

# MATEMÁTICA

## Notações

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

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

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

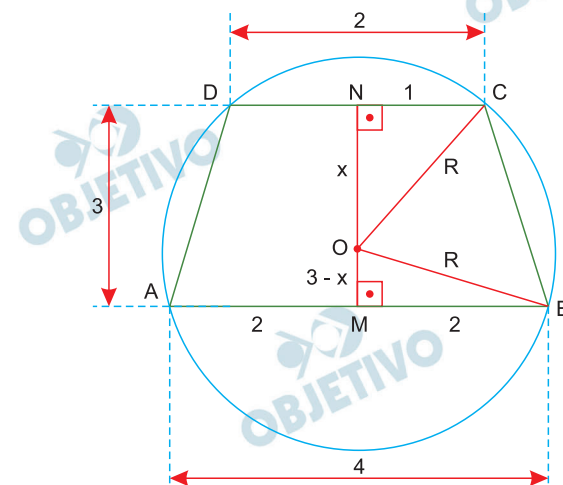
$i$ : unidade imaginária,  $i^2 = -1$ .

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

## 1

Determine o raio da circunferência circunscrita a um trapézio isósceles cujas bases e altura têm comprimentos 4, 2 e 3, respectivamente.

### Resolução



I) No triângulo retângulo OCN, temos:

$$R^2 = 1^2 + x^2$$

II) No triângulo retângulo OBM, temos:

$$R^2 = 2^2 + (3 - x)^2$$

III) De (I) e (II), temos:

$$\begin{aligned} 1^2 + x^2 &= 2^2 + (3 - x)^2 \Rightarrow 1 + x^2 = 4 + 9 - 6x + x^2 \Rightarrow \\ &\Rightarrow 6x = 12 \Rightarrow x = 2 \end{aligned}$$

IV)  $R^2 = 1^2 + x^2 = 1^2 + 2^2 \Rightarrow R = \sqrt{5}$

Resposta:  $\sqrt{5}$

## 2

Determine todos os valores do número real  $a$  para os quais a matriz

$$\begin{pmatrix} 1 & a^3 & -a & 3 & 2 \\ 2 & a^2 & 1 & a^3 & a \\ 0 & 0 & 0 & a & -a^2 \\ -a & 0 & 0 & 0 & 3 \\ a^2 & 0 & 0 & -3 & 0 \end{pmatrix}$$

é não singular.

### Resolução

A matriz do enunciado é não singular se

$$\begin{vmatrix} 1 & a^3 & -a & 3 & 2 \\ 2 & a^2 & 1 & a^3 & a \\ 0 & 0 & 0 & a & -a^2 \\ -a & 0 & 0 & 0 & 3 \\ a^2 & 0 & 0 & -3 & 0 \end{vmatrix} \neq 0$$

O determinante da matriz é

$$\begin{vmatrix} 1 & a^3 & -a & 3 & 2 \\ 2 & a^2 & 1 & a^3 & a \\ 0 & 0 & 0 & a & -a^2 \\ -a & 0 & 0 & 0 & 3 \\ a^2 & 0 & 0 & -3 & 0 \end{vmatrix} =$$
$$= - \begin{vmatrix} 1+2a & 2a^3 & a^4+3 & a^2+2 \\ 0 & 0 & a & -a^2 \\ -a & 0 & 0 & 3 \\ a^2 & 0 & -3 & 0 \end{vmatrix} =$$
$$= -(-1)^{2+3} \cdot 2a^3 \cdot \begin{vmatrix} 0 & a & -a^2 \\ -a & 0 & 3 \\ a^2 & -3 & 0 \end{vmatrix} =$$

$= 2a^3 \cdot (3a^3 - 3a^3) = 0$  para quaisquer valores reais de  $a$ . A matriz é, portanto, singular para qualquer valor real de  $a$ .

Resposta: para nenhum valor real de  $a$ , a matriz é “não singular”

### 3

O primeiro termo de uma progressão geométrica de números reais é 1 e a soma de seus primeiros 79 termos é igual ao produto de seus primeiros 13 termos. Determine:

- a) a soma dos 40 primeiros termos;  
b) o produto dos 7 primeiros termos.

#### Resolução

- a) 1) A progressão geométrica de razão  $q \neq 1$  é do tipo

$$(1, q, q^2, q^3, \dots, q^{12}; \dots; q^{78})$$

13 primeiros termos

79 termos

- 2) O produto dos seus 13 primeiros termos é

$$P_{13} = 1 \cdot q^1 \cdot q^2 \cdot \dots \cdot q^{12} = q^{1+2+3+\dots+12} =$$

$$= q^{\frac{(1+12) \cdot 12}{2}} = q^{78}$$

- 3) A soma dos 79 termos é

$$S_{79} = \frac{1[q^{79} - 1]}{q - 1}$$

- 4) Como  $P_{13} = S_{79}$

$$q^{78} = \frac{1[q^{79} - 1]}{q - 1} \Leftrightarrow q^{79} - q^{78} = q^{79} - 1 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow q^{78} = 1 \Rightarrow q = -1, \text{ pois } q = 1 \text{ não convém.}$$

- 5) Assim, a soma dos 40 primeiros termos é

$$S_{40} = \frac{1[(-1)^{40} - 1]}{-1 - 1} = 0$$

- b) O produto dos 7 primeiros termos é

$$1 \cdot (-1) \cdot 1 \cdot (-1) \cdot 1 \cdot (-1) \cdot 1 = (-1)^3 \cdot 1^4 = -1$$

Respostas: a) 0

b) -1

# 4

Determine todos os pontos  $(x; y)$  que pertencem à circunferência de centro  $(5, 0)$  e raio 5, que satisfazem a equação:

$$\sqrt{3x - y - 4} = \sqrt{x^2 - 7x - 5y - 4}.$$

## Resolução

A equação da circunferência de centro  $(5;0)$  e raio 5 é tal que:

$$(x - 5)^2 + (y - 0)^2 = 5^2 \Rightarrow x^2 + y^2 - 10x = 0$$

Os pontos  $(x; y)$  que pertencem à circunferência e que satisfazem a equação

$$\sqrt{3x - y - 4} = \sqrt{x^2 - 7x - 5y - 4}$$

são soluções do sistema

$$\begin{cases} x^2 + y^2 - 10x = 0 \\ \sqrt{3x - y - 4} = \sqrt{x^2 - 7x - 5y - 4} \end{cases} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \begin{cases} x^2 - 10x + y^2 = 0 \\ x^2 - 10x = 4y \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x^2 - 10x = 4y \\ y^2 + 4y = 0 \end{cases} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \begin{cases} x^2 - 10x = 4y \\ y = 0 \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} x^2 - 10x = 4y \\ y = -4 \end{cases} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \begin{cases} x = 0 \\ y = 0 \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} x = 10 \\ y = 0 \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} x = 2 \\ y = -4 \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} x = 8 \\ y = -4 \end{cases} \Rightarrow$$

Como  $3x - y - 4 \geq 0$  e  $x^2 - 7x - 5y - 4 \geq 0$ ,  
 $(0; 0)$  não convém.

Resposta:  $(10; 0)$ ,  $(2; -4)$  e  $(8; -4)$

**5**

Determine as raízes comuns aos polinômios:

$$p(x) = x^5 + x^4 - 8x^2 - 9x + 15$$

e

$$q(x) = 3x^4 + 6x^3 + 13x^2 - 4x - 10.$$

**Resolução**

1 é raiz de  $p(x)$ , pois a soma dos coeficientes do polinômio é igual a zero, e não é raiz de  $q(x)$ .

