

MATEMÁTICA

Notações

- \mathbb{N} = {1,2,3,...}: conjunto de números naturais.
 \mathbb{R} : conjunto dos números reais.
 \mathbb{C} : conjunto dos números complexos
 i : unidade imaginária $i^2 = -1$.

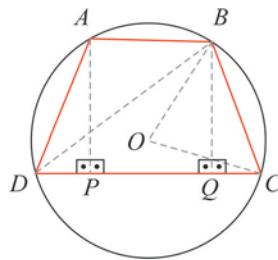
Observação: Os sistemas de coordenadas considerados são os cartesianos retangulares.

▶ Questão 01

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

Resolução:

Considere a figura.



Seja $AB = 2$, $DC = 4$ e $BQ = 3$. Com isso, $QC = 1$ e $DP = 1$. Com $DQ = BQ = 3$, o ângulo BDQ mede 45° . Sendo O o centro da circunferência, o ângulo BOC mede 90° . Sendo r o raio da circunferência, $OB = OC = r$. Com $BQ = 3$ e $QC = 1$, $BC^2 = 3^2 + 1^2$, ou seja, $BC = \sqrt{10}$. No triângulo BOC , $r^2 + r^2 = (\sqrt{10})^2$. Assim $r = \sqrt{5}$, ou seja, o raio da circunferência é $\sqrt{5}$.

▶ Questão 02

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 é não singular se, e só se, seu determinante não é zero. Aplicando Laplace na 4ª linha, vem:

$$\begin{vmatrix} 1 & a^3 & -a & 3 & 2 \\ 2 & a^2 & 1 & a^3 & a \\ 0 & 0 & 0 & a & -a^2 \\ -a & 0 & 0 & 0 & 3 \\ a^2 & 0 & 0 & -3 & 0 \end{vmatrix} = (-1)^{4+1} \cdot (-a) \cdot \underbrace{\begin{vmatrix} a^3 & -a & 3 & 2 \\ a^2 & 1 & a^3 & a \\ 0 & 0 & a & -a^2 \\ 0 & 0 & -3 & 0 \end{vmatrix}}_X + (-1)^{4+5} \cdot 3 \cdot \underbrace{\begin{vmatrix} 1 & a^3 & -a & 3 \\ 2 & a^2 & 1 & a^3 \\ 0 & 0 & 0 & a \\ a^2 & 0 & 0 & -3 \end{vmatrix}}_Y = aX - 3Y$$

Fazendo Laplace na 4ª linha de X:

$$\bullet X = \begin{vmatrix} a^3 & -a & 2 \\ a^2 & 1 & a \\ 0 & 0 & -a^2 \end{vmatrix} \cdot (-1)^{4+3} \cdot (-3) = 3 \cdot (-2a^5) = -6a^5$$

Fazendo Laplace na 3ª linha de Y:

$$\bullet Y = \begin{vmatrix} 1 & a^3 & -a \\ 2 & a^2 & 1 \\ a^2 & 0 & 0 \end{vmatrix} \cdot (-1)^{4+3} \cdot a = (-a) \cdot 2a^5 = -2a^6$$

Então, queremos $aX - 3Y \neq 0 \Leftrightarrow -6a^6 + 6a^6 \neq 0$, o que é sempre falso.

Logo, $\nexists a \in \mathbb{R}$ tal que a matriz seja não singular.

$$S = \{ \}$$

▶ Questão 03

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 soma dos 40 primeiros termos.
- o produto dos 7 primeiros termos.

Resolução:

A P.G. descrita é da forma $(1, q, q^2, \dots)$, onde q é a razão.

Como a soma dos primeiros 79 termos é igual ao produto dos seus primeiros 13 termos, a razão q será, obrigatoriamente, diferente de 1.

