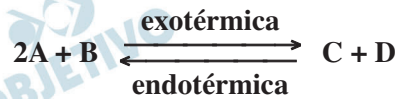
$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A]^2 \cdot [B]}$$

Quando o equilíbrio é atingido, as velocidades das reações direta e inversa se igualam ($v_d = v_i$).

$$k_1 [A]^2 \cdot [B] = k_{-1} [C] \cdot [D]$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A]^2 \cdot [B]} = K$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{406 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}{244 \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}} = 1,66$$



Um aumento da temperatura no sistema desloca o equil\u00edbrio no sentido da rea\u00e7\u00e3o endot\u00e9rmica (para a esquerda), aumentando a concentra\u00e7\u00e3o dos reagentes (A e B) e diminuindo a concentra\u00e7\u00e3o de produtos (C e D). Nesse caso, o valor num\u00e9rico da constante de equil\u00edbrio (K) ir\u00e1 diminuir.

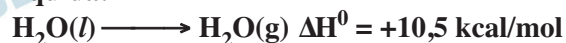
Os biodigestores possibilitam o reaproveitamento de detritos convertendo material orgânico em metano, que é utilizado como combustível em sistemas de geração de energia. Um laticínio utiliza a queima do metano para aquecer $1 \text{ m}^3/\text{h}$ de água, de 25°C a 100°C em uma caldeira que opera a 1 atm. Sabendo-se que 25% do calor produzido no processo é perdido e que, nessas condições, a combustão completa do metano produz água líquida, determine

- a entalpia molar da combustão do metano;
- a taxa de calor necessária para aquecer a água;
- a vazão de metano, em kg/h, que deve alimentar a caldeira.

Dados: $\Delta H_f^0(\text{CH}_4(\text{g})) = -17,9 \text{ kcal mol}^{-1}$; $\Delta H_f^0(\text{CO}_2(\text{g})) = -94,1 \text{ kcal mol}^{-1}$; $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -57,9 \text{ kcal mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{eb}}^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -10,5 \text{ kcal mol}^{-1}$; $c_p^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 1 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$; $\rho(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 1 \text{ g cm}^{-3}$

Resolução

- a) I) Cálculo da entalpia de formação da água líquida:



$$\Delta H^0 = \sum \Delta H_f^0_{\text{produtos}} - \sum \Delta H_f^0_{\text{reagentes}}$$

$$\Delta H^0 = \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$$

$$+10,5 \text{ kcal/mol} = -57,9 \text{ kcal/mol} - x$$

$$x = -68,4 \text{ kcal/mol}$$

- II) Cálculo da entalpia molar da combustão do metano:



$$\Delta H^0 = ?$$

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H_f^0_{\text{produtos}} - \sum \Delta H_f^0_{\text{reagentes}}$$

$$\Delta H^0 = [\Delta H_f^0(\text{CO}_2(\text{g})) + 2\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))] -$$

$$- [\Delta H_f^0(\text{CH}_4(\text{g})) + \Delta H_f^0(\text{O}_2(\text{g}))]$$

$$\Delta H^0 = [-94,1 + 2(-68,4)] - [-17,9 + 0]$$

$$\Delta H^0 = -213,0 \text{ kcal/mol}$$

b) I) Cálculo da massa de água aquecida em 1 hora:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 1\text{m}^3 = 1000\text{L} = 10^6\text{cm}^3$$

$$d = \frac{m}{V} \Rightarrow 1\text{g/cm}^3 = \frac{m}{10^6\text{cm}^3} \Rightarrow m = 10^6\text{g}$$

II) Cálculo da quantidade de calor recebida pela água em 1 hora:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta\theta \begin{cases} \Delta\theta = 100^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C} = 75^\circ\text{C} \\ c = 1 \text{ cal/g}^\circ\text{C} \\ m = 10^6\text{g} \end{cases}$$

$$Q = 10^6\text{g} \cdot 1 \text{ cal/g}^\circ\text{C} \cdot 75^\circ\text{C}$$

$$Q = 75\,000 \text{ kcal}$$

Taxa de calor necessária para aquecer a água:
75 000 kcal/h

c) Cálculo da taxa de calor gerada na combustão do metano:

$$\begin{array}{rcl} 75\,000 \text{ kcal} & \text{-----} & 75\% \\ x & \text{-----} & 100\% \end{array}$$

$$x = 1 \cdot 10^5 \text{ kcal/h}$$

1 mol de metano produz na combustão 213 kcal.

