Notações

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

$\mathbb{R}$: conjunto dos números reais.

$\mathbb{C}$: conjunto dos números complexos.

i : unidade imaginária, $i^2 = -1$.

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

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

$A\hat{O}B$: 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

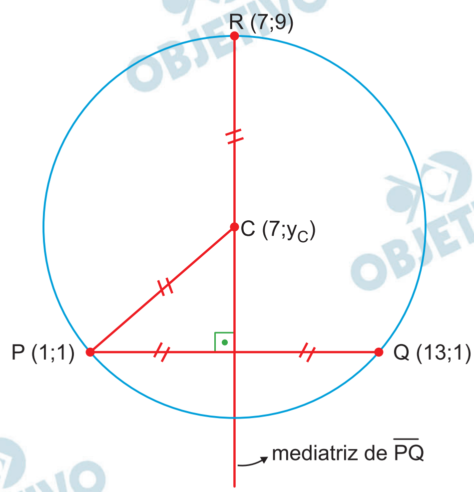
Seja λ a circunferência que passa pelos pontos $P = (1, 1)$, $Q = (13,1)$ e $R = (7,9)$. Determine:

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) $CP = CR \Rightarrow CP^2 = CR^2$

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

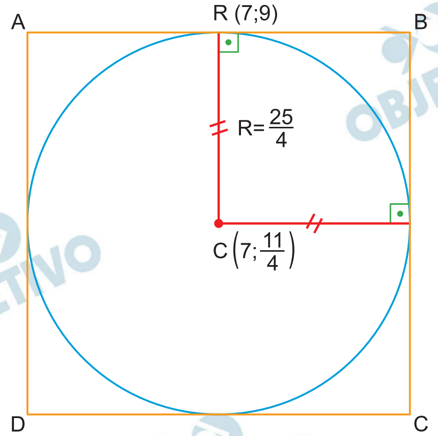
$$\Rightarrow 16y_C = 44 \Rightarrow y_C = \frac{44}{16} = \frac{11}{4} \text{ e } C\left(7; \frac{11}{4}\right).$$

(2) Raio $9 - \dfrac{11}{4} = \dfrac{25}{4}$

Assim, a equação de λ resulta

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

b)



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

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

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

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

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 $\dfrac{7}{25} = 28\%$

Dizemos que um número natural *n* é um *cubo 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
$p = a^3 + b^3$, 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 ($a = 1$ 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) $(a^2 - ab + b^2) = 1$
$(a - b)^2 + ab = 1$
com $a - b \in \mathbb{N}$ 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}

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

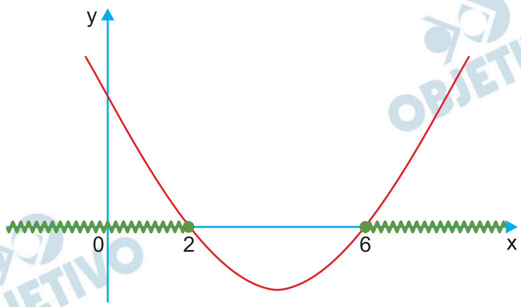
Se a reta $y = kx$ intercepta a parábola $y = x^2 + ax + b$ então a equação

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

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 $(-\infty; 2] \cup [2; \infty)$ 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 $f: \mathbb{R} \to \mathbb{R}$ definida por
$f(x) = x^6 - 10x^4 - 4x^3 + 25x^2 + 20x + 28$.

a) Determine dois números reais α e β de modo que f possa ser reescrita como $f(x) = (x^3 - 5x + \alpha)^2 + \beta$.

b) Determine o valor mínimo de f.

c) Determine o(s) ponto(s) $x \in \mathbb{R}$ onde f assume seu valor mínimo.

Resolução

a) $f(x) = (x^3 - 5x + \alpha)^2 + \beta =$
$= x^6 - 10x^4 + 2\alpha x^3 + 25x^2 - 10\alpha x + \alpha^2 + \beta =$
$= x^6 - 10x^4 - 4x^3 + 25x^2 + 20x + 28 \Rightarrow$
$\Rightarrow 2\alpha = -4; -10\alpha = 20 \text{ e } \alpha^2 + \beta = 28 \Rightarrow$
$\Rightarrow \alpha = -2 \text{ e } \beta = 24$

b) **$f(x) = (x^3 - 5x - 2)^2 + 24$, então f, é mínimo quando $x^3 - 5x - 2 = 0$. Assim, f mínimo é 24.**

c) **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.**

1	0	– 5	– 2	– 2
1	– 2	– 1	0	

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

a) $2z + \dfrac{1}{2z}$.

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

Resolução

a) 1) Calculando as raízes da equação $4z^2 - 4\ \text{sen}\ \alpha\ z + 1 = 0$, temos:

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

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

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

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

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

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

$\Leftrightarrow 2z + \dfrac{1}{2z} = \text{sen}\ \alpha + i\cos\alpha + \text{sen}\ \alpha - i\cos\alpha \Leftrightarrow$

$\Leftrightarrow 2z + \dfrac{1}{2z} = 2\ \text{sen}\ \alpha$

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

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

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

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

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

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

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

7

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 $\upsilon_1 = -1 + \sqrt{3}i$, $\upsilon_2 = 1 - \sqrt{3}i$ e $\upsilon_3 = 5 - \sqrt{3}i$ 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:

$(x - \sqrt{3})^2 = 64 \,.\, [\cos 180° + i \text{ sen } 180°]$

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

$x_1 - \sqrt{3} = 2 \,.\, [\cos 30° + i \text{ sen } 30°]$ $\qquad x_1 = 2\sqrt{3} + 1i$