Equacionando, temos:

$$\frac{q^{79} - 1}{q - 1} = 1 \cdot q \cdot q^2 \cdot \dots \cdot q^{12} = q^{\frac{12 \cdot 13}{2}} = q^{78}.$$

Então:

$$\begin{aligned} q^{79} - 1 &= q^{79} - q^{78} \\ &\Downarrow \\ q^{78} &= 1. \end{aligned}$$

Como $q \neq 1$, então $q = -1$ e a P.G. descrita será $(1, -1, 1, -1, \dots)$.

- A soma dos 40 primeiros termos é $\frac{(-1)^{40} - 1}{(-1) - 1} = 0$.
- o produto dos 7 primeiros termos é $(1) \cdot (-1) \cdot (1) \cdot (-1) \cdot (1) \cdot (-1) \cdot (1) = -1$.

▶ Questão 04

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:

Deve-se ter $3x - y - 4 \geq 0$. Com isso, $3x - y - 4 = x^2 - 7x - 5y - 4$, ou ainda, $x^2 - 10x = 4y$. A circunferência de centro $(5, 0)$ e raio 5 tem equação $(x - 5)^2 + y^2 = 25$, ou ainda, $x^2 - 10x + 25 + y^2 = 25$. Fazendo, nesta equação, $x^2 - 10x = 4y$, obtém-se $y^2 + 4y = 0$, o que implica $y = 0$ ou $y = -4$. Com $y = 0$, tem-se $x = 0$ ou $x = 10$; e com $y = -4$, tem-se $x = 8$ ou $x = 2$. Com isso, os possíveis pontos são

$(0,0)$, $(10,0)$, $(8,-4)$ e $(2,-4)$. Desses, apenas $(0,0)$ não satisfaz $3x - y - 4 \geq 0$. Assim, os pontos da circunferência que satisfazem a igualdade são $(10,0)$, $(8,-4)$ e $(2,-4)$.

Questão 05

Determine as raízes comuns aos polinômios

$$p(x) = x^5 + x^4 - 8x^2 - 9x + 15 \text{ e } q(x) = 3x^4 + 6x^3 + 13x^2 - 4x - 10.$$

Resolução:

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

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

Por inspeção, 1 é raiz de p e $q(1) = 8 \neq 0$.

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

Logo, as raízes comuns a p e q são raízes comuns a $x^4 + 2x^3 + 2x^2 - 6x - 15$ e $3x^4 + 6x^3 + 13x^2 - 4x - 10$

$$\begin{aligned} & \Downarrow & & \Downarrow \\ x^4 + 2x^3 + 2x^2 - 6x - 15 = 0 & = & 3x^4 + 6x^3 + 13x^2 - 4x - 10 \\ \Leftrightarrow x^4 + 2x^3 + 2x^2 - 6x - 15 = 0 & \text{ e } & \Rightarrow 3x^4 + 6x^3 + 13x^2 - 4x - 10 = 0 \\ \cancel{3x^4} + \cancel{2x^3} + 3 + 6x^2 - 18x - 45 = 0 & = & \cancel{3x^4} + \cancel{6x^3} + 13x^2 - 4x - 10 \\ \Leftrightarrow 7x^2 + 14x + 35 = 0 & \Leftrightarrow & x^2 + 2x + 5 = 0 \end{aligned}$$

$$\Delta = 4 - 20 = -16 \quad x = -1 \pm 2i$$

Logo, as raízes comuns a p e q são

$$\boxed{-1 + 2i \text{ e } -1 - 2i}$$

Verificando, vemos que, de fato, cada raiz é solução de $p(x)$ e $q(x)$. É suficiente mostrar que cada uma é raiz de apenas um deles.

Questão 06

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

Resolução:

Primeiramente, verificamos que $z = 0$ satisfaz a condição pedida, pois a distância de 0^7 a 0 é igual à distância de 0^{13} a 0 . Ou seja, $a = 0$ é solução.