Aplicando o dispositivo de Briot – Ruffini, tem-se:

$$\begin{array}{r|rrrrrr} 1 & 1 & 0 & -8 & -9 & 15 & 1 \\ & 1 & 2 & 2 & -6 & -15 & 0 \end{array}$$

Assim, o polinômio resultante é

$$1x^4 + 2x^3 + 2x^2 - 6x - 15 = 0 \quad (\text{I})$$

As raízes comuns desse polinômio com  $q(x)$  precisam ser soluções do sistema

$$1x^4 + 2x^3 + 2x^2 - 6x - 15 = 0 \quad (\text{I})$$

$$3x^4 + 6x^3 + 13x^2 - 4x - 10 = 0 \quad (\text{II})$$

Multiplicando (I) por  $-3$  e somando com (II), tem-se:

$$-3x^4 - 6x^3 - 6x^2 + 18x + 45 = 0 - 3 \cdot (\text{I})$$

$$3x^4 + 6x^3 + 13x^2 - 4x - 10 = 0 \quad (\text{II})$$

$$7x^2 + 14x + 35 = 0$$

$$x^2 + 2x + 5 = 0$$

Resolvendo a equação, tem-se:

$$x = -1 + 2i \text{ ou } x = -1 - 2i$$

Assim, as raízes comuns são:  $-1 + 2i$  ou  $-1 - 2i$

Resposta:  $-1 + 2i$  ;  $-1 - 2i$

Considere  $z = a(\sqrt{3} + i) \in \mathbb{C}$ , onde  $a \in \mathbb{R}$ . Determine todos os números reais  $a$  para os quais  $z^7$  e  $z^{13}$  estão à mesma distância de  $z$  no plano complexo.

**Resolução**

$$\text{I) } z = a(\sqrt{3} + i) = |2a| \cdot \left( \cos \frac{\pi}{6} + i \cdot \operatorname{sen} \frac{\pi}{6} \right)$$

$$\begin{aligned} \text{II) } z^7 &= |2a|^7 \cdot \left( \cos \frac{7\pi}{6} + i \cdot \operatorname{sen} \frac{7\pi}{6} \right) = \\ &= -|2a|^7 \cdot \left( \cos \frac{\pi}{6} + i \cdot \operatorname{sen} \frac{\pi}{6} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{III) } z^{13} &= |2a|^{13} \cdot \left( \cos \frac{13\pi}{6} + i \cdot \operatorname{sen} \frac{13\pi}{6} \right) = \\ &= |2a|^{13} \cdot \left( \cos \frac{\pi}{6} + i \cdot \operatorname{sen} \frac{\pi}{6} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{IV) } z - z^7 &= (|2a| + |2a|^7) \cdot \left( \cos \frac{\pi}{6} + i \cdot \operatorname{sen} \frac{\pi}{6} \right) \Rightarrow \\ \Rightarrow |z - z^7| &= |2a| + |2a|^7 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{V) } z^{13} - z &= (|2a|^{13} - |2a|) \cdot \left( \cos \frac{\pi}{6} + i \cdot \operatorname{sen} \frac{\pi}{6} \right) \Rightarrow \\ \Rightarrow |z^{13} - z| &= |2a|^{13} - |2a| \end{aligned}$$

VI) Para que  $z^7$  e  $z^{13}$  estejam à mesma distância de  $z$ , temos:

$$|z^{13} - z| = |z - z^7|$$

$$|2a|^{13} - |2a| = |2a| + |2a|^7$$

$$|2a|^{13} - |2a|^7 - 2 \cdot |2a| = 0$$

Fazendo  $|2a| = y$ , temos:

$$y \cdot (y^{12} - y^6 - 2) = 0 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow y = 0 \text{ ou } y^6 = 2 \text{ ou } y^6 = -1 \text{ (não convém)} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow |2a| = 0 \text{ ou } |2a|^6 = 2 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow a = 0 \text{ ou } 2a = \pm \sqrt[6]{2} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow a = 0 \text{ ou } a = + \frac{\sqrt[6]{2}}{2} \text{ ou } a = - \frac{\sqrt[6]{2}}{2}$$

$$\text{Resposta: } a = 0 \text{ ou } a = + \frac{\sqrt[6]{2}}{2} \text{ ou } a = - \frac{\sqrt[6]{2}}{2}$$

# 7

Um relógio digital mostra o horário no formato  $H : M : S$ , onde  $H$  é um inteiro entre 1 e 12 representando as horas,  $M$  é um inteiro representando os minutos e  $S$  é um inteiro representando os segundos, ambos entre 0 e 59. Quantas vezes em um dia ( $H, M, S$ ) são, nessa ordem, os três primeiros termos de uma progressão aritmética de razão estritamente positiva?

### Resolução

A PA com a maior razão possível é  $(1,30,59)$ , com  $r = 29$ .

Para  $r = 28$ , haveria as seguintes possibilidades:  $(1,29,57)$ ,  $(2,30,58)$  e  $(3,31,59)$ .

Para  $r = 27$ , haveria 5 possibilidades, e assim por diante até  $r = 24$ . Portanto, para  $24 \leq r \leq 29$  teremos  $1 + 3 + 5 + 7 + 9 + 11 = 36$  possibilidades.

Para cada uma das razões de 1 a 23, haverá 12 PAs possíveis, com o primeiro termo de 1 a 12. Portanto,  $23 \cdot 12 = 276$  PAs possíveis.

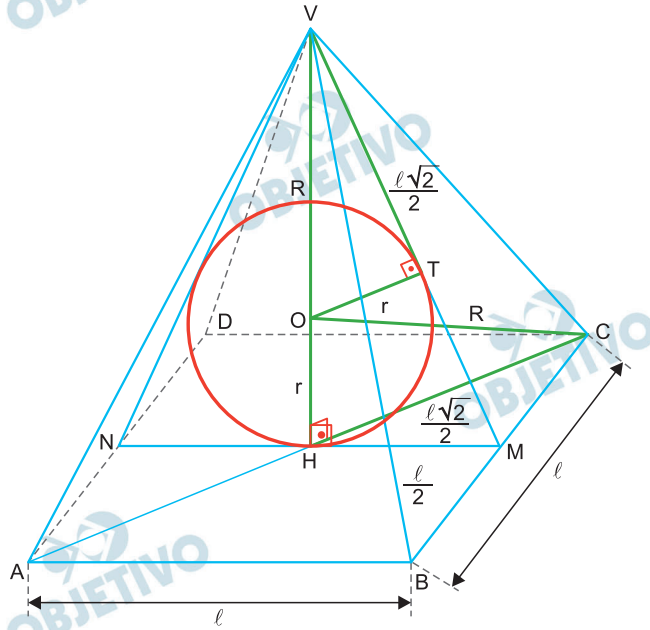
Assim, haverá um total de  $36 + 276 = 312$  casos na primeira metade do dia. Logo, durante um dia inteiro ( $H, M, S$ ), ocorrerá uma PA de razão estritamente positiva 624 vezes.

*Obs.:* O enunciado diz que  $H$  é um número inteiro entre 1 e 12, o que poderia ser compreendido que 1 e 12 não estariam disponíveis, mas esse caso não faria sentido na proposta do exercício. A mesma problemática haveria para os minutos e segundos.