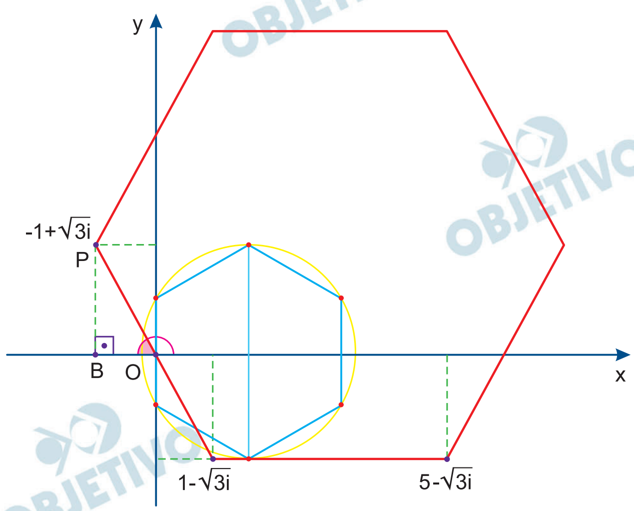
$x_2 - \sqrt{3} = 2 \,.\, [\cos 90° + i \text{ sen } 90°]$ $\qquad x_2 = \sqrt{3} + 2i$

$x_3 - \sqrt{3} = 2 \,.\, [\cos 150° + i \text{ sen } 150°]$ $\qquad x_3 = 0 + 1i$

$x_4 - \sqrt{3} = 2 \,.\, [\cos 210° + i \text{ sen } 210°]$ $\qquad x_4 = 0 - 1i$

$x_5 - \sqrt{3} = 2 \,.\, [\cos 270° + i \text{ sen } 270°]$ $\qquad x_5 = \sqrt{3} - 2i$

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



No Δ OBP da figura, temos:

$$\text{tg } P\hat{O}B = \frac{\sqrt{3}}{1} = \sqrt{3}$$

$P\hat{O}B = 60°$

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

$$180° - 90° - 60° = 30°$$

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:

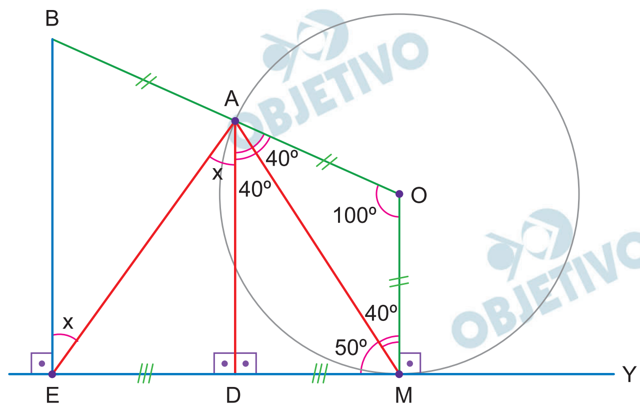
$z = \rho \, . \, [\cos \theta + i \text{ sen } \theta]$

$z = 2 \, . \, [\cos 30° + i \text{ sen } 30°]$

$z = \sqrt{3} + i$

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 $A\hat{O}M = 100°$. 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 $A\hat{E}B$.

Resolução



1) **No ΔOAM, isósceles de base AM, m $(O\hat{A}M)$ = = m $(O\hat{M}A)$ = 40°;**

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 $(D\hat{A}E)$ = m $(A\hat{E}B)$, pois $\overline{BE}$ // $\overline{AD}$**

4) $$\left.\begin{array}{l} \overline{DE} \cong DM \\ m(A\hat{D}E) = m(A\hat{D}M) = 90° \\ AD \text{ é comum} \end{array}\right\} \Rightarrow \Delta ADE \cong \Delta ADM$$

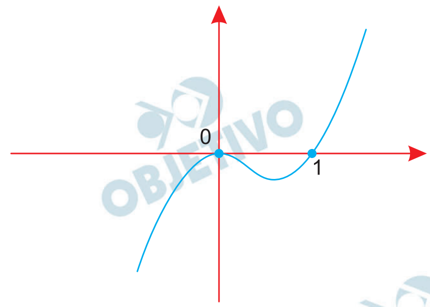
$\therefore$ **m $(A\hat{E}B)$ = m $(D\hat{A}E)$ = m $(D\hat{A}M)$ = 40°**

9

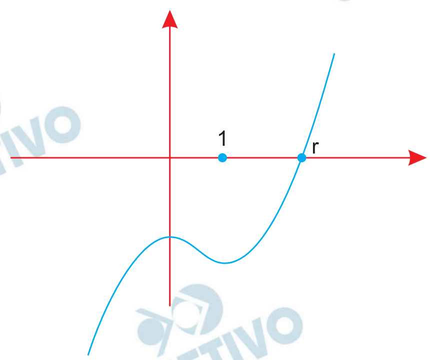
Determine todos os números inteiros k entre 0 e 200 para os quais o polinômio $p_k(x) = x^3 - x^2 - k$ possui uma única raiz inteira. Para cada um desses valores de k, determine a raiz inteira correspondente.

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 $x^3 - x^2 - k = 0 \Leftrightarrow$ $\Leftrightarrow k = x^3 - x^2 \Leftrightarrow k = x^2 \,.\, (x - 1)$, temos:

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

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

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

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

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

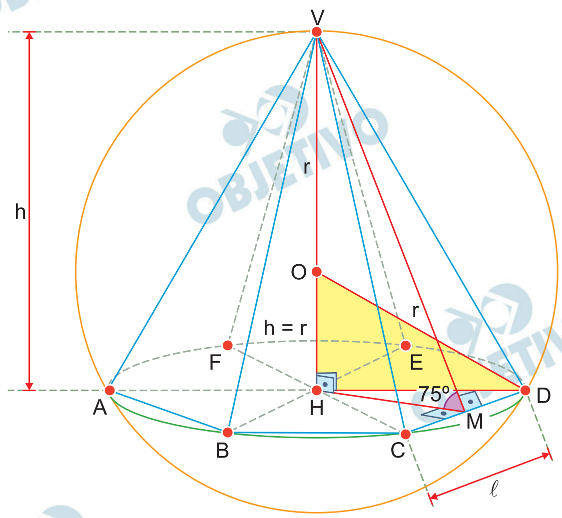
$x = 7 \Rightarrow k > 200$

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:

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

II) No triângulo retângulo VHM, temos:

$$\text{tg } 75° = \frac{VH}{HM} \Rightarrow \frac{\text{tg } 30° + \text{tg } 45°}{1 - \text{tg } 30° \,.\, \text{tg } 45°} = \frac{h}{\dfrac{\ell\sqrt{3}}{2}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{\dfrac{\sqrt{3}}{3} + 1}{1 - \dfrac{\sqrt{3}}{3} \,.\, 1} = \frac{h}{\dfrac{\ell\sqrt{3}}{2}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow h = \frac{\ell\sqrt{3}}{2} \,.\, \frac{\sqrt{3} + 3}{3 - \sqrt{3}} \Rightarrow h = \frac{\ell}{2} \,.\, (2\sqrt{3} + 3)$$

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

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

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

$$(OH)^2 = (OH)^2 + (HD)^2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow r^2 = \left(\frac{\ell}{2} \,.\, (2\sqrt{3} + 3) - r\right)^2 + \ell^2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow r = \frac{\ell}{12} \,.\, (14\sqrt{3} - 3)$$

Resposta: $\dfrac{\ell}{12} \,.\, (14\sqrt{3} - 3)$

Constantes

Constante de Avogadro (N_A) = $6{,}02 \times 10^{23}$ mol^{-1}

Constante de Faraday (F) = $9{,}65 \times 10^4$ C mol^{-1} =

= $9{,}65 \times 10^4$ A s mol^{-1} = $9{,}65 \times 10^4$ J V^{-1} mol^{-1}

Volume molar de gás ideal = 22,4 L (CNTP)

Carga elementar = $1{,}60 \times 10^{-19}$ C

Constante dos gases (R) = $8{,}21 \times 10^{-2}$ atm L K^{-1} mol^{-1}

= = 8,31 J K^{-1} mol^{-1} = 1,98 cal K^{-1} mol^{-1}

Constante gravitacional (g) = 9,81 m s^{-2}

Constante de Planck (h) = $6{,}63 \times 10^{-34}$ m^2 kg s^{-1}

Velocidade da luz no vácuo = $3{,}0 \times 10^8$ m s^{-1}

Número de Euler (e) = 2,72

Definições

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

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

1

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

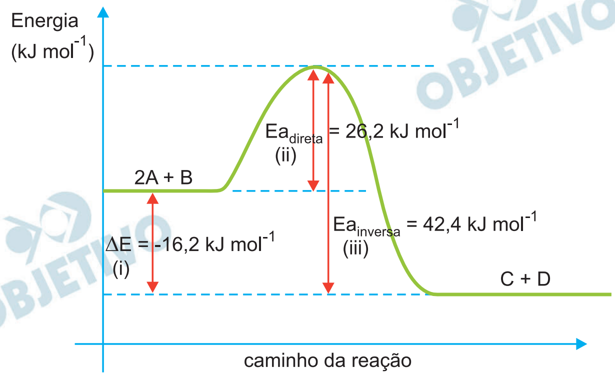
a) Desenhe um diagrama de energia para essa reação, apresentando os valores de (i) ΔE, (ii) $E_{a,\,d,}$ e (iii) $E_{a,\,i}$.

b) Discuta o efeito de elevação da temperatura na constante de velocidade direta (k_1) e inversa (k_{-1}).

c) Calcule a constante de equilíbrio (K) e descreva o efeito de elevação de temperatura.

Resolução

a)



$$\Delta E = (26{,}2 - 42{,}4)\ \text{kJ mol}^{-1}$$
$$\Delta E = -16{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}\ \text{(reação exotérmica)}$$

b) Equações das velocidades direta e inversa:

$$v_d = k_1 \,.\, [A]^2 \,.\, [B]$$
$$v_i = k_{-1} \,.\, [C] \,.\, [D]$$

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:

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

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

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

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

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

$$2A + B \underset{\text{endotérmica}}{\overset{\text{exotérmica}}{\rightleftharpoons}} C + D$$

Um aumento da temperatura no sistema desloca o equilíbrio no sentido da reação endotérmica (para a esquerda), aumentando a concentração dos reagentes (A e B) e diminuindo a concentração de produtos (C e D). Nesse caso, o valor numérico da constante de equilíbrio (K) irá 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 m^3/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) a entalpia molar da combustão do metano;

b) a taxa de calor necessária para aquecer a água;

c) a vazão de metano, em kg/h, que deve alimentar a caldeira.

Dados: $\Delta H_f^0(CH_4(g)) = -17,9$ kcal mol^{-1}; $\Delta H_f^0(CO_2(g)) =$ $= -94,1$ kcal mol^{-1}; $\Delta H_f^0(H_2O(g)) = -57,9$ kcal mol^{-1}; $\Delta H_{eb}^0(H_2O(l)) = -10,5$ kcal mol^{-1}; $c_p^0(H_2O(l)) =$ $= 1$ cal $g^{-1}\,°C^{-1}$; $\rho(H_2O(l)) = 1$ g cm^{-3}

Resolução

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

$$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g) \quad \Delta H^0 = +10,5 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H^0_{f\,produtos} - \sum \Delta H^0_{f\,reagentes}$$

$$\Delta H^0 = \Delta H^0_f(H_2O(g)) - \Delta H^0_f(H_2O(l))$$

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

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

II) Cálculo da entalpia molar da combustão do metano:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

$$\Delta H^0 = ?$$

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H^0_{f\,produtos} - \sum \Delta H^0_{f\,reagentes}$$

$$\Delta H^0 = [\Delta H^0_f(CO_2(g)) + 2\Delta H^0_f(H_2O(l))] -$$

$$- [\Delta H^0_f(CH_4(g)) + \Delta H^0_f(O_2(g))]$$

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

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

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

$$V_{H_2O} = 1m^3 = 1000L = 10^6cm^3$$

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

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

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

$$Q = 10^6g \,.\, 1\ cal/g°C \,.\, 75°C$$

$$Q = 75\ 000\ kcal$$

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

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

75 000 kcal	————	75%
x	————	100%

$$x = 1 \,.\, 10^5\ kcal/h$$

1 mol de metano produz na combustão 213 kcal.