Supondo, então, $z \neq 0$ e, conseqüentemente, $a \neq 0$. Temos que:

$$|z^7 - z| \Rightarrow \text{Distância de } z^7 \text{ a } z.$$

$$|z^{13} - z| \Rightarrow \text{Distância de } z^{13} \text{ a } z.$$

Igualando as duas distâncias, obtemos:

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

$$|z||z^6 - 1| = |z||z^{12} - 1|. \text{ Como } |z| \neq 0:$$

$$|z^6 - 1| = |z^6 + 1||z^6 - 1| \quad (1)$$

Para resolver essa equação, considere:

$$z = 2a\left(\frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{1}{2}i\right) = 2a \text{ cis } 30^\circ \quad (2)$$

Para resolver (1), temos dois casos distintos:

•Caso 1: $|z^6 - 1| = 0 \rightarrow z^6 = 1$

Por (2), temos que $z^6 = (2a \text{ cis } 30^\circ)^6 = 64a^6 \text{ cis } 180^\circ = -64a^6 \quad (3)$

Igualando as equações acima, teríamos $-64a^6 = 1$, o que é absurdo, pois a é um número real.

•Caso 2: $|z^6 + 1| = 1$

Por (3), temos $|1 + 64a^6| = 1$, o que fornece:

$$\circ 1 - 64a^6 = 1 \rightarrow a = 0 \quad (\text{caso que já havia sido considerado})$$

ou

$$\circ 1 - 64a^6 = -1 \rightarrow 64a^6 = 2 \rightarrow a = \pm \frac{1}{\sqrt[6]{32}} = \pm 2^{-\frac{5}{6}}$$

Então, o conjunto de valores possíveis para a é $S = \left\{ 0, 2^{-\frac{5}{6}}, -2^{-\frac{5}{6}} \right\}$.

▶ Questão 07

Um relógio digital mostra o horário no formato $H : M : S$, em que 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:

Sabe-se que devemos ter $2M = H + S$, considerando $H < M < S$. Fazendo todos os casos possíveis, teremos:

Se $H = 1$, então $2M = 1 + S$, implicando $S = 3, 5, 7, \dots, 59$.

Se $H = 2$, então $2M = 2 + S$, implicando $S = 4, 6, 8, \dots, 58$.

Se $H = 3$, então $2M = 3 + S$, implicando $S = 5, 7, 9, \dots, 59$.

Se $H = 4$, então $2M = 4 + S$, implicando $S = 6, 8, 10, \dots, 58$.

Se $H = 5$, então $2M = 5 + S$, implicando $S = 7, 9, 11, \dots, 59$.

Se $H = 6$, então $2M = 6 + S$, implicando $S = 8, 10, 12, \dots, 58$.

Se $H = 7$, então $2M = 7 + S$, implicando $S = 9, 11, 13, \dots, 59$.

Se $H = 8$, então $2M = 8 + S$, implicando $S = 10, 12, 14, \dots, 58$.

Se $H = 9$, então $2M = 9 + S$, implicando $S = 11, 13, 15, \dots, 59$.

Se $H = 10$, então $2M = 10 + S$, implicando $S = 12, 14, 16, \dots, 58$.

Se $H = 11$, então $2M = 11 + S$, implicando $S = 13, 15, 17, \dots, 59$.

Se $H = 12$, então $2M = 12 + S$, implicando $S = 14, 16, 18, \dots, 58$.

Diante disso, considerando a metade de um dia, H, M e S formam, nessa ordem, uma progressão aritmética de razão estritamente positiva em, ao todo, $29 + 2(28 + 27 + 26 + 25 + 24) + 23 = 312$ vezes.

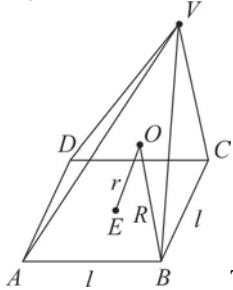
Assim, considerando um dia inteiro, o número de vezes em que isso deve ocorrer é $2 \cdot 312 = 624$ vezes.

▶ Questão 08

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:

Sejam R e r os raios das esferas circunscrita e inscrita na pirâmide.