Desse modo, temos:

$$M(\text{CH}_4) = 12,01 + 4(1,01) \text{ g/mol} = 16,05 \text{ g/mol}$$

$$\begin{array}{rcl} 213 \text{ kcal} & \text{-----} & 16,05\text{g} \\ 10^5 \text{ kcal} & \text{-----} & x \end{array}$$

$$x = 7,53 \cdot 10^3 \text{ g/h} \Rightarrow 7,53 \text{ kg/h}$$

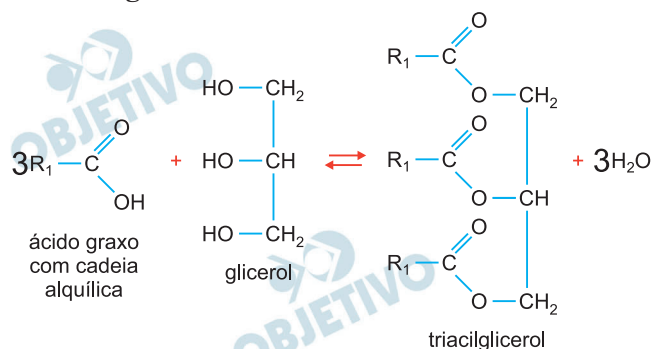
A obtenção de biodiesel a partir de óleos vegetais (triacilgliceróis) é uma alternativa para a produção de combustíveis menos poluentes, sendo possível catalisar a reação com um ácido ou uma base.

Escreva a equação química balanceada que representa a reação

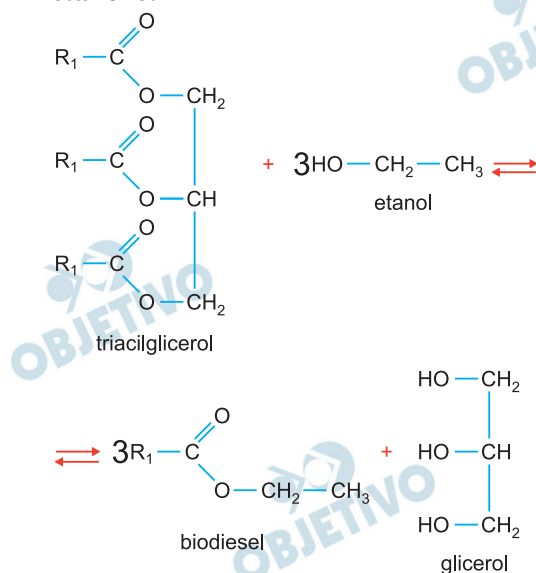
- de obtenção de triacilglicerol a partir de glicerol e ácido graxo com cadeia alquílica representada por R_1 .
- de obtenção de biodiesel a partir do triacilglicerol obtido em (a) e etanol.
- paralela e indesejada que poderia ocorrer se, na reação descrita em (b), fosse utilizado hidróxido de sódio como catalisador, tendo também a presença de água na reação.

Resolução

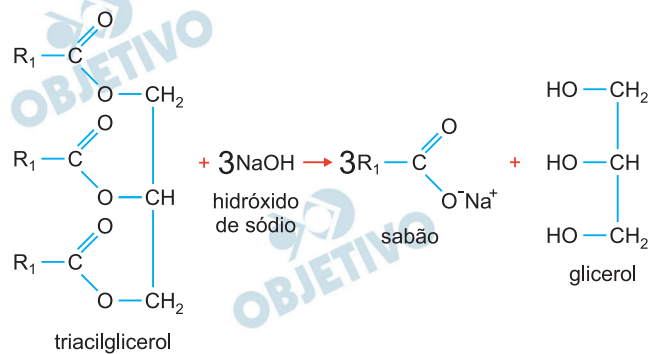
- a) A equação química que representa a reação de obtenção de triacilglicerol a partir de glicerol e ácido graxo é:



- b) A equação química que representa a reação de obtenção de biodiesel a partir do triacilglicerol e etanol é:



- c) A equação química que representa a reação paralela e indesejada que poderia ocorrer em *b*, se fosse utilizado hidróxido de sódio como catalisador, tendo também a presença de água na reação é uma hidrólise alcalina (saponificação):



Uma barra de zinco foi soldada a um tubo de ferro fundido para protegê-lo contra a corrosão, estando ambos enterrados no solo. Sabendo que uma corrente constante de 0,02 A escoa entre os dois, responda:

- Qual é a semirreação que ocorre na superfície da barra de zinco?
- Como a reação descrita em (a) atua para proteger o ferro contra corrosão?
- Como se chama este sistema de proteção contra a corrosão?
- Qual deve ser a massa do metal consumida em 10 anos?

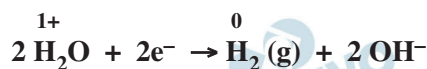
Resolução

- a) **Semirreação que ocorre na superfície da barra de zinco (oxidação).**



- b) **Os elétrons provenientes da oxidação da barra de zinco se dirigem ao tubo de ferro.**

Nessa situação, o ferro atua como catodo ocorrendo a seguinte semirreação em ambiente com pouco oxigênio.