Desse modo, temos:

$$M(CH_4) = 12{,}01 + 4(1{,}01)\ g/mol = 16{,}05\ g/mol$$

213 kcal	————	16,05g
10^5 kcal	————	x

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

3

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

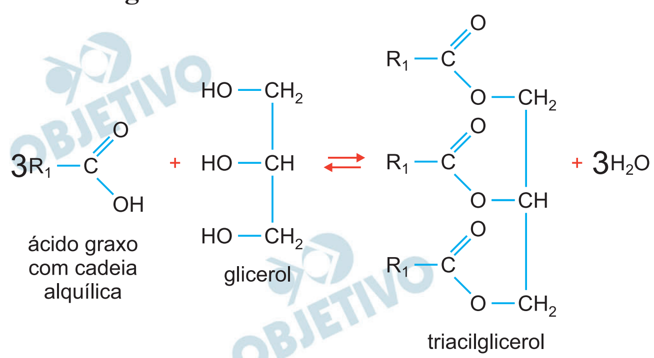
a) de obtenção de triacilglicerol a partir de glicerol e ácido graxo com cadeia alquílica representada por R_1.

b) de obtenção de biodiesel a partir do triacilglicerol obtido em (a) e etanol.

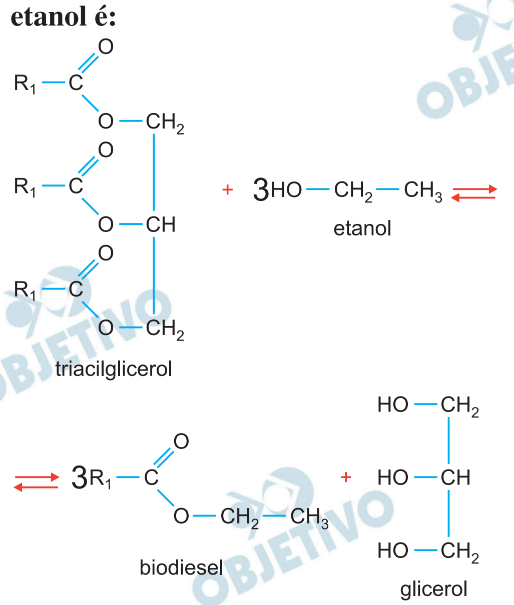
c) paralela e indesejada que poderia ocorrer se, na reação descrita em (b), fosse utilizado hidróxido de sódio como catalisador, tendo também a presença de água na reação.

Resolução

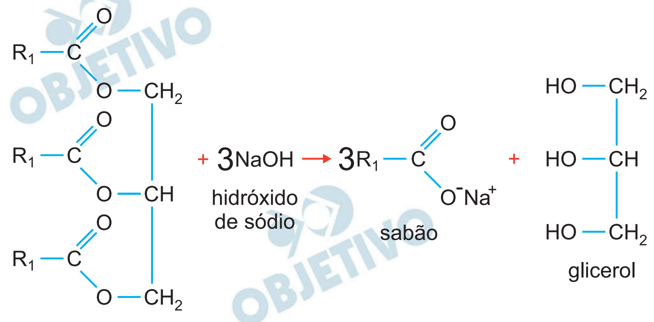
a) A equação química que representa a reação de obtenção de triacilglicerol a partir de glicerol e ácido graxo é:



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:

a) Qual é a semirreação que ocorre na superfície da barra de zinco?

b) Como a reação descrita em (a) atua para proteger o ferro contra corrosão?

c) Como se chama este sistema de proteção contra a corrosão?

d) Qual deve ser a massa do metal consumida em 10 anos?

Resolução

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

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$$

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.

$$2\,\overset{1+}{H_2}O + 2e^- \rightarrow \overset{0}{H_2}(g) + 2\,OH^-$$

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

d) $Q = i\,.\,t;\ i = 0{,}02A$

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

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

$Q = 6307200C$

$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

$65g$ ———— $2\,.\,96500C$

x ———— $6307200C$

$x \cong 2124g$

A partir do isótopo ${}^{x}_{y}A$ ocorrem três processos sucessivos de decaimento radioativo que levam à formação do isótopo final D. A partir de ${}^{x}_{y}A$ 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

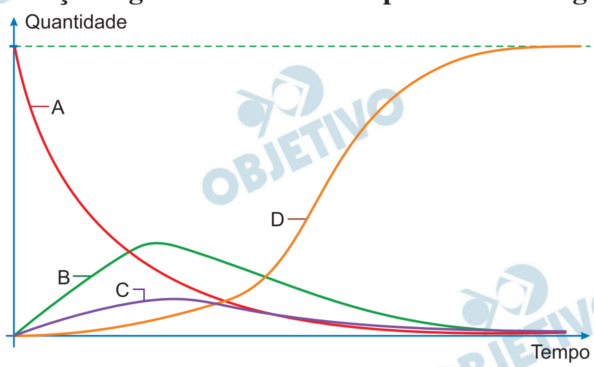
As três equações são as seguintes:

$${}^{x}_{y}A \rightarrow {}^{0}_{-1}\beta + {}^{x}_{y+1}B$$

$${}^{x}_{y+1}B \rightarrow {}^{0}_{-1}\beta + {}^{x}_{y+2}C$$

$${}^{x}_{y+2}C \rightarrow {}^{4}_{2}\alpha + {}^{x-4}_{y}D$$

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

$$\text{velocidade} = k[\text{cis-2-buteno}][I_2]^{\frac{1}{2}}$$

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.