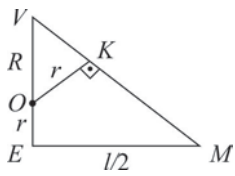


Temos $\overline{OV} = \overline{OB} = R$ e, sendo E o centro da base, $\overline{OE} = r$.

Com isso, como $\overline{EB} = \frac{1}{2} \cdot l\sqrt{2}$, vem, por Pitágoras: $R^2 = r^2 + \frac{l^2}{2}$ (I)

Como O, V e E são colineares, a altura da pirâmide é $R + r$.

Seja M ponto médio de \overline{BC} .



$$\frac{r}{\frac{l}{2}} = \frac{\overline{VK}}{R+r} \Leftrightarrow \overline{VK} = \frac{2r(R+r)}{l} \quad (\text{II})$$

Pitágoras no ΔVOK :

$$R^2 = r^2 + \overline{VK}^2 \quad (\text{III})$$

Substituindo (III) em (II), temos

$$R^2 = r^2 + \frac{4r^2(R+r)^2}{l^2} \Leftrightarrow (R-r)(R+r) = \frac{4r^2(R+r)^2}{l^2} \Leftrightarrow l^2(R-r) = 4r^2(R+r)$$

Mas, por (I), $l^2 = 2(R^2 - r^2)$. Então

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

Logo, $\frac{4\pi R^2}{4\pi r^2} = (1 + \sqrt{2})^2 = 3 + 2\sqrt{2}$

▶ Questão 09

Sejam $\alpha, \beta, \gamma \in \mathbb{R}$ tais que $\alpha + \beta + \gamma = -3\pi$, $\text{sen}\alpha + \text{sen}\beta + \text{sen}\gamma = \frac{1}{2}$ e $\cos\alpha + \cos\beta + \cos\gamma = -\frac{1}{2}$. Determine o valor de $\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma$.

Resolução:

Como $\alpha + \beta + \gamma = -3\pi$, então $-\gamma = \alpha + \beta + 3\pi$. Aplicando seno e cosseno em ambos os lados, temos:

$$\begin{aligned} \text{sen}(-\gamma) &= \text{sen}(\alpha + \beta + 3\pi) \Rightarrow -\text{sen}\gamma = \text{sen}(\alpha + \beta) \overbrace{\cos 3\pi}^{-1} + \overbrace{\text{sen} 3\pi}^0 \cos(\alpha + \beta) \\ \text{sen}\gamma &= \text{sen}(\alpha + \beta) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \cos\gamma &= \cos(\alpha + \beta + 3\pi) \Rightarrow \cos\gamma = \cos(\alpha + \beta) \overbrace{\cos 3\pi}^{-1} - \overbrace{\text{sen} 3\pi}^0 \text{sen}(\alpha + \beta) \\ \cos\gamma &= -\cos(\alpha + \beta) \quad (1) \end{aligned}$$

Analogamente, podemos escrever:

$$\text{sen}\alpha = \text{sen}(\beta + \gamma)$$

$$\text{sen}\beta = \text{sen}(\alpha + \gamma)$$

$$\cos\alpha = -\cos(\beta + \gamma) \quad (2)$$

$$\cos\beta = -\cos(\alpha + \gamma) \quad (3)$$

Seja $\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = k$. Pela relação fundamental da trigonometria, sabe-se que $\text{sen}^2\alpha + \text{sen}^2\beta + \text{sen}^2\gamma = 3 - k$. Utilizando a identidade $a^2 + b^2 + c^2 = (a + b + c)^2 - 2(ab + ac + bc)$:

$$k = \left(\overbrace{\cos\alpha + \cos\beta + \cos\gamma}^{\frac{1}{2}} \right)^2 - 2(\cos\alpha\cos\beta + \cos\alpha\cos\gamma + \cos\beta\cos\gamma)$$

↓ -

$$3 - k = \left(\overbrace{\text{sen}\alpha + \text{sen}\beta + \text{sen}\gamma}^{\frac{1}{2}} \right)^2 - 2(\text{sen}\alpha\text{sen}\beta + \text{sen}\alpha\text{sen}\gamma + \text{sen}\beta\text{sen}\gamma)$$