- c) **O metal zinco atua como metal de sacrifício e o nome desse processo é chamado de proteção catódica do ferro em contato com o zinco.**

- d) $Q = i \cdot t$; $i = 0,02\text{A}$

$$t = 10 \text{ anos} = 10 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600\text{s} = 315360000\text{s}$$

$$Q = 0,02\text{A} \cdot 315360000\text{s}$$

$$Q = 6307200\text{C}$$



$$65\text{g} \longrightarrow 2 \cdot 96500\text{C}$$

$$x \longrightarrow 6307200\text{C}$$

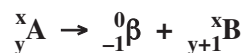
$$x \cong 2124\text{g}$$

A partir do isótopo ${}^x_y\text{A}$ ocorrem três processos sucessivos de decaimento radioativo que levam à formação do isótopo final D. A partir de ${}^x_y\text{A}$ há emissão de uma partícula beta, produzindo o nuclídeo B. Este, por sua vez, libera uma partícula beta formando o nuclídeo C. O nuclídeo D é produzido a partir de C por meio de emissão de uma partícula alfa. Escreva as equações nucleares dessas três etapas, fornecendo os números de massa e atômico dos nuclídeos B, C e D em função de x e y.

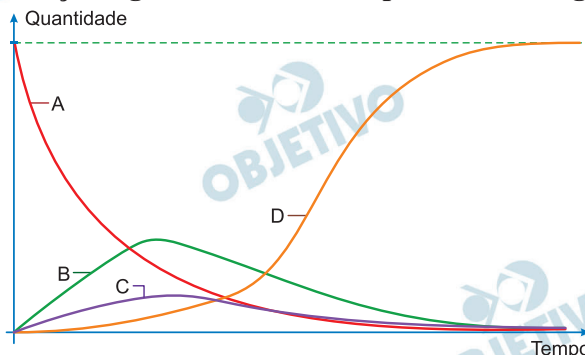
Esboce um gráfico da quantidade de cada nuclídeo em função do tempo até a produção de D e o consumo de todos os demais nuclídeos. Considere que a constante de velocidade é a mesma em todas as etapas.

Resolução

As três equações são as seguintes:



O esboço do gráfico solicitado é apresentado a seguir:



Ao elaborar o gráfico, deve-se considerar que a soma das quantidades de A, B, C e D deverá ser constante, e igual ao valor inicial de A.

A reação de isomerização do cis-2-buteno para formar o isômero trans-2-buteno, que é mais estável por 4 kJ mol⁻¹, ocorre em fase gasosa em uma única etapa com energia de ativação de 264 kJ mol⁻¹. Essa reação ocorre de forma muito mais rápida quando assistida por iodo molecular em fase gasosa como catalisador. A lei de velocidade da reação catalisada é dada por

$$\text{velocidade} = k[\text{cis-2-buteno}][\text{I}_2]^{\frac{1}{2}}$$

O mecanismo proposto para a reação catalisada é baseado em cinco etapas:

- I. As moléculas de iodo se dissociam para formar átomos de iodo com energia de dissociação igual a 75 kJ mol⁻¹;
- II. Um dos átomos de iodo é adicionado a um dos átomos de carbono que tem ligação dupla, quebrando essa ligação para formar uma ligação simples C—C. O sistema molecular formado encontra-se a 118 kJ mol⁻¹ acima dos reagentes;
- III. Uma das extremidades da molécula sofre torção livre em relação à outra extremidade. A energia do sistema molecular após a torção continua a 118 kJ mol⁻¹ acima dos reagentes;
- IV. O átomo de iodo ligado ao carbono dissocia-se do sistema molecular intermediário e a ligação dupla é formada novamente no isômero trans. Esse processo libera 47 kJ mol⁻¹ de energia;
- V. Os átomos de iodo se recombinam para formar o iodo molecular, liberando 75 kJ mol⁻¹ de energia.

Baseado nessas informações:

- a) esboce em uma mesma figura os perfis de energia para a reação de isomerização do cis-2-buteno com e sem a presença de catalisador. Deixe claro, usando diferentes notações, os dois perfis e os valores das energias envolvidas;
- b) escreva as reações químicas que ocorrem em cada etapa da reação catalisada para formar a reação global.

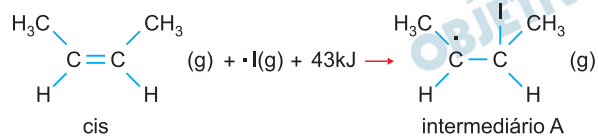
Resolução

A reação de isomerização do cis-but-2-eno para formar o isômero trans-but-2-eno, na presença de iodo, ocorre em cinco etapas:

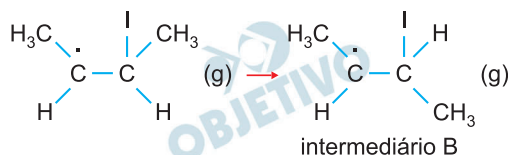
I) Dissociação do I₂



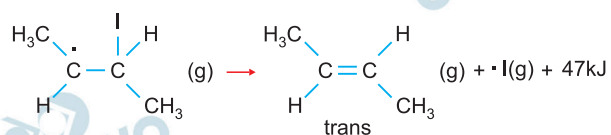
II) Ligação do “átomo” de I ao cis:



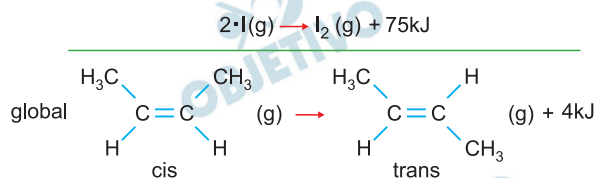
III) Rotação em torno da ligação C — C:



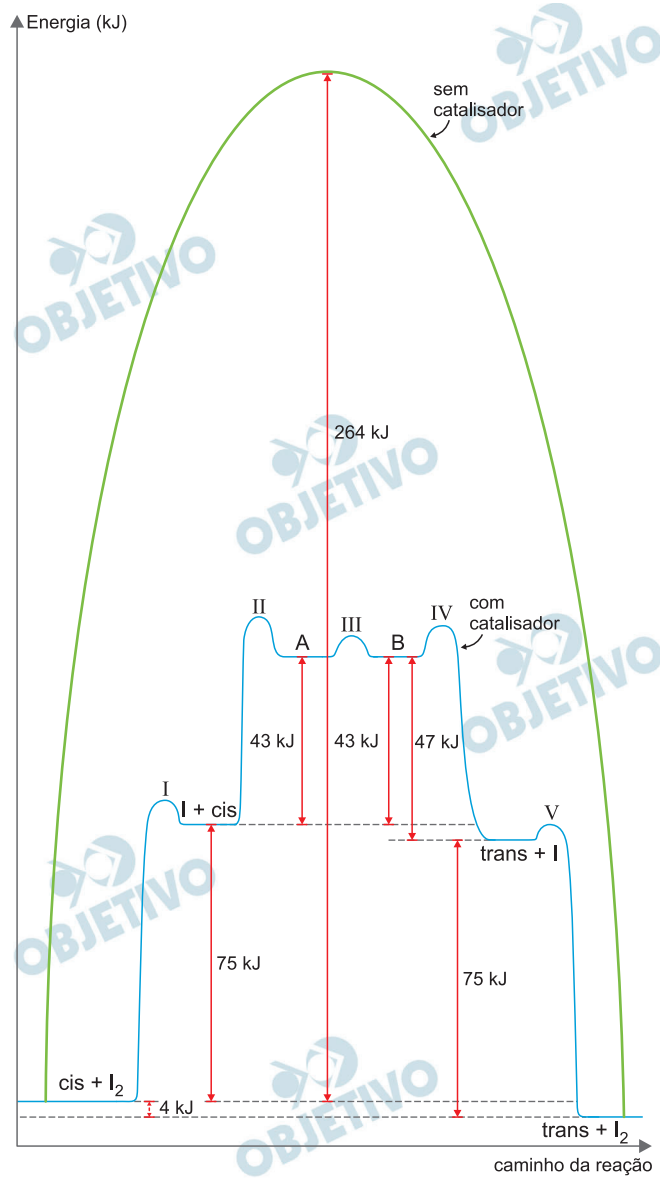
IV) Perda de um “átomo” de I e a ligação dupla é formada novamente no isômero trans:



V) Formação de I₂:



Esboço da energia para a reação de isomerização do cis-but-2-eno com e sem a presença de catalisador.



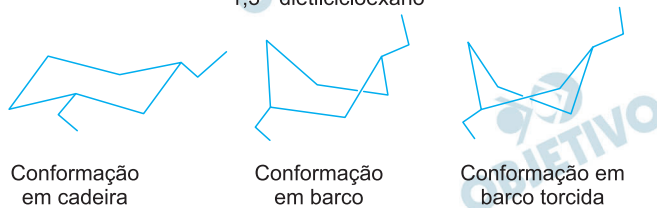
Considere a conformação estrutural das moléculas 1,3-dietilcicloexano, 1,4-dietilcicloexano e 2,3-diclorobutano. Pedem-se:

- Desenhe todas as estruturas conformacionais;
- Determine o número de centros quirais em cada molécula;
- Identifique todos os pares enantioméricos e os compostos meso, se presentes.