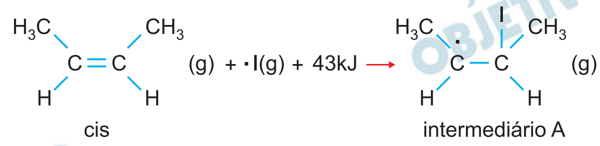
Resolução

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:

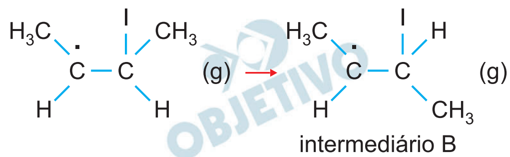
I) Dissociação do I_2

$$I_2(g) + 75\,kJ \longrightarrow 2\,\cdot I(g)$$

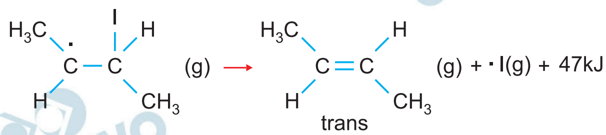
II) Ligação do "átomo" de I ao cis:



III) Rotação em torno da ligação C — C:

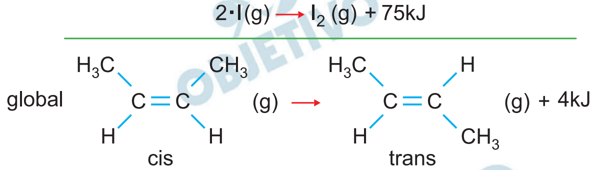


IV) Perda de um "átomo" de I e a ligação dupla é formada novamente no isômero trans:

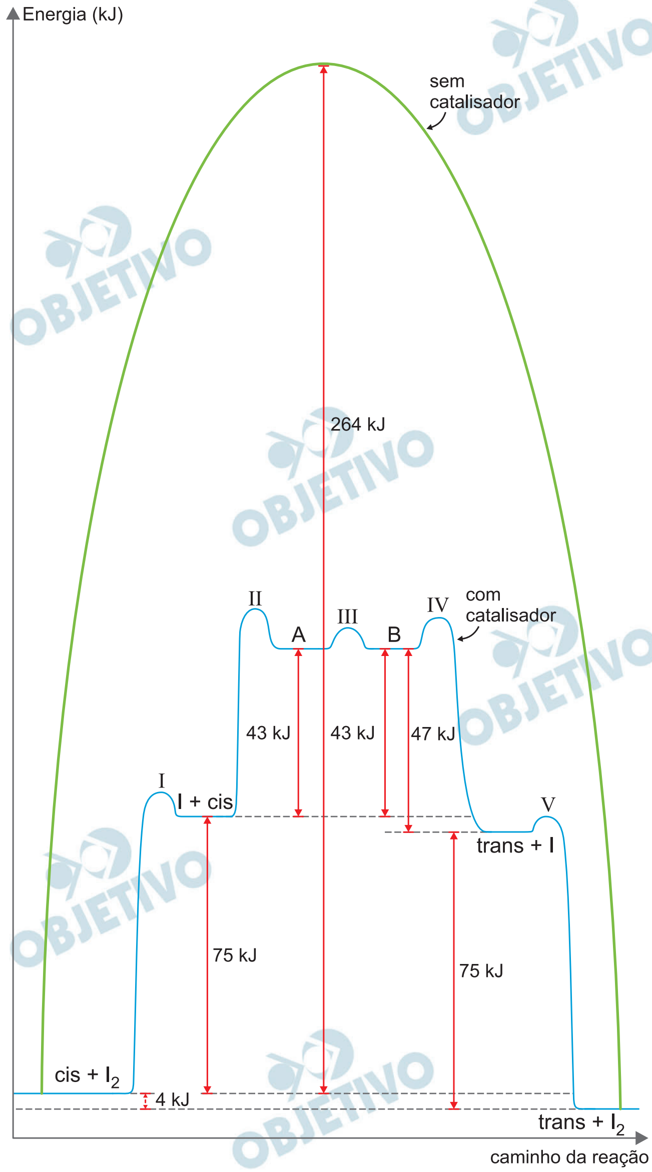


V) Formação de I_2:

$2 \cdot I(g) \longrightarrow I_2\,(g) + 75kJ$



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


Energia (kJ)
sem catalisador
264 kJ
com catalisador
II
III
IV
A
B
I
I + cis
43 kJ
43 kJ
47 kJ
V
trans + I
75 kJ
75 kJ
cis + I2
4 kJ
trans + I2
caminho da reação

7

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

a) Desenhe todas as estruturas conformacionais;

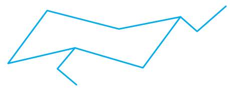
b) Determine o número de centros quirais em cada molécula;

c) Identifique todos os pares enantioméricos e os compostos meso, se presentes.