Subtraindo as equações acima e considerando que $\cos x \cos y - \text{sen} x \text{sen} y = \cos(x + y)$, temos:

$$2k - 3 = -2[\cos(\alpha + \beta) + \cos(\alpha + \gamma) + \cos(\beta + \gamma)]$$

Por (1), (2) e (3), temos:

$$2k - 3 = -2(-\cos \gamma - \cos \beta - \cos \alpha)$$

$$2k - 3 = 2 \underbrace{(\cos \alpha + \cos \beta + \cos \gamma)}_{-1/2}$$

$$2k - 3 = -1$$

$$k = 1$$

Como $k = \cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma$, conclui-se que $\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$.

▶ Questão 10

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:

Sendo $P(n)$ a probabilidade de se obter o evento desejado com n lançamentos,

$$P(n) = \binom{n-1}{1} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^n,$$

Sendo $P(X)$ a probabilidade de o evento desejado ocorrer com um número par de lançamentos,

$$P(X) = P(2) + P(4) + P(6) + \dots,$$

ou ainda,

$$P(X) = \left(\frac{1}{2}\right)^2 + 3\left(\frac{1}{2}\right)^4 + 5\left(\frac{1}{2}\right)^6 + \dots$$

Com isso,

$$\left(\frac{1}{2}\right)^2 \cdot P(X) = \left(\frac{1}{2}\right)^4 + 3\left(\frac{1}{2}\right)^6 + 5\left(\frac{1}{2}\right)^8 + \dots,$$

o que implica,

$$P(X) - \left(\frac{1}{2}\right)^2 \cdot P(X) = \left(\frac{1}{2}\right)^2 + 2 \cdot \left[\left(\frac{1}{2}\right)^4 + \left(\frac{1}{2}\right)^6 + \left(\frac{1}{2}\right)^8 \dots \right].$$

Isso significa que

$$P(X) = \frac{5}{9}.$$

Com isso e considerando como certa a ocorrência de 2 caras, a probabilidade de o número total de lançamentos ser par é $\frac{5}{9}$.

As questões numéricas devem ser desenvolvidas sequencialmente até o final.

Constantes

Constante de Avogadro (N_A)	$= 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday (F)	$= 9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A s mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
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 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: $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1,01325 \times 10^5 \text{ N m}^{-2} = 760 \text{ Torr} = 1,01325 \text{ bar}$

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 760 mmHg

Condições ambientes: 25° C e 1 atm

Condições-padrão: 1 bar ; concentração das soluções $= 1 \text{ mol L}^{-1}$ (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}

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

EPH = eletrodo padrão de hidrogênio

Massas Molares

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol ⁻¹)
H	1	1,01	Ca	20	40,08
C	6	12,01	Cr	24	52,00
N	7	14,01	Fe	26	55,85
O	8	16,00	Ni	28	58,69
Na	11	22,99	Cu	29	63,55
Mg	12	24,31	Ga	31	69,72
Al	13	26,98	Ag	47	107,87
Cl	17	34,45	Au	79	196,97
S	16	32,06	Pb	82	207,19
K	19	39,10			

Questão 01

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

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

Semirreação	E^0 (V versus EPH)
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,34
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,80
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1,50

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

- Apresente aos 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 desaeerada de H_2SO_4 e $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, quais deles sofrerão corrosão? Justifique.