Resolução

a) Estruturas conformacionais

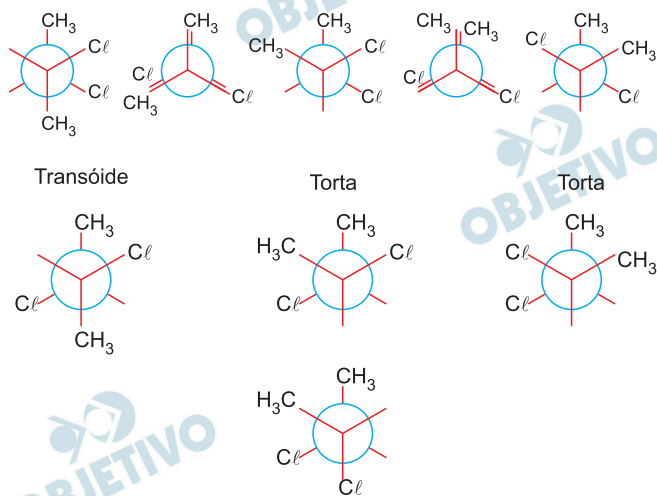
1,3 - dietilcicloexano



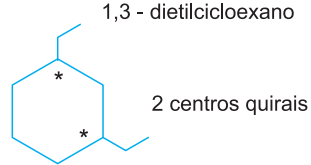
1,4 - dietilcicloexano



2,3 - diclorobutano



b)



1,4 - dietilcicloexano

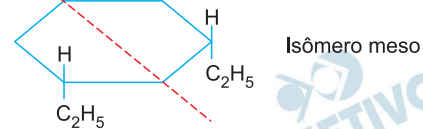
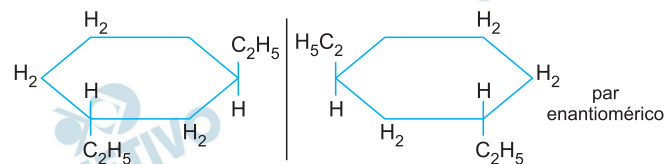


2,3 - diclorobutano

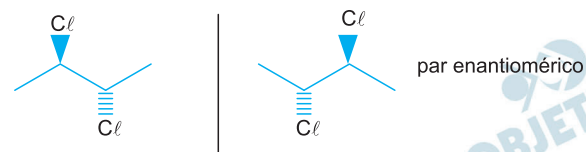


c)

1,3 - dietilcicloexano



2,3 - diclorobutano

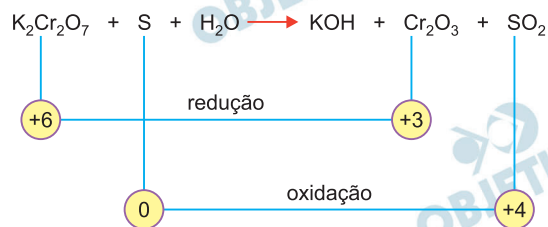


Dicromato de potássio, enxofre e água reagem produzindo hidróxido de potássio, óxido de cromo III e dióxido de enxofre. Para oxidar 96 g de enxofre, são utilizados 50% de dicromato de potássio em excesso. Sabendo que o rendimento da reação é de 80%, determine:

- a equação balanceada da reação química;
- a massa de dicromato de potássio utilizada;
- a massa de dióxido de enxofre produzida.

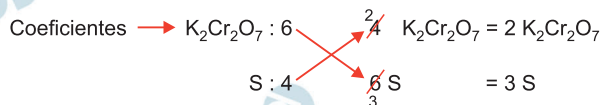
Resolução

a) De acordo com o enunciado, temos:

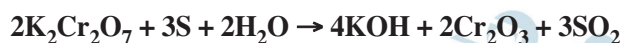


Agente oxidante: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: número de elétrons recebidos: $3 \cdot 2 = 6$

Agente redutor: S : número de elétrons cedidos: $4 \cdot 1 = 4$



Balanceando os demais elementos, temos:



b) $M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = (2(39,1) + 2(52) + 7(16)) \text{ g/mol} = 294,2 \text{ g/mol}$

$M(\text{S}) = 32,06 \text{ g/mol}$

I) Cálculo da massa de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ necessária para oxidar 96g de enxofre:

De acordo com a equação química, temos:

2 mol de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	reagem	3 mol de S
↓		↓
2 · 294,2g	—————	3 · 32,06g
x	—————	96g
x = 587,3g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		

II) Cálculo da massa de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ utilizada em excesso:

587,3g	—————	100%
x	—————	50%
x = 293,65g		

III) Cálculo da massa total utilizada:

$$\text{Massa total} = 587,3\text{g} + 293,65\text{g} = 880,95\text{g}$$

c) $M(\text{S}) = 32,06 \text{ g/mol}$

$$M(\text{SO}_2) = (32,06 + 2(16))\text{g/mol} = 64,06 \text{ g/mol}$$

Cálculo da massa de SO_2 produzida considerando rendimento 80%:

$$\begin{array}{r} 3 \text{ mol de S} \xrightarrow{\text{produzem}} 3 \cdot 0,8 \text{ mol} = 2,4 \text{ mol de SO}_2 \\ \downarrow \qquad \qquad \qquad \downarrow \\ 3 \cdot 32,06\text{g} \quad \text{---} \quad 2,4 \cdot 64,06\text{g} \\ 96\text{g} \quad \text{---} \quad x \\ x = 153,4\text{g de SO}_2 \end{array}$$