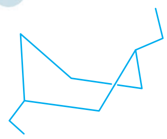
Resolução

a) Estruturas conformacionais

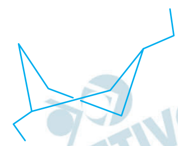
1,3 - dietilcicloexano



Conformação em cadeira



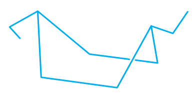
Conformação em barco



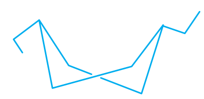
Conformação em barco torcida

1,4 - dietilcicloexano

Conformação em cadeira

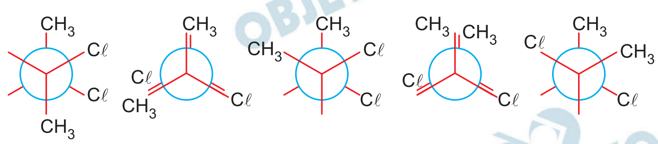


Conformação em barco



Conformação em barco torcida

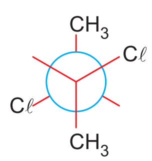
2,3 - diclorobutano

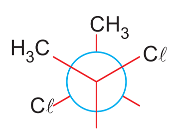


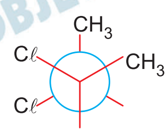
Transóide

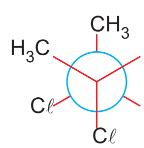
Torta

Torta



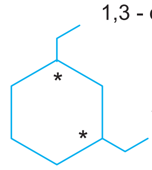






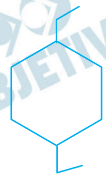
b)

1,3 - dietilcicloexano



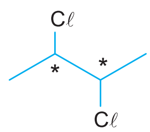
2 centros quirais

1,4 - dietilcicloexano



sem centros quirais

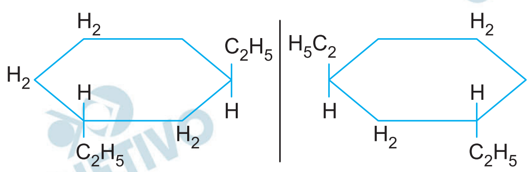
2,3 - diclorobutano



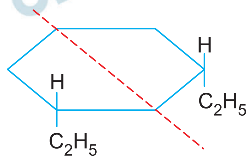
2 centros quirais

c)

1,3 - dietilcicloexano

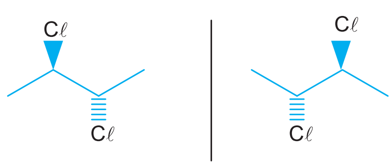


par
enantiomérico

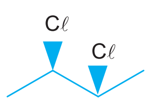


Isômero meso

2,3 - diclorobutano



par enantiomérico



Isômero meso

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:

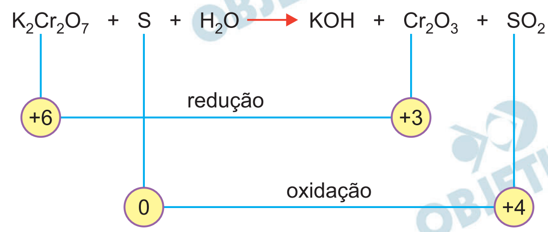
a) a equação balanceada da reação química;

b) a massa de dicromato de potássio utilizada;

c) a massa de dióxido de enxofre produzida.

Resolução

a) De acordo com o enunciado, temos:



Agente oxidante: $K_2Cr_2O_7$: número de elétrons recebidos: 3 . 2 = 6
Agente redutor: S: número de elétrons cedidos: 4 . 1 = 4

Coeficientes → $K_2Cr_2O_7$: 6 $\quad \overset{2}{\cancel{4}}$ $K_2Cr_2O_7$ = 2 $K_2Cr_2O_7$

S : 4 $\quad \underset{3}{\cancel{6}}$ S = 3 S

$$\mathbf{2K_2Cr_2O_7 + 3S + H_2O \rightarrow KOH + Cr_2O_3 + SO_2}$$

Balanceando os demais elementos, temos:

$$\mathbf{2K_2Cr_2O_7 + 3S + 2H_2O \rightarrow 4KOH + 2Cr_2O_3 + 3SO_2}$$

b) $M(K_2Cr_2O_7) = (2(39{,}1) + 2(52) + 7(16)$ g/mol =
= 294,2 g/mol
M(S) = 32,06 g/mol

I) Cálculo da massa de $K_2Cr_2O_7$ necessária para oxidar 96g de enxofre:
De acordo com a equação química, temos:

$$\text{2 mol de } K_2Cr_2O_7 \xrightarrow{\text{reagem}} \text{3 mol de S}$$
$$\downarrow \qquad\qquad \downarrow$$
2. 294,2g ——— 3 . 32,06g
x ——— 96g
x = 587,3g de $K_2Cr_2O_7$

II) Cálculo da massa de $K_2Cr_2O_7$ utilizada em excesso:

587,3g ——— 100%
x ——— 50%
x = 293,65g

III) Cálculo da massa total utilizada:

Massa total = 587,3g + 293,65g = 880,95g

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

$M(SO_2) = (32{,}06 + 2(16))g/mol = 64{,}06\ g/mol$

Cálculo da massa de SO_2 produzida considerando rendimento 80%:

$$3\ mol\ de\ S \xrightarrow{\text{produzem}} 3\ .\ 0{,}8\ mol = 2{,}4\ mol\ de\ SO_2$$

$$\downarrow \qquad\qquad\qquad \downarrow$$

$$3\ .\ 32{,}06g \text{ ——— } 2{,}4\ .\ 64{,}06g$$

$$96g \text{ ——— } x$$

$$x = 153{,}4g\ de\ SO_2$$

9

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

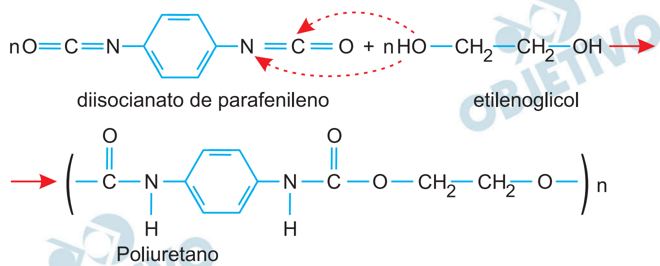
Para tal produção, a polimerização ocorre a partir de um poliol e um isocianato.