- c) Se a solução do item b) for aerada, a tendência à corrosão dos elementos metálicos será alterada? Se sim, quais sofrerão corrosão? Justifique.
- d) Se os elementos metálicos forem mergulhados em uma solução aquosa desaerada de $NaOH$ a $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, quais deles sofrerão corrosão? Justifique.
- e) Se a solução do item d) for substituída por uma de $NaOH$ a $0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 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 $E_{(red)}^0$, maior a tendência à oxidação (corrosão)
- $$Mg > Al > Cr > Fe > Pb > Cu > Ag > Au$$
- b) Considerando a solução de H_2SO_4 como diluída, apenas os metais ativos $E_{oxi}^0 > 0$ deslocarão o H^+ sofrendo corrosão.
- $$Mg, Al, Cr, Fe \text{ e } Pb$$
- c) Sim, com a aeração, a concentração de $O_{2(aq)}$ aumentará o grau oxidante do meio, assim, até os metais $Cu(s)$ e $Ag(s)$ passarão a sofrer corrosão.
 Nota: Vale ressaltar que os metais Al e Cr , em meio aerado, formam uma película passivadora de Al_2O_3 e Cr_2O_3 que dificulta a corrosão, no entanto, em meio ácido a corrosão continua ocorrendo lentamente.
- d) Apenas os metais com características anfotéricas irão sofrer corrosão em meio básico, assim, apenas $Al(s)$, $Fe(s)$ e $Cr(s)$.
- $$Fe + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2[Fe(OH)_4] + H_2$$
- $$2Al + 2NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na_2[Al(OH)_4] + 3H_2$$
- $$Cr + 3NaOH + 3H_2O \rightarrow Na_3[Cr(OH)_6] + \frac{3}{2}H_2$$
- e) Como o meio tem $O_{2(aq)}$, mesmo em meio básico os metais ativos e os nobres serão corroídos (exceto Au e Pt). Logo, Mg , Al , Cr , Fe , Pb , Cu e Ag .

Questão 02

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

Região	Gás(es) presente(s)	Concentração (ppmv)
R	CO_2	$5,00 \cdot 10^2$
S	NO_2	4,00
	NO	$1,45 \cdot 10^1$
T	SO_2	$2,00 \cdot 10^3$

Sabe-se que a chuva ácida se refere à água da chuva com pH menor que 5,6 (equivalente a $[H^+] > 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$). Considere a pressão atmosférica igual a 1 atm e a formação apenas dos ácidos H_2CO_3 , HNO_2 e H_2SO_3 na dissolução dos gases.

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

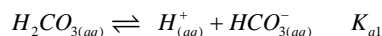
Dados eventualmente necessários: K_H = constante da lei de Henry, K_a = constante de ionização da espécie ácida A formada na solubilização do gás X .

Substância X	$K_H (\text{mol} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot L^{-1})$	K_{a1}	K_{a2}
	$X(g) \rightleftharpoons X(aq)$	$HA(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + A^-(aq)$	$HA^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + A^{2-}(aq)$
CO_2	0,04	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-11}$
NO_2	0,01	$7,0 \cdot 10^{-4}$	-----
NO	0,002		
SO_2	0,04	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-8}$

Resolução

a) Região R

$$[CO_2] = 0,04 \cdot \frac{5 \cdot 10^2}{1 \cdot 10^6} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} = [H_2CO_3]$$



$$i) \quad 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \quad 0 \quad 0$$

$$Eq \cong 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \quad x \quad x$$

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

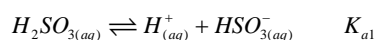
$$x = [H^+] = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Região S.

O enunciado da questão traz um erro quanto ao ácido formado na região S, pois o NO_2 forma HNO_2 e HNO_3 e o NO não reage com H_2O , formando ácido, logo fica inviável determinar a $[H^+]$ dessa região com a condição do texto.

Região T.

$$[SO_2] = 0,04 \cdot \frac{2 \cdot 10^3}{1 \cdot 10^6} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} = [H_2SO_3]$$



$$i) \quad 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \quad 0 \quad 0$$

$$Eq \cong 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \quad x \quad x$$

$$1,2 \cdot 10^{-2} = \frac{x^2}{8 \cdot 10^{-5} - x} \therefore x = [H^+] = 7,94 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

b) Considerando apenas as regiões R e T

$$[H^+]_{(R)} < [H^+]_{(T)}$$

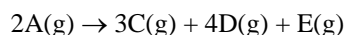
$$pH_{(T)} < pH_{(R)}$$

c) Regiões R e T

* região S ficou para adivinhar.