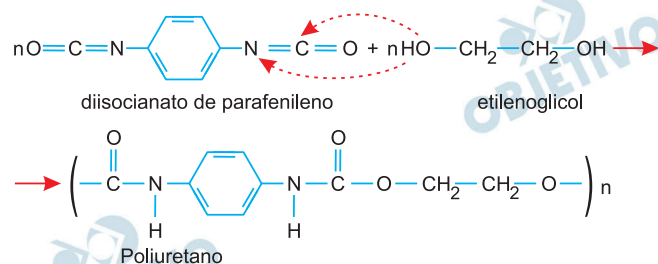
A produção de borrachas e espumas é comumente realizada pela síntese de poliuretanos.

Para tal produção, a polimerização ocorre a partir de um polioli e um isocianato.

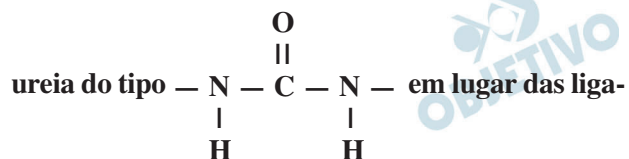
- a) Apresente a(s) reação(ões) químicas da polimerização e formação de poliuretano a partir de um diol e um diisocianato.
- b) A água, quando presente no meio, gera reação(ões) paralela(s) e é determinante na produção de espumas. Apresente essa(s) reação(ões).

Resolução

- a) A reação química da polimerização e formação de poliuretano a partir de um diol e um diisocianato pode ser exemplificada por:

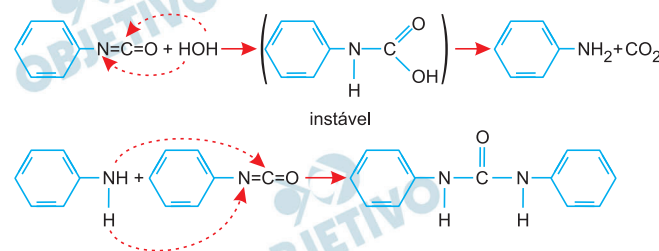


- b) Para produzir espumas, adiciona-se água a um dos líquidos precursores do poliuretano antes que sejam misturados. A água reage com uma parcela do isocianato, dando gás carbônico, formando bolhas relativamente uniformes que, com o endurecimento do polímero, formam uma espuma sólida. A presença de água significa que uma pequena parcela das reações resulta em ligações



ções uretânicas, de forma que o material resultante deveria ser tecnicamente chamado de poli (uretano-co-ureia).

Um exemplo dessas reações pode ser:



10

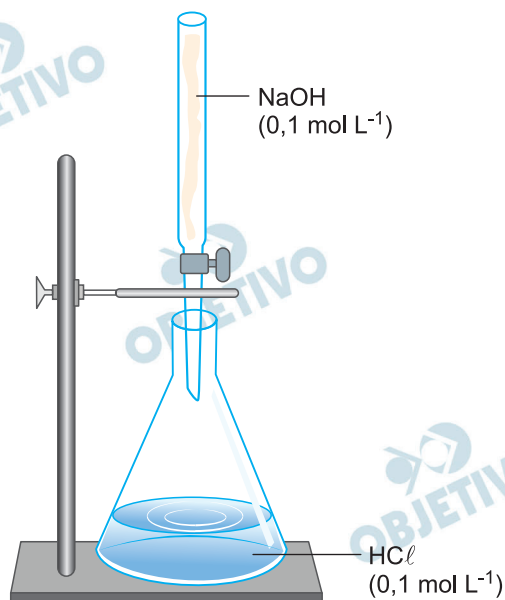
Considere a titulação de um ácido por meio da adição de uma base. Calcule o pH inicial e o pH no ponto de equivalência e construa a curva de titulação, ou seja, o gráfico do pH em função da porcentagem de ácido neutralizado. Apresente os cálculos realizados para os três casos. Dados eventualmente necessários:

$$\log 2 = 0,3; \sqrt{2} = 1,4; \log 1,4 = 0,14.$$

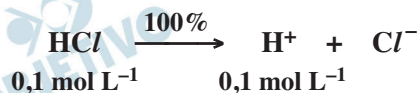
- Ácido forte (HCl, 0,1 mol L⁻¹) com uma base forte (NaOH, 0,1 mol L⁻¹);
- Ácido forte (HCl, 0,2 mol L⁻¹) com uma base fraca hipotética (XOH, 0,2 mol L⁻¹; K_b(XOH) = 1,0 x 10⁻⁵);
- Ácido fraco hipotético (HZ, 0,2 mol L⁻¹; K_a(HZ) = 1,0 x 10⁻⁵) com uma base forte (NaOH, 0,2 mol L⁻¹).