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).

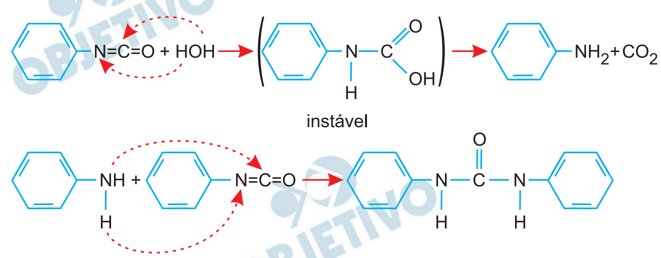
Resolução

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 ureia do tipo** $-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{||}{C}}-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}-$ **em lugar das ligações 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.

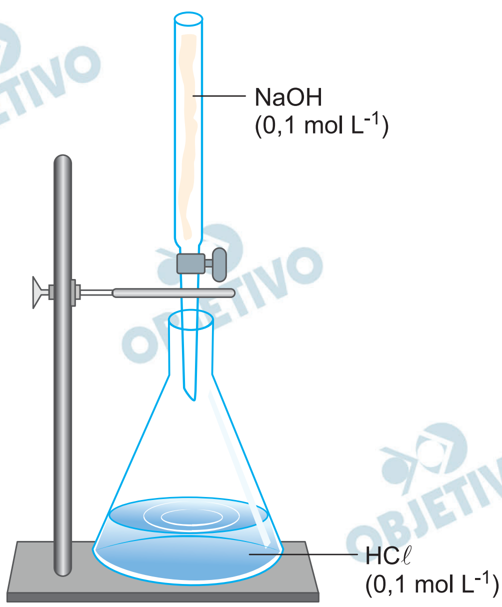
a) Ácido forte (HCl, 0,1 mol L^{-1}) com uma base forte ($NaOH$, 0,1 mol L^{-1});

b) Ácido forte (HCl, 0,2 mol L^{-1}) com uma base fraca hipotética (XOH, 0,2 mol L^{-1}; $K_b(XOH) = 1{,}0 \times 10^{-5}$);

c) Ácido fraco hipotético (HZ, 0,2 mol L^{-1}; K_a (HZ) = $= 1{,}0 \times 10^{-5}$) com uma base forte ($NaOH$, 0,2 mol L^{-1}).

Resolução

a) Ácido forte (HCl, 0,1 mol L^{-1});
base forte ($NaOH$, 0,1 mol L^{-1})



Cálculo do pH inicial do ácido:

$$\underset{0{,}1\ mol\ L^{-1}}{HCl} \xrightarrow{100\%} \underset{0{,}1\ mol\ L^{-1}}{H^+} + Cl^-$$

pH = –log [H⁺]

$$pH = -\log [H^+]$$

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

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

$$\underset{\text{ácido forte}}{H^+Cl^-} + \underset{\text{base forte}}{Na^+OH^-} \longrightarrow Na^+Cl^- + H_2O$$

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

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 NaC*l*, cujo pH é igual a 7.

Vamos calcular mais dois pontos para construir o gráfico.

1 – Quando 50% do ácido for neutralizado:

$$\underset{0{,}05\ \text{mol}}{HCl} + \underset{0{,}05\ \text{mol}}{NaOH} \longrightarrow NaCl + H_2O$$

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

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

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

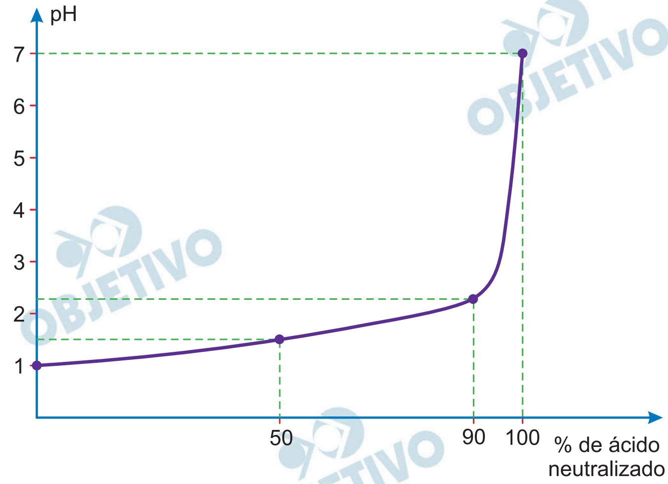
2 – Quando 90% do ácido for neutralizado:

$$\underset{0{,}09\ \text{mol}}{HCl} + \underset{0{,}09\ \text{mol}}{NaOH} \longrightarrow NaCl + H_2O$$

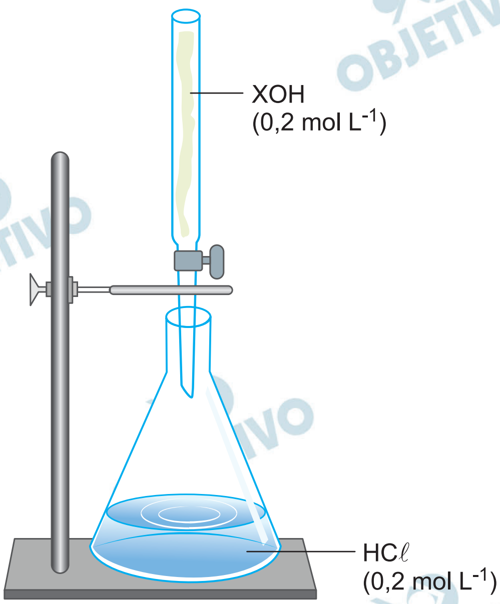
Sobrará (0,10 – 0,09) mol = 0,01 mol de H^+ em um volume 1,9 vezes maior.