▶ Questão 03

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 $v_A = -0,25 \times (P_A)^\circ$ (em atm \cdot h⁻¹), em que 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?

Comentário

a) Inicialmente temos uma transformação isotérmica

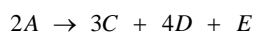
$$\frac{P_i}{T_i} = \frac{P_f}{T_f} \therefore \frac{2}{283} = \frac{P_f}{566} \therefore P_f = 4 \text{ atm}$$

Como a mistura é equimolar, tem-se

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

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

$$\text{Se } V = -0,25 \cdot PA \therefore K = 0,25h^{-1}$$



$$\text{i) } 2\text{atm} \quad 0 \quad 0 \quad 0$$

$$\text{RIF) } -2x \quad +3x \quad +4x \quad +x$$

$$\text{final) } 2-2x \quad 3x \quad 4x \quad x \quad (\text{P.total})$$

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

$$\text{logo } \therefore \boxed{P_A = 0,5 \text{ atm}}$$

$$\text{Consumo de A} = 2x$$

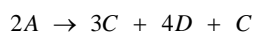
$$2x = 1,5 \text{ atm}$$

$$\begin{cases} 0,25 \text{ atm} & \text{--- } 1h \\ 1,5 \text{ atm} & \text{--- } t \end{cases}$$

$$\therefore \boxed{t = 6h}$$

$$\text{b) } \begin{array}{ll} P_A = 0,5 \text{ atm} & P_C = 2,25 \text{ atm} \\ P_B = 22 \text{ atm} & P_D = 3 \text{ atm} \\ P_E = 0,75 \text{ atm} & \end{array}$$

c)



$$\text{i) } P^0 \quad 0 \quad 0 \quad 0$$

$$\text{RIF) } -P^0 \quad 1,5P^0 \quad 2P^0 \quad 0,5P^0$$

$$\text{final) } 0 \quad 1,5P^0 \quad 2P^0 \quad 0,5P^0 \therefore (P_{total})$$

$$8,5 \text{ atm} = 5P^0 \therefore P^0 = 1,7 \text{ atm}$$

Como no início da reação a P_A é o dobro da pressão antes do aquecimento, conclui-se que a pressão de "A" a 283K era de 0,75 atm, logo, a $P(\text{total})$ era de 1,7 atm.

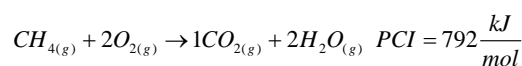
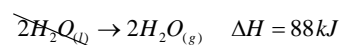
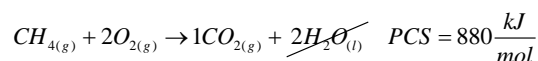
▶ Questão 04

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) equivalem à energia necessária para a vaporização da água formada numa reação de combustão completa. Sabe-se que o PCS do metano é 55 MJ.kg^{-1} e do etanol é 30 MJ.kg^{-1} e que a entalpia de vaporização da água é $\Delta H_{\text{vap}, \text{H}_2\text{O}} = 44 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

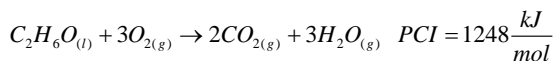
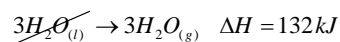
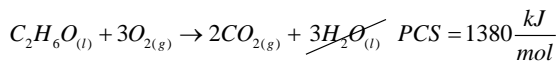
- Calcule os valores do PCI do metano e do etanol, em kJ.mol^{-1} .
- Sabendo que o gás natural é composto principalmente por metano e que os outros componentes possuem PCS muito inferiores ao deste gás, estime a porcentagem em massa de metano presente em um gás natural cujo $\text{PCS} = 52 \text{ MJ.kg}^{-1}$.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