Resolução

- Ácido forte (HCl, 0,1 mol L⁻¹);
base forte (NaOH, 0,1 mol L⁻¹)



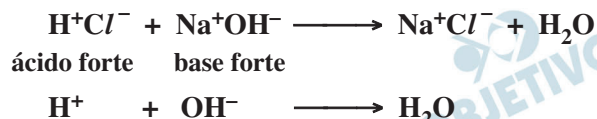
Cálculo do pH inicial do ácido:



$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\log 0,1 = 1$$

Com a adição de base (NaOH), ocorrerá a reação de neutralização:



O ponto de equivalência será atingido quando todo o H^+ do ácido for neutralizado pelo OH^- da base adicionado. Como as concentrações do ácido e da base são iguais, essa equivalência será atingida quando o mesmo volume de base for adicionado ao ácido.

Nesse caso, teremos uma solução neutra de $NaCl$, cujo pH é igual a 7.

Vamos calcular mais dois pontos para construir o gráfico.

1 – Quando 50% do ácido for neutralizado:



Sobrar 0,05 mol de H^+ em um volume 1,5 vezes maior.

$$\therefore [H^+] = \frac{0,05}{1,5} \cong 0,033 \text{ mol L}^{-1}$$

$$pH = -\log 0,033 \cong 1,5$$

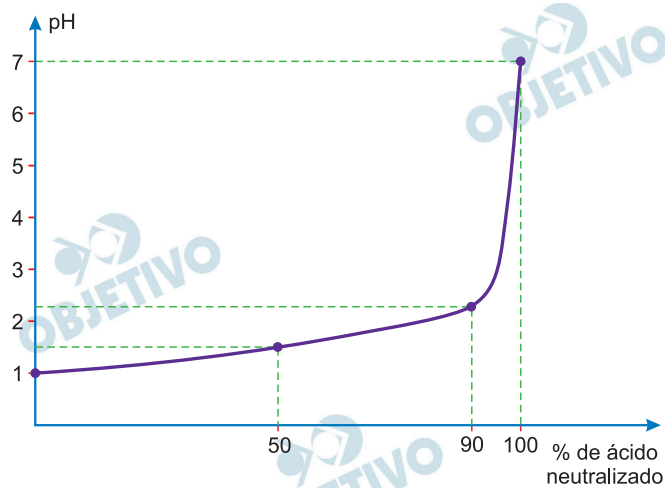
2 – Quando 90% do ácido for neutralizado:



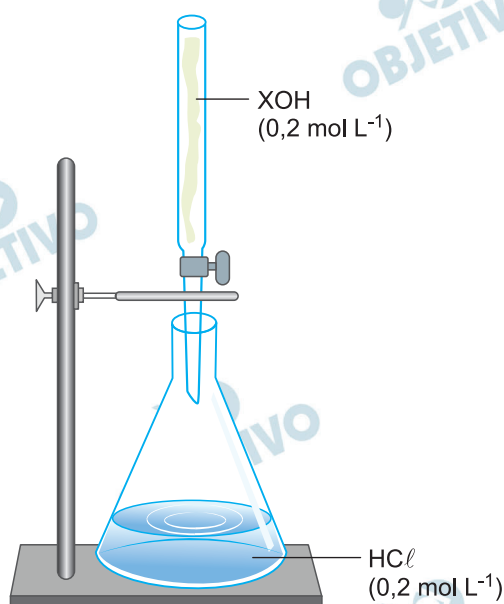
Sobrar 0,10 – 0,09 mol = 0,01 mol de H^+ em um volume 1,9 vezes maior.

$$[H^+] = \frac{0,01}{1,9} \Rightarrow [H^+] = 0,005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

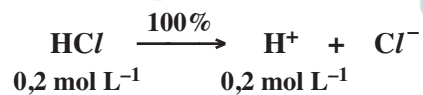
$$pH = -\log 0,005 \cong 2,3$$



b) Ácido forte (HCl, 0,2 mol L⁻¹);
base fraca (X OH, 0,2 mol L⁻¹)



Cálculo de pH inicial do ácido:



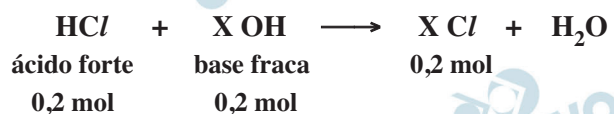
$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\log 2 \cdot 10^{-1}$$

$$\text{pH} = -(\log 2 + \log 10^{-1})$$

$$\text{pH} = -(0,3 - 1) = 0,7$$

Neutralização do ácido pela adição da base.



No ponto de equivalência, quando todo H⁺ do

ácido ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) for neutralizado pela base ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$), os volumes gastos serão os mesmos, mas teremos como produto da neutralização um sal derivado de ácido forte e base fraca e o pH do meio será ácido ($\text{pH} < 7$).