Resposta: 624 vezes

Seja P uma pirâmide regular com base quadrada. Suponha que os centros das esferas inscrita e circunscrita a P coincidam. Determine a razão entre as áreas das esferas circunscrita e inscrita a P.

**Resolução**



Seja  $R$  e  $r$  as medidas dos raios das esferas circunscrita e inscrita a P, respectivamente, e  $\ell$  a medida da aresta da base, temos:

$$\text{I) } AC = \ell\sqrt{2} \Rightarrow HC = \frac{\ell\sqrt{2}}{2}$$

II) No triângulo retângulo OHC, temos:

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

III) Sendo T o ponto onde VM tangência a esfera inscrita em P, os triângulos VTO e CHO são congruentes e, portanto,  $VT = CH = \frac{\ell\sqrt{2}}{2}$

IV) Da semelhança dos triângulos VTO e VHM, temos:

$$\frac{r}{\frac{\ell}{2}} = \frac{\frac{\ell\sqrt{2}}{2}}{R+r} \Rightarrow r \cdot (R+r) = \frac{\ell^2\sqrt{2}}{4} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow r \cdot (R+r) = \frac{\ell^2}{2} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2}$$



V) Substituindo (II) em (IV), temos:

$$r \cdot (R + r) = \frac{\ell^2}{2} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow r \cdot (R + r) = (R^2 - r^2) \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow r \cdot (R + r) = (R + r) \cdot (R - r) \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 2r = R\sqrt{2} - r\sqrt{2} \Rightarrow 2r + r\sqrt{2} = R\sqrt{2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{2 + \sqrt{2}}{\sqrt{2}} = \frac{R}{r} \Rightarrow \frac{R}{r} = \sqrt{2} + 1$$

Logo, a razão entre as áreas das esferas circunscrita e inscrita a P é:

$$\left(\frac{R}{r}\right)^2 = (\sqrt{2} + 1)^2 = 2 + 2\sqrt{2} + 1 = 3 + 2\sqrt{2}$$

Resposta:  $3 + 2\sqrt{2}$

Sejam  $\alpha, \beta, \gamma \in \mathbb{R}$  tais que  $\alpha + \beta + \gamma = -3\pi$ ,

$$\operatorname{sen} \alpha + \operatorname{sen} \beta + \operatorname{sen} \gamma = \frac{1}{2}$$

e

$$\operatorname{cos} \alpha + \operatorname{cos} \beta + \operatorname{cos} \gamma = -\frac{1}{2}.$$

Determine o valor de  $\operatorname{cos}^2 \alpha + \operatorname{cos}^2 \beta + \operatorname{cos}^2 \gamma$ .

### Resolução

I) Sendo  $\operatorname{sen} \alpha + \operatorname{sen} \beta + \operatorname{sen} \gamma = \frac{1}{2}$  e

$$\operatorname{cos} \alpha + \operatorname{cos} \beta + \operatorname{cos} \gamma = -\frac{1}{2}, \text{ temos:}$$

$$\operatorname{sen}^2 \alpha + \operatorname{sen}^2 \beta + \operatorname{sen}^2 \gamma + 2 \cdot \operatorname{sen} \alpha \cdot \operatorname{sen} \beta +$$

$$+ 2 \cdot \operatorname{sen} \alpha \cdot \operatorname{sen} \gamma + 2 \cdot \operatorname{sen} \beta \cdot \operatorname{sen} \gamma = \frac{1}{4} \text{ e}$$

$$\operatorname{cos}^2 \alpha + \operatorname{cos}^2 \beta + \operatorname{cos}^2 \gamma + 2 \cdot \operatorname{cos} \alpha \cdot \operatorname{cos} \beta +$$

$$+ 2 \cdot \operatorname{cos} \alpha \cdot \operatorname{cos} \gamma + 2 \cdot \operatorname{cos} \beta \cdot \operatorname{cos} \gamma = \frac{1}{4}$$

II) Subtraindo-se membro a membro:

$$\operatorname{cos} 2\alpha + \operatorname{cos} 2\beta + \operatorname{cos} 2\gamma + 2 \cdot \operatorname{cos} (\alpha + \beta) +$$

$$+ 2 \cdot \operatorname{cos} (\alpha + \gamma) + 2 \cdot \operatorname{cos} (\beta + \gamma) = 0$$

III) Para  $\alpha + \beta + \gamma = -3\pi$ , vem:

$$\operatorname{cos} 2\alpha + \operatorname{cos} 2\beta + \operatorname{cos} 2\gamma + 2 \cdot \operatorname{cos} (-3\pi - \gamma) +$$

$$+ 2 \cdot \operatorname{cos} (-3\pi - \beta) + 2 \cdot \operatorname{cos} (-3\pi - \alpha) = 0$$

$$(2\operatorname{cos}^2 \alpha - 1) + (2\operatorname{cos}^2 \beta - 1) + (2\operatorname{cos}^2 \gamma - 1) -$$

$$- 2 \cdot \operatorname{cos} \gamma - 2\operatorname{cos} \beta - 2 \cdot \operatorname{cos} \alpha = 0$$

IV)  $2\operatorname{cos}^2 \alpha + 2\operatorname{cos}^2 \beta + 2\operatorname{cos}^2 \gamma =$

$$= 3 + 2 \cdot (\operatorname{cos} \alpha + \operatorname{cos} \beta + \operatorname{cos} \gamma) \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow 2\operatorname{cos}^2 \alpha + 2\operatorname{cos}^2 \beta + 2\operatorname{cos}^2 \gamma = 3 + 2 \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \operatorname{cos}^2 \alpha + \operatorname{cos}^2 \beta + \operatorname{cos}^2 \gamma = 1$$

Resposta: 1

Uma moeda é lançada sucessivas vezes até que se tenha a ocorrência de 2 caras. Qual a probabilidade do número total de lançamentos ser par?

### Resolução

Considerando uma moeda com mesma probabilidade de ocorrência de cara e coroa ( $1/2$ ), tem-se que dos  $n$  lançamentos, o último precisa ser cara e exatamente um dos outros  $n - 1$  lançamentos também precisa ser cara.

Para  $n = 2$ , tem-se:

$$p_2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$$

Para  $n = 4$ , tem-se:

$$p_4 = 3 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{3}{16}$$

Para  $n = 6$ , tem-se:

$$p_6 = 5 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{5}{64}$$

Para  $n = 8$ , tem-se:

$$p_8 = 7 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{7}{256}$$

Assim, a probabilidade de a quantidade de lançamentos ser par é:

$$p_2 + p_4 + p_6 + p_8 + \dots + p_{2k} + \dots$$

Seja  $S$  o resultado dessa soma. Assim, tem-se:

$$S = \frac{1}{4} + \frac{3}{16} + \frac{5}{64} + \frac{7}{256} + \dots$$

Multiplicando os dois membros por  $\frac{1}{4}$ , tem-se:

$$\frac{1}{4} S = \frac{1}{16} + \frac{3}{64} + \frac{5}{256} + \frac{7}{1024} + \dots$$

Subtraindo membro a membro, tem-se:

$$S - \frac{1}{4} S = \frac{1}{4} + \frac{2}{16} + \frac{2}{64} + \frac{2}{256} + \dots$$

$$\frac{3S}{4} = \frac{1}{4} + \frac{2}{16} + \frac{2}{64} + \frac{2}{256} + \dots$$

$$\frac{3S}{4} - \frac{1}{4} = \frac{2}{16} + \frac{2}{64} + \frac{2}{256} + \dots$$

Os termos do segundo membro da igualdade formam uma progressão geométrica com

$$a_1 = \frac{2}{16} = \frac{1}{8} \text{ e razão } Q = \frac{a_2}{a_1} = \frac{\frac{1}{32}}{\frac{1}{8}} = \frac{1}{4}$$

$$\frac{3S}{4} - \frac{1}{4} = \frac{\frac{1}{8}}{1 - \frac{1}{4}}$$

$$\frac{3S}{4} - \frac{1}{4} = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3}$$

$$\frac{3S}{4} = \frac{1}{4} + \frac{4}{24}$$

$$\frac{3S}{4} = \frac{10}{24}$$

$$S = \frac{5}{9}$$

Resposta:  $\frac{5}{9}$

# QUÍMICA

AS QUESTÕES NUMÉRICAS DEVEM SER  
DESENVOLVIDAS SEQUENCIALMENTE ATÉ O  
FINAL.