Comentário

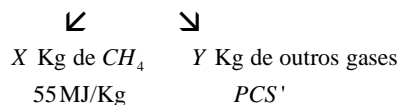
a) Para o metano



Para o etanol



b) 1 Kg de gás natural $\therefore PCS = 52 MJ / Kg$



$$X \cdot 55 + Y \cdot PCS' = 52 MJ / Kg$$

$$X + Y = 1 Kg \times (-55)$$

$$-55Y = -3$$

$$Y = 0,0545 Kg \therefore X = 0,945 Kg \text{ de } CH_4 = 94,5\%$$

c) Como o etanol é um líquido com forças intermoleculares fortes entre suas moléculas, será necessário um gasto inicial de energia para levar suas moléculas até o ponto energético de combustão, por outro lado, o metano é um gás que quando colocado na câmara de combustão, precisará de pouca energia para explodir. Além disso, a energia liberada na combustão de 1 mol de metano equivale apenas a 16g, enquanto no etanol equivale a 46g, logo, como o PCS é dado por Kg do combustível, 1 Kg de metano tem uma quantidade de matéria superior ao etanol.

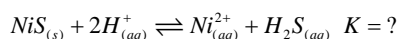
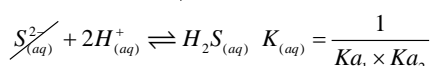
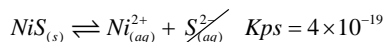
▶ Questão 05

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 1L 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.

Comentário

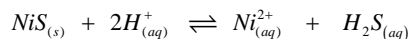
a)



$$K = K_{ps} \times \frac{1}{K_{a1} \times K_{a2}} = 400$$

b)

$$\text{N}^\circ \text{ de mols do } NiS \therefore n = \frac{18,5g}{90,7g/mol} = 0,2 \text{ mol}$$



$$\text{i) } \begin{array}{cccc} 0,2 \text{ mol} & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

$$\text{R/F) } -0,2 \text{ mol } [H^+]_{\text{add}} \quad 0,2 \text{ mol} \quad 0,2 \text{ mol}$$

$$\text{final) } \begin{array}{cccc} 0 & [H^+] & 0,2 \text{ mol/L} & 0,2 \text{ mol/L} \end{array}$$

$$400 = \frac{[0,2] \cdot [0,2]}{[H^+]^2} \therefore [H^+] = 10^{-2} \quad \boxed{\text{Logo } \therefore PH = 2}$$

c)

$$\text{Se } PH = 3 \therefore [H^+] = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$K(\text{global}) = \frac{[Ni^{2+}] \cdot [H_2S]}{[H^+]^2} \therefore [Ni^{2+}] = 2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$400 = \frac{[Ni^{2+}]^2}{10^{-6}} \therefore [Ni^{2+}] = 2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Portanto, a % di NiS dissolvida será $\therefore 0,02 / 0,2 = 10\%$

Questão 06

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 essa reação, determine a porcentagem do(s) gás(es) em cada uma das situações descritas abaixo.

- a) Na combustão incompleta do alceno com o 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 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.

Comentário

a) Alceno: C_nH_{2n}

$$\text{Ar atmosférico} \begin{matrix} \rightarrow 79 / N_2 \\ \rightarrow 21 / O_2 \end{matrix} \rightarrow \boxed{\frac{N_2}{O_2} = 3,76}$$

Sendo

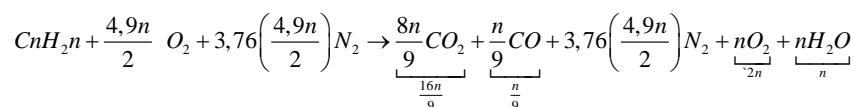
$$\frac{n_{CO_2}}{n_{CO}} = \frac{8}{1} \rightarrow n_{CO_2} = 8n_{CO}$$

$$n_{CO_2} + n_{CO} = n$$

$$8n_{CO} + n_{CO} = n$$

$$n = 9n_{CO}$$

$$\frac{n}{9} = n_{CO} \text{ e } \frac{8n}{9} = n_{CO