O volume do sistema será o dobro (soma do volume de ácido e de base) e, portanto, a concentração do sal obtido será:

$$[XCl] = \frac{0,2 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

Cálculo do pH da solução resultante:
Ocorrerá hidrólise do cátion X^+



	$X^+ + H_2O \rightleftharpoons H^+ + XOH$		
início	0,1		0 0
reage e forma	x		x x
equilíbrio	0,1 - x		x x

desprezar

$$K_h = \frac{[H^+][XOH]}{[X^+]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$$

$$10^{-9} = \frac{x \cdot x}{0,1}$$

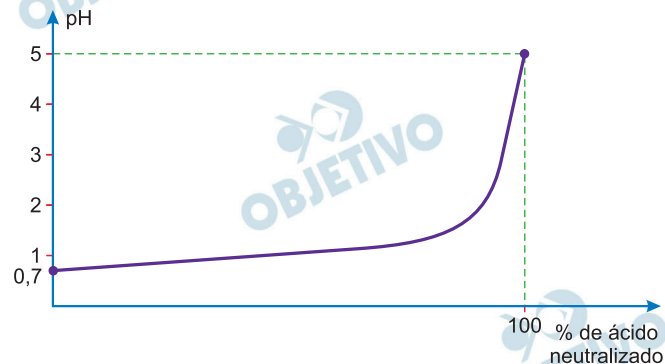
$$x^2 = 10^{-10}$$

$$x = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$$

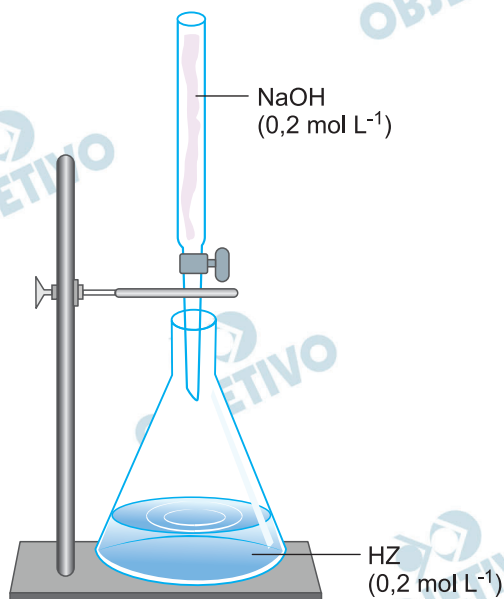
$$\therefore [H^+] = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log[H^+]$$

$$\text{pH} = -\log 10^{-5} = 5$$



- c) Ácido fraco (HZ, 0,2 mol L⁻¹);
base forte (NaOH, 0,2 mol L⁻¹)



Cálculo do pH inicial do ácido:

	HZ	⇌	H ⁺	+	Z ⁻
início	0,2		0		0
reage e forma	x		x		x
equilíbrio	0,2 - x		x		x

desprezar

$$K_a = \frac{[H^+][Z^-]}{[HZ]}$$

$$1,0 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,2}$$

$$x^2 = 2 \cdot 10^{-6}$$

$$x = \sqrt{2 \cdot 10^{-6}} \text{ mol/L}$$

$$\therefore [H^+] = \sqrt{2} \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

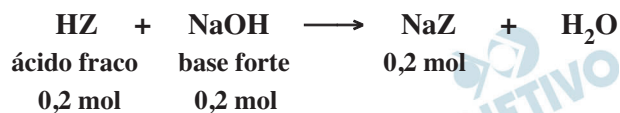
$$\text{pH} = -\log [H^+]$$

$$\text{pH} = -\log \sqrt{2} \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -(\log 1,4 + \log 10^{-3})$$

$$\text{pH} = -(0,14 - 3) = 2,86$$

Neutralização do ácido pela adição de base:



No ponto de equivalência, quando todo H^+ do ácido ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) for neutralizado pela base ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$), os volumes gastos serão os mesmos, mas teremos como produto da neutralização um sal derivado de ácido fraco e base forte e o pH do meio será básico ($\text{pH} > 7$).

O volume do sistema será o dobro e a concentração do sal obtido será:

$$[\text{NaZ}] = \frac{0,2 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

Cálculo do pH da solução resultante:



	Z^-	$+$	H_2O	\rightleftharpoons	HZ	$+$	OH^-
início	0,1				0		0
reage e forma	x				x		x
equilíbrio	$0,1 - x$				x		x

desprezar

$$K_h = \frac{[\text{HZ}][\text{OH}^-]}{[\text{Z}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$$

$$10^{-9} = \frac{x \cdot x}{0,1}$$

$$x^2 = 10^{-10}$$

$$x = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{Como } K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] \cdot 10^{-5} = 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\log 10^{-9} = 9$$