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

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



b) Ácido forte (HC*l*, 0,2 mol L^{-1});
base fraca (X OH, 0,2 mol L^{-1})



Cálculo de pH inicial do ácido:

$$\underset{0{,}2\ \text{mol L}^{-1}}{HCl} \xrightarrow{100\%} \underset{0{,}2\ \text{mol L}^{-1}}{H^+} + Cl^-$$

pH = –log [H$^+$]

pH = –log 2 . 10^{-1}

pH = –(log 2 + log 10^{-1})

pH = –(0,3 – 1) = 0,7

Neutralização do ácido pela adição da base.

$$\underset{\substack{\text{ácido forte}\\0{,}2\ \text{mol}}}{HCl} + \underset{\substack{\text{base fraca}\\0{,}2\ \text{mol}}}{X\,OH} \longrightarrow \underset{0{,}2\ \text{mol}}{X\,Cl} + H_2O$$

No ponto de equivalência, quando todo H$^+$ do

ácido (0,2 mol L^{-1}) for neutralizado pela base (0,2 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 (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:

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

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

$$X^+\cancel{Cl^-} + H_2O \rightleftarrows H^+\cancel{Cl^-} + X\,OH$$

	X^+	$+ H_2O \rightleftarrows$	H^+	$+ X\,OH$
início	0,1		0	0
reage e forma	x		x	x
equilíbrio	0,1 – x		x	x

desprezar

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

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

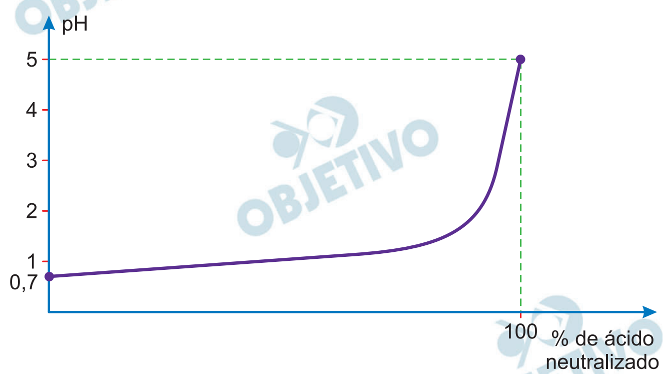
$$x^2 = 10^{-10}$$

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

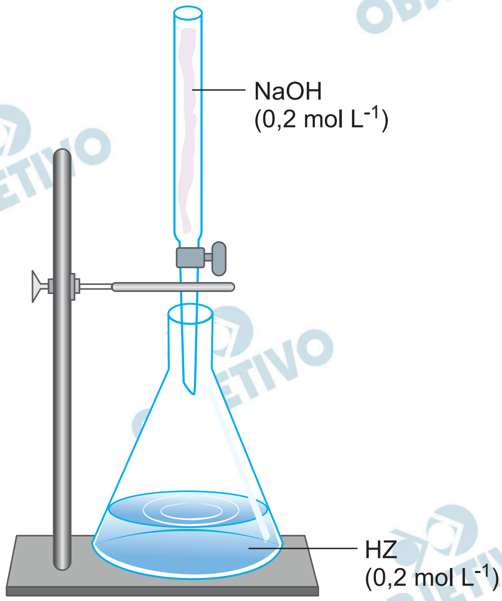
$$\therefore\ [H^+] = 10^{-5}\ \text{mol/L}$$

$$pH = -\log[H^+]$$

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



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

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

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

$$x^2 = 2 \,.\, 10^{-6}$$

$$x = \sqrt{2.10^{-6}} \text{ mol/L}$$

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

$$pH = -\log [H^+]$$

$$pH = -\log \sqrt{2} \,.\, 10^{-3}$$

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

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

Neutralização do ácido pela adição de base:

$$\underset{\substack{\text{ácido fraco}\\ 0{,}2\ \text{mol}}}{HZ} + \underset{\substack{\text{base forte}\\ 0{,}2\ \text{mol}}}{NaOH} \longrightarrow \underset{0{,}2\ \text{mol}}{NaZ} + H_2O$$

No ponto de equivalência, quando todo H^+ do ácido ($0{,}2\ mol\ L^{-1}$) for neutralizado pela base ($0{,}2\ mol\ L^{-1}$), 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 (pH > 7).

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

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

Cálculo do pH da solução resultante:

$$\cancel{Na^+}Z^- + H_2O \rightleftarrows HZ + \cancel{Na^+}OH^-$$

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

desprezar

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

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

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

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

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

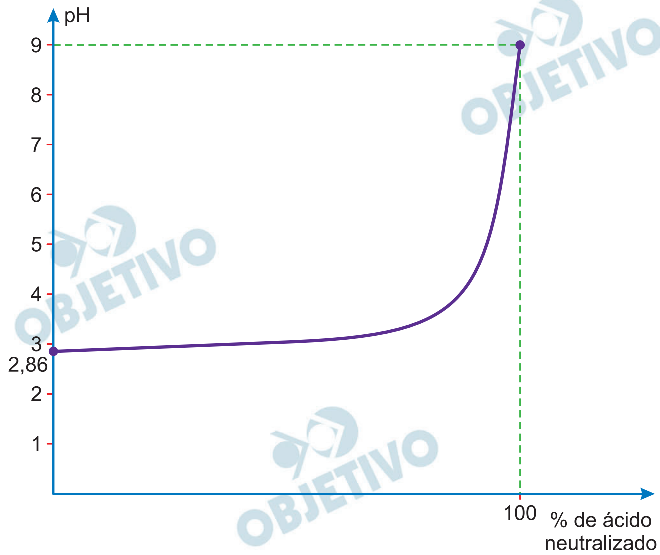
Como $K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$

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

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

$$pH = -\log [H^+]$$

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


pH
9
8
7
6
5
4
3
2,86
2
1
100
% de ácido
neutralizado