## Constantes

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

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

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

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

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

$$= 8,31 \text{ J.K}^{-1} \text{ .mol}^{-1} = 1,98 \text{ cal.K}^{-1} \text{ .mol}^{-1}$$

$$\text{Constante de Planck (h)} = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

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

$$\text{Número de Euler (e)} = 2,72$$

## Definições

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

$$= 1,01325 \text{ bar}$$

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

Condições normais de temperatura e pressão (CNTP):

0°C e 1 atm

Condições ambientes: 25°C e 1 atm

Condições padrão: 1 bar; concentração das soluções =

= 1 mol.L<sup>-1</sup> (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<sup>-1</sup>

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

EPH = eletrodo padrão de hidrogênio

### Massas Molares

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g.mol <sup>-1</sup> )
H	1	1,01
C	6	12,01
N	7	14,01
O	8	16,00
Na	11	22,99
Mg	12	24,31
Al	13	26,98
Cl	17	35,45
S	16	32,06
K	19	39,10
Ca	20	40,08
Cr	24	52,00
Fe	26	55,85
Ni	28	58,69
Cu	39	63,55
Ga	31	69,72
Ag	47	107,87
Au	79	196,97
Pb	82	207,19

# 1

Sejam dados os seguintes pares redox e seus respectivos potenciais padrão de eletrodo, a 25°C.

Semirreação	$E^0$ (V versus EPH)
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	- 2,37
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	- 1,66
$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	- 0,74
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	- 0,44
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	- 0,13

Semirreação	$E^0$ (V versus EPH)
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0,00
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	0,34
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	0,80
$O_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,23
$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au$	1,50

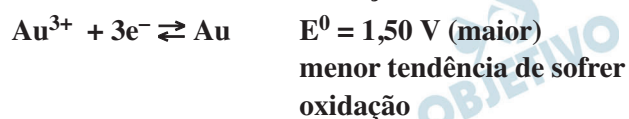
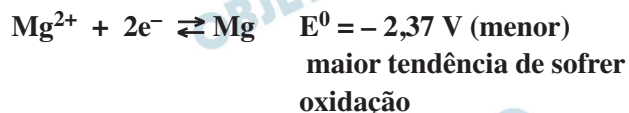
Com base nessas informações, responda aos itens abaixo sobre a tendência à corrosão de metais em diferentes meios.

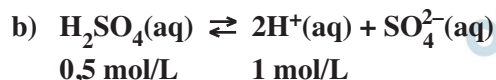
- Apresente os elementos metálicos listados na tabela em ordem decrescente (do maior para o menor) de tendência à corrosão.
- Se esses elementos metálicos forem mergulhados em uma solução desaerada de  $H_2SO_4$  a  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , quais deles sofrerão corrosão? Justifique.
- Se a solução do item b) for aerada, a tendência à corrosão dos elementos metálicos será alterada? Se sim, quais sofrerão corrosão? Justifique.
- Se os elementos metálicos forem mergulhados em uma solução aquosa desaerada de  $NaOH$  a  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ , quais deles sofrerão corrosão? Justifique.
- Se a solução do item d) for substituída por uma de  $NaOH$  a  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e aerada, a tendência à corrosão dos elementos metálicos será alterada? Se sim, quais sofrerão corrosão? Justifique.

Dado eventualmente necessário:  $\log 2 = 0,3$ .

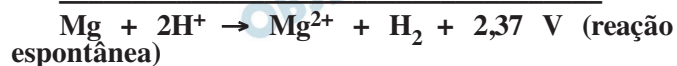
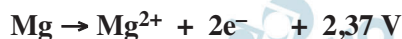
## Resolução

- a) Quanto menor o potencial de redução de um cátion metálico, maior a tendência do metal de sofrer corrosão.



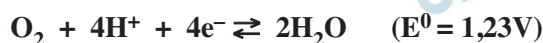


Os metais que sofrerão corrosão nessa solução desaeada de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 0,5 mol/L apresentam os seus cátions metálicos com menores potenciais de redução que os cátions  $\text{H}^+$  ( $E^0 = 0,00 \text{ V}$ ).



Sofrerão corrosão: Mg, Al, Cr, Fe e Pb

- c) A semirreação catódica que ocorre se a solução do item b for aerada é:



Os metais que sofrerão corrosão nessa solução aerada apresentam os seus cátions metálicos com potenciais de redução menores que 1,23 V.



(reação espontânea)

Sofrerão corrosão: Mg, Al, Cr, Fe, Pb, Cu e Ag

Conclusão: a corrosão dos elementos metálicos foi alterada com a inclusão de Cu e Ag.

- d)  $[\text{NaOH}] = 1 \text{ mol/L}$ ;  $\text{pOH} = 0$ ;  $\text{pH} = 14$ ;

$$[\text{H}^+] = 10^{-14} \text{ mol/L}$$

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log Q; 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$$

$$Q = \frac{\text{pH}_2}{[\text{H}^+]^2} \therefore Q = \frac{1}{(10^{-14})^2}$$

$$E = 0 - \frac{0,059}{2} \log 10^{28} \therefore E = -0,826 \text{ V}$$

Os metais Mg e Al sofrerão oxidação, pois os seus cátions metálicos têm potenciais de redução menores que  $-0,826 \text{ V}$ .

- e)  $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol/L}$ ;  $\text{pOH} = 1$ ;  $\text{pH} = 13$ ;

$$[\text{H}^+] = 10^{-13} \text{ mol/L}$$





$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log Q, \quad Q = \frac{1}{p\text{O}_2 [\text{H}^+]^4}$$

$$E = 1,23 - \frac{0,059}{4} \log \frac{1}{(10^{-13})^4}$$

$$E = 1,23 - \frac{0,059}{4} \log 10^{52}$$

$$E = +0,463 \text{ V}$$

Os metais Mg, Al, Cr, Fe, Pb e Cu sofrerão corrosão, pois seus cátions metálicos têm potenciais de redução menores que + 0,463 V.

## 2

Três regiões industrializadas apresentaram as seguintes concentrações (em partes por milhão em volume) de óxidos gasosos em suas atmosferas:

Região	Gás(es) presente(s)	Concentração (ppm <sub>v</sub> )
R	CO <sub>2</sub>	5,00 x 10 <sup>2</sup>
S	NO <sub>2</sub> NO	4,00 1,45 x 10 <sup>1</sup>
T	SO <sub>2</sub>	2,00 x 10 <sup>3</sup>

Sabe-se que a chuva ácida se refere à água da chuva com pH menor que 5,6 (equivale a  $[H^+] > 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Considere a pressão atmosférica igual a 1 atm e a formação apenas dos ácidos H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> na dissolução dos gases.

- Determine a concentração molar de H<sup>+</sup> esperada para a água da chuva em cada uma das regiões.
- Organize as regiões em ordem crescente de pH esperado da água da chuva.
- Qual(is) região(ões) pode(m) sofrer os efeitos negativos de uma chuva ácida?

Dados eventualmente necessários: K<sub>H</sub> = constante da lei de Henry, K<sub>a</sub> = constante de ionização da espécie ácida A formada na solubilização do gás X.

Substância X	K <sub>H</sub> (mol.atm <sup>-1</sup> .L <sup>-1</sup> ) X(g) ⇌ X(aq)	K <sub>a1</sub> HA(aq) ⇌ H <sup>+</sup> (aq) + A <sup>-</sup> (aq)	K <sub>a2</sub> HA <sup>-</sup> (aq) ⇌ H <sup>+</sup> (aq) + A <sup>2-</sup> (aq)
CO <sub>2</sub>	0,04	4,5 x 10 <sup>-7</sup>	4,7 x 10 <sup>-11</sup>
NO <sub>2</sub> NO	0,01 0,002	7,0 x 10 <sup>-4</sup>	—
SO <sub>2</sub>	0,04	1,2 x 10 <sup>-2</sup>	6,6 x 10 <sup>-8</sup>

### Resolução

Fração em mols dos gases a pressão de 1 atm (X):

$$\text{CO}_2: \frac{5,00 \times 10^2}{10^6} = 5,00 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{NO}_2: \frac{4,00}{10^6} = 4,00 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{NO}: \frac{1,45 \times 10^1}{10^6} = 1,45 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{SO}_2: \frac{2,00 \times 10^3}{10^6} = 2,00 \cdot 10^{-3}$$

Concentração (solubilidade) dos gases na água da chuva (mol/L):

$$S = K_H \cdot X$$

$$\text{CO}_2: S = 0,04 \cdot 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/L)} \Rightarrow 2,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{NO}_2: S = 0,01 \cdot 4,00 \cdot 10^{-6} \text{ (mol/L)} \Rightarrow 4,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$\text{NO}: S = 0,002 \cdot 1,45 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/L)} \Rightarrow 2,90 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$\text{SO}_2: S = 0,04 \cdot 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/L)} \Rightarrow 8,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

a) Concentração de  $\text{H}^+$  (mol/L) na água da chuva na região R:

Vamos desprezar a segunda ionização do ácido carbônico ( $K_{a2} \ll K_{a1}$ ).



	$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$		
equilíbrio	$\cong 2,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$	x	x

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$4,5 \cdot 10^{-7} = \frac{x \cdot x}{2,00 \cdot 10^{-5}}$$

$$x^2 = 9,00 \cdot 10^{-12}$$

$$x = \sqrt{9,00 \cdot 10^{-12}} = 3,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = 3,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} > 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

b) Concentração de  $\text{H}^+$  (mol/L) na água da chuva na região S:

Admitindo que  $\text{NO}_2$  e  $\text{NO}$  presentes no ar se transformem em  $\text{HNO}_2$  na água da chuva, teremos:

Concentração de  $\text{HNO}_2$ :

$$4,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L} + 2,90 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L} =$$

$$\text{(NO}_2\text{)} \quad \quad \quad \text{(NO)}$$

$$= 6,90 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L de HNO}_2$$



$$2,90 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L} \quad \quad \quad 5,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

(limitante)

	$\text{HNO}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{NO}_2^-(\text{aq})$		
equilíbrio	$\cong 5,80 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$	x	x

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$$

$$7,0 \cdot 10^{-4} = \frac{x \cdot x}{5,80 \cdot 10^{-8}}$$

$$x^2 = 7,0 \cdot 5,80 \cdot 10^{-12}$$

$$x = \sqrt{40,6 \cdot 10^{-12}} \cong 6,37 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = 6,37 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} > 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Concentração de  $\text{H}^+$  (mol/L) na água da chuva na região T:

Vamos também desprezar a segunda ionização do ácido sulfuroso ( $K_{a2} \ll K_{a1}$ ).



	$\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HSO}_3^-(\text{aq})$		
equilíbrio	$8,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$	x	x

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}$$

$$1,2 \cdot 10^{-2} = \frac{x \cdot x}{8,00 \cdot 10^{-5}}$$

$$x^2 = 9,60 \cdot 10^{-7}$$

$$x = \sqrt{96 \cdot 10^{-8}} \cong 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ mol/L} \gg 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

↓

$$\text{pH} \cong 3$$

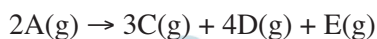
Ordem crescente de pH:

Mais ácido, menor pH e maior  $[\text{H}^+]$

Região T < Região S < Região R

- c) Como a concentração de  $[\text{H}^+]$  nas três regiões é maior que  $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$  ( $\text{pH} < 5,6$ ), as três regiões sofrem os efeitos negativos da chuva ácida.

Um reator químico, projetado com uma válvula de alívio de pressão que é acionada a 8,5 atm, contém uma mistura gasosa composta por quantidades iguais de um reagente (A) e de uma substância inerte (B), a 10°C e 2 atm. Ao elevar rapidamente a temperatura do reator para 293°C, o reagente A começa a se decompor de acordo com a seguinte equação estequiométrica genérica:



Sabendo que a velocidade de consumo de A nessa temperatura é dada por  $v_A = -0,25 \times (P_A)^0$  (em atm.h<sup>-1</sup>), onde  $P_A$  corresponde à pressão parcial da substância A, responda:

- Após quanto tempo de reação a válvula de alívio é acionada?
- Quais as pressões parciais de cada espécie (A, B, C, D e E) presente no reator no momento do acionamento da válvula de alívio?
- Assumindo 100% de rendimento da reação, qual a quantidade máxima de mistura gasosa que pode ser adicionada ao reator sem que a válvula de alívio seja acionada?

#### Resolução

a) 10°C:  $n_A = n_B$  e  $P_T = 2 \text{ atm} \therefore P_A = P_B = 1 \text{ atm}$

$$293^\circ\text{C}: \frac{P_A}{T_A} = \frac{P'_A}{T'_A} \therefore \frac{1 \text{ atm}}{283 \text{ K}} = \frac{P'_A}{566 \text{ K}} \therefore$$

$$\therefore P'_A = 2 \text{ atm} \therefore P'_B = 2 \text{ atm}$$

Decomposição de A:

	2A	→	3C	+	4D	+	E
<b>início</b>	2		0		0		0
<b>reage e forma</b>	-2x		3x		4x		x
<b>final</b>	2 - 2x		3x		4x		x

Para que a válvula seja acionada,  $P_{\text{total}} = 8,5 \text{ atm}$

$$P_{\text{total}} = P_A + P_B + P_C + P_D + P_E$$

$$8,5 = 2 - 2x + 2 + 3x + 4x + x \therefore x = 0,75 \text{ atm}$$

$$\text{Consumo de A: } 2 \cdot 0,75 \text{ atm} = 1,5 \text{ atm}$$

$$1 \text{ h} \text{ — } 0,25 \text{ atm}$$

$$y \text{ — } 1,5 \text{ atm}$$

$$\therefore y = 6 \text{ h}$$

b) Usando a tabela da decomposição de A, temos:

$$P_A = (2 - 1,5) \text{ atm} = 0,5 \text{ atm}$$

$$P_B = 2 \text{ atm}$$

$$P_C = 3 \cdot 0,75 \text{ atm} = 2,25 \text{ atm}$$

$$P_D = 4 \cdot 0,75 \text{ atm} = 3 \text{ atm}$$

$$P_E = 0,75 \text{ atm}$$

c) Para que a válvula não seja acionada, todo o A deve ser consumido, portanto, a pressão não deve atingir 8,5 atm.

	2A	→	3C	+	4D	+	E
<b>início</b>	P		0		0		0
<b>reage e forma</b>	-P		1,5 P		2P		0,5P
<b>final</b>	0		1,5 P		2P		0,5P

$$P_{\text{Total}} = P + 1,5P + 2P + 0,5P = 5P$$

Limite de abertura da válvula:

$$5P = 8,5 \text{ atm} \therefore P = 1,7 \text{ atm}$$

$$293^\circ\text{C}: P_{\text{mistura}} = 3,4 \text{ atm}$$

$$10^\circ\text{C}: P_{\text{mistura}} = 1,7 \text{ atm (pressão inicial máxima)}$$

Nota: O enunciado pede a quantidade máxima em mols da mistura gasosa, mas não é possível fornecê-la, pois o volume do reator não foi fornecido.

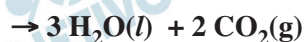
O poder calorífico é um indicativo do potencial energético dos combustíveis, sendo que a diferença entre o poder calorífico superior (PCS) e o poder calorífico inferior (PCI) equivale à energia necessária para a vaporização da água formada numa reação de combustão completa. Sabe-se que o PCS do metano é  $55 \text{ MJ.kg}^{-1}$  e do etanol é  $30 \text{ MJ.kg}^{-1}$  e que a entalpia de vaporização da água é  $\Delta H_{\text{vap, H}_2\text{O}} = 44 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

- Calcule os valores do PCI do metano e do etanol, em  $\text{kJ.mol}^{-1}$ .
- Sabendo que o gás natural é composto principalmente por metano e que os outros componentes possuem PCS muito inferiores ao deste gás, estime a porcentagem em massa de metano presente em um gás natural cujo  $\text{PCS} = 52 \text{ MJ.kg}^{-1}$ .
- Explique por que o PCS do metano é muito superior ao do etanol.

#### Resolução



1 mol de etanol



$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = 2 \cdot 12 + 6 \cdot 1 + 16 = 46 \text{ g/mol}$$

$$3 \text{ mol H}_2\text{O}: 3 \text{ H}_2\text{O}(v) \Delta H_{\text{vap}} = 3 \cdot 44 \text{ kJ} = 132 \text{ kJ}$$

$$\text{P.C.S.}_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 30 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} = 30 \cdot 10^3 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$1 \text{ kg} = 1000 \text{g CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \quad \text{-----} \quad 30 \cdot 10^3 \text{ kJ}$$

$$1 \text{ mol} = 46 \text{g CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \quad \text{-----} \quad y$$

etanol

$$y = \frac{46 \cdot 30 \cdot 10^3}{1000}$$

$y = 1380 \text{ kJ}$  liberados na queima de 1 mol de etanol que formará 3 mol de  $\text{H}_2\text{O}$ , os quais necessitarão de 132 kJ de energia para vaporizar.

Cálculo de P.C.I. do etanol:

$$\text{PCS} - \text{PCI} = \Delta H \text{ vaporização H}_2\text{O}$$

$$1380 - \text{PCI} = 132 \rightarrow \text{PCI} = 1248 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$



1 mol de metano



$$PCS_{CH_4} = 55 \frac{MJ}{kg} = 55 \cdot 10^3 \frac{kJ}{kg}$$

$$CH_4 = 12 + 4 \cdot 1 = 16 \text{ g/mol}$$

2 mol de água: 2 H<sub>2</sub>O(v)

$$\Delta H_{vap} = 2 \cdot 44 \text{ kJ} = 88 \text{ kJ}$$

$$1 \text{ kg} = 1000 \text{ g } CH_4 \quad \text{—————} \quad 55 \cdot 10^3 \text{ kJ}$$

$$1 \text{ mol } CH_4 = 16 \text{ g } CH_4 \quad \text{—————} \quad x$$

$$x = \frac{16 \cdot 55 \cdot 10^3}{1000}$$

x = 880 kJ liberados na queima de 1 mol de CH<sub>4</sub> que formará 2 mol de H<sub>2</sub>O, os quais necessitarão de 88 kJ de energia para vaporizar.

Cálculo do P.C.I. do metano:

$$PCS - PCI = \Delta H \text{ vaporização } H_2O$$

$$880 - PCI = 88 \rightarrow PCI = 792 \frac{kJ}{mol}$$

Em 1 kg de CH<sub>4</sub> puro, PCS = 55 MJ

$$\begin{array}{l} \text{b) } 55 \text{ MJ} \text{ ——— } 100\% \\ 52 \text{ MJ} \text{ ——— } x \end{array} \quad x \approx 94,5\%$$

Em 1 kg de gás natural, teremos 94,5% em massa de gás metano.

- c) Considerando a queima de uma mesma massa dos dois combustíveis:  
1000 g de metano necessitam de 88 kJ para vaporizar 2 mol de H<sub>2</sub>O.

Em 1000 g de metano há 62,5 mol, enquanto em 1000 g de etanol, há 21,7 mol. Embora o PCS do etanol por mol seja maior que o do metano, este terá maior PCS por kg.



Sulfeto de níquel é pouco solúvel em água, apresentando a constante do produto de solubilidade igual a  $K_{ps} = 4 \times 10^{-19}$ . Ao adicionar 18,15 g desse sal a 1 L de água e, em seguida, ajustar o pH do meio com adição de ácido sulfúrico, observou-se a solubilização do sal com formação de ácido sulfídrico. Desprezando-se a variação de volume do meio reacional pela adição do ácido e dadas as constantes de ionização do ácido sulfídrico  $K_{a1} = 1 \times 10^{-7}$  e  $K_{a2} = 1 \times 10^{-14}$ , determine:

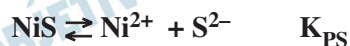
- A constante de equilíbrio  $K$  da reação de solubilização do sulfeto de níquel em meio ácido.
- A faixa de valores de pH na qual todo o sulfeto de níquel é solubilizado.
- A porcentagem de sulfeto de níquel solubilizado quando o pH do meio for 3.

### Resolução

- a) Solubilização do NiS em meio ácido ( $H_2SO_4$ ) com formação de  $H_2S$ :



Cálculo do  $K$ :

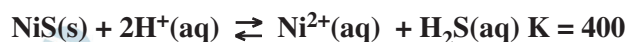


$$K = 4 \cdot 10^{-19} \cdot \frac{1}{1 \cdot 10^{-14}} \cdot \frac{1}{1 \cdot 10^{-7}} = 400$$

- b) Cálculo da concentração de NiS:

NiS:  $M = 90,75 \text{ g/mol}$

$$M = \frac{m}{M \cdot V} \Rightarrow M = \frac{18,15 \text{ g}}{90,75 \text{ g/mol} \cdot 1 \text{ L}} \therefore M = 0,2 \text{ mol/L}$$



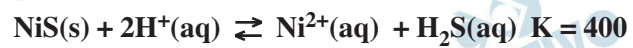
$$[Ni^{2+}] = 0,2 \text{ mol/L}, [H_2S] = 0,2 \text{ mol/L}$$

$$400 = \frac{0,2 \cdot 0,2}{[H^+]^2} \therefore [H^+] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log [H^+] \therefore pH = 2 \text{ (equilíbrio)}$$

Para dissolução completa, o pH será menor que 2.

c)  $\text{pH} = 3 \therefore [\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$



$$400 = \frac{[\text{Ni}^{2+}]^2}{(10^{-3})^2} \therefore [\text{Ni}^{2+}] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$0,2 \text{ mol/L} \text{ ————— } 100\%$$

$$0,02 \text{ mol/L} \text{ ————— } x$$

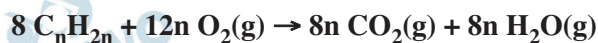
$$\therefore x = 10\%$$

Considere a combustão de um determinado alceno com uma quantidade definida de ar em excesso. Considere, ainda, que o ar é composto apenas por nitrogênio e oxigênio numa proporção molar de 3,76 e que o nitrogênio não sofre oxidação durante a combustão. Para esta reação, determine a porcentagem do(s) gás(es) em cada uma das situações descritas abaixo.

- a) Na combustão incompleta do alceno com ar em excesso, além dos produtos esperados numa combustão completa, há a formação de monóxido de carbono na proporção molar de 1 para 8 em relação ao dióxido de carbono. Além disso, a quantidade em mol de  $O_2$  que sobrou após a reação é igual à de carbono no início da reação. Com base nessas informações, determine a composição percentual aproximada dos gases resultantes da reação, considerando a remoção prévia da água.
- b) Determine o percentual de ar em excesso na reação de combustão completa do alceno.

### Resolução

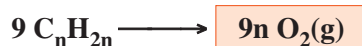
- a) Considerando as equações balanceadas, temos:



Portanto, a quantidade gasta em mols de  $O_2$  vale

$$13n$$

Considerando excesso de  $O_2$  igual à quantidade de carbono inicial, temos:



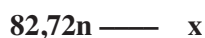
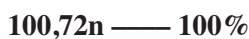
Logo, a quantidade total de  $O_2$  é  $22n$  ( $13n + 9n$ )

Cálculo da quantidade de  $N_2(g)$ :



$$x = 82,72 n N_2(g)$$

Cálculo da composição percentual dos gases:



$$82\% N_2(g)$$

$$100,72n \text{ — } 100\%$$

$$8n \text{ — } y$$

$$8\% \text{ CO}_2(\text{g})$$

$$100,72n \text{ — } 100\%$$

$$1n \text{ — } z$$

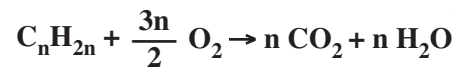
$$1\% \text{ CO}(\text{g})$$

$$100,72n \text{ — } 100\%$$

$$9n \text{ — } w$$

$$9\% \text{ O}_2(\text{g})$$

b) Considerando apenas a combustão completa do alceno, temos:



$$\% \text{ excesso de O}_2 = \% \text{ do ar}$$

$$1,5n \text{ — } 100\%$$

$$n \text{ — } P$$

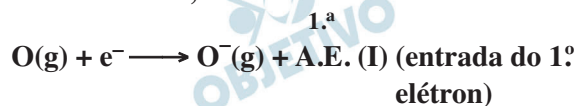
$$P = 66,67\%$$

Responda às seguintes questões:

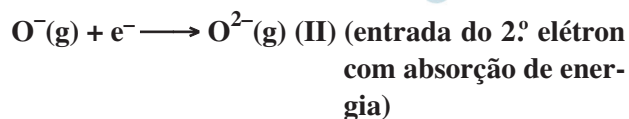
- a) Sabe-se que a primeira afinidade eletrônica do oxigênio é exotérmica ( $-141 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e a segunda é altamente endotérmica ( $+798 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Justifique a razão pela qual a maioria dos compostos iônicos contendo oxigênio são encontrados na forma do ânion  $\text{O}^{2-}$ .
- b) A primeira energia de ionização para o oxigênio ( $1313,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) é menor do que a primeira energia de ionização para o nitrogênio ( $1402,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), enquanto um comportamento oposto é observado para a segunda energia de ionização para oxigênio ( $3388,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e nitrogênio ( $2856 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Justifique esse comportamento.
- c) A primeira energia de ionização para o sódio ( $495,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) é consideravelmente maior que a do potássio ( $418,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Um comportamento semelhante pode ser observado para o magnésio ( $737,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e para o cálcio ( $589,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). No entanto, essa tendência não é observada para os elementos alumínio ( $577,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e gálio ( $578,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Justifique esses comportamentos.

### Resolução

- a) A afinidade eletrônica (A.E.) é a energia envolvida quando um átomo no estado gasoso recebe um elétron. Assim, temos:

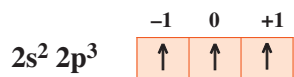


Existe uma força de repulsão entre o ânion formado na equação I e o segundo elétron que está sendo adicionado. Isso faz com que seja necessária uma absorção de energia para que esse novo elétron entre no ânion:

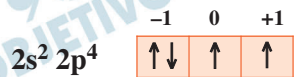


Porém, a entrada do segundo elétron (gerando o íon bivalente) pode ser estabilizada por meio da atração eletrostática dos íons positivos vizinhos, motivo pelo qual a maioria dos compostos iônicos contendo oxigênio é encontrada na forma de  $\text{O}^{2-}$ .

- b) A energia de ionização (E.I.) é a energia necessária para retirar um elétron de um átomo no estado gasoso. Comparando-se a 1.<sup>a</sup> energia de ionização do oxigênio com a do nitrogênio, percebe-se que o valor referente ao nitrogênio é maior, devido à maior estabilidade dos três elétrons desemparelhados do seu orbital p:



Tal configuração faz com que a carga efetiva do núcleo de nitrogênio seja mais suscetível a atrair os elétrons desemparelhados e, conseqüentemente, a retirada do primeiro elétron é mais difícil, comparando-se com o oxigênio.



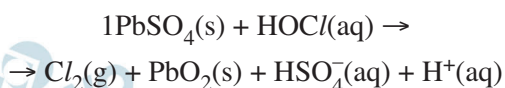
O oxigênio possui um orbital totalmente preenchido, o que desfavorece a estabilidade, sendo que a saída do elétron de *spin* oposto fica facilitada, em relação ao nitrogênio – o que explica o menor valor de sua 1.<sup>a</sup> E.I.

Na retirada do segundo elétron (2.<sup>a</sup> E.I.), tanto o nitrogênio quanto o oxigênio terão seus orbitais com elétrons desemparelhados, porém, neste caso, deve-se levar em consideração o maior valor da carga nuclear efetiva do oxigênio, tornando mais difícil a saída do segundo elétron, com uma maior 2.<sup>a</sup> E.I. em relação ao nitrogênio.

- c) Ao compararmos dois elementos de um mesmo grupo, percebe-se que a carga nuclear efetiva que atua sobre o elétron mais externo é aproximadamente a mesma, uma vez que em um mesmo grupo, o número de prótons aumenta de cima para baixo, e o efeito de blindagem dos elétrons mais internos aumenta proporcionalmente. Assim, o único efeito determinante para que a 1.<sup>a</sup> E.I. do Na seja maior que a do K é a distância da última camada para o núcleo (o Na é menor que o K); como o elétron mais externo do Na está mais próximo do núcleo, é mais difícil retirá-lo e, assim, a 1.<sup>a</sup> E.I. do Na é maior que a 1.<sup>a</sup> E.I. do K. O mesmo raciocínio se dá em relação ao Mg e ao Ca (o Mg é menor que o Ca, portanto terá maior 1.<sup>a</sup> E.I. que o Ca).

Já em relação ao Al e ao Ga, nota-se que suas 1.<sup>as</sup> E.I. são semelhantes, pois, muito embora o elétron mais externo do Al esteja mais próximo do núcleo se comparado com o Ga (o Al possui uma camada a menos que o Ga), o efeito de blindagem existente nos elétrons *d* (no caso, o Ga) é muito menor que o efeito de blindagem dos elétrons *s* e *p* e, desta forma, há um sensível aumento da carga nuclear efetiva experimentada pelo elétron externo do Ga, aumentando-se assim o valor da 1.<sup>a</sup> E.I.

Considere a reação de oxirredução não balanceada de um mol de sulfato de chumbo com ácido hipocloroso, a 25°C.



Para esta reação, a variação de entalpia padrão é  $\Delta H_r^0 = +19,9$  kJ. Sabe-se que o potencial de eletrodo padrão da espécie que sofre oxidação é + 1,63 V e o da espécie que sofre redução é + 1,61 V.

- Escreva as semirreações, a reação global balanceada e o potencial padrão da reação global.
- Determine a variação de energia interna da reação ( $\Delta U_r^0$ ), considerando comportamento ideal das espécies.
- Justifique termodinamicamente a diferença entre os valores de  $\Delta H_r^0$  e  $\Delta U_r^0$  para a reação acima.

### Resolução

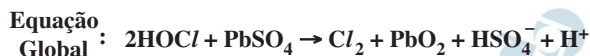
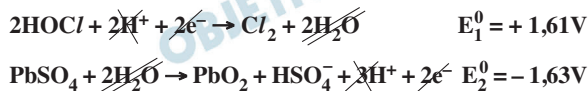
- a) Semirreação de redução:



Semirreação de oxidação:



Somando as reações, temos:



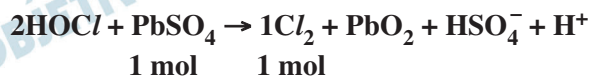
O potencial da reação global ( $\Delta E^0$ ) é dado por:

$$\Delta E^0 = E_1 + E_2$$

$$\Delta E^0 = 1,61\text{ V} - 1,63\text{ V}$$

$$\Delta E^0 = -0,02\text{ V}$$

- b) Equação global:



Pela equação, verifica-se que para cada 1 mol de  $\text{PbSO}_4$ , é produzido 1 mol de gás cloro.

Cálculo da variação da energia interna da reação:

$$\Delta U_r^0 = Q - W$$

Considerando  $Q = \Delta H$  e  $W = p \cdot \Delta V$ , temos:

$$\Delta U_r^0 = \Delta H - p \Delta V \text{ (Equação I)}$$

Aplicando a equação geral dos gases, temos:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$P \cdot \Delta V = \Delta n_{\text{gás}} \cdot R \cdot T \text{ (Equação II)}$$

Substituindo a equação II na I, temos:

$$\Delta U_r^0 = \Delta H - \Delta n_{\text{gás}} \cdot R \cdot T$$

$$\Delta U_r^0 = 19,9 \cdot 10^3 \text{ J} - 1 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J.K.mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}$$

$$\Delta U_r^0 = 17423,62 \text{ J} \cong 17,4 \text{ kJ}$$

$$\text{c) } \Delta H_r^0 = \Delta U_r^0 + \underbrace{\Delta n_{\text{gás}} \cdot R \cdot T}_{\text{trabalho: W}}$$

$$\Delta H_r^0 - \Delta U_r^0 = W \text{ (trabalho de expansão)}$$

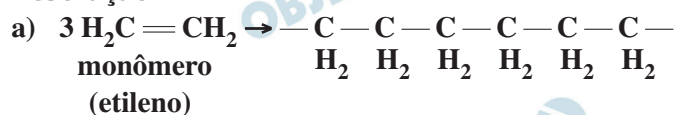


O polietileno é um polímero largamente utilizado devido às suas características estruturais e às suas propriedades. Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, diferentes tipos de polietileno podem ser produzidos. Dois dos principais tipos de polietileno são: polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de alta densidade (PEAD), ilustrados abaixo:



- Escreva a fórmula estrutural do monômero do polietileno e também do produto de polimerização com três unidades repetitivas do monômero. Qual é o nome dessa reação de polimerização?
- Como a linearidade da cadeia do polímero afeta sua rigidez? Pelo critério de linearidade, qual dos dois polímeros (PEBD ou PEAD) seria mais rígido?
- Como a cristalinidade de um polímero afeta sua transparência/opacidade? Pelo critério da cristalinidade, qual dos dois polímeros (PEBD ou PEAD) teria maior transparência?

#### Resolução



Polimerização por adição

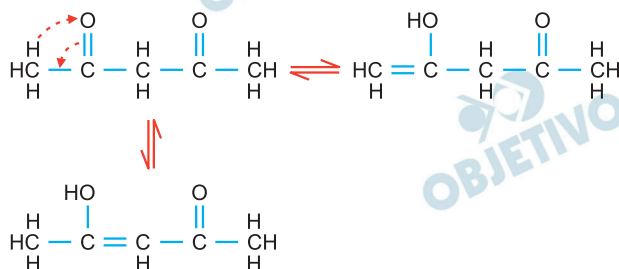
- O polietileno de maior linearidade é o de maior densidade (maior força de atração entre cadeias poliméricas), portanto, apresenta maior rigidez (resistência à deformação).  
**PEAD (alta densidade) é o mais rígido.**
- O polietileno de alta densidade (PEAD) é o mais cristalino (95%), com índice de refração 1,54.  
**É pouco transparente.**  
 O polietileno de baixa densidade (PEBD) é menos cristalino (45%), com índice de refração 1,51.  
**Logo, apresenta maior transparência.**

Considere o composto 2,4-pentanodiona.

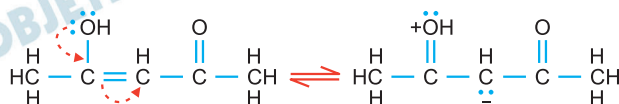
- Escreva, utilizando fórmulas estruturais, a equação química que representa o equilíbrio tautomérico deste composto com a sua forma enólica.
- Desenhe as estruturas de ressonância da forma enólica do item a).
- Explique por que a 2,4-pentanodiona é um composto ácido.

### Resolução

- a) O composto 2,4-pentanodiona estabelece o equilíbrio tautomérico:



- b) As estruturas de ressonância do enol são:



(Estrutura de ressonância do enol com separação de cargas. Porém, todos os átomos possuem o octeto.)

- c) A 2,4-pentanodiona é um composto ácido devido à acidez do hidrogênio- $\alpha$ , que é atribuída à estabilização de carga por ressonância. Ocorre maior deslocalização da carga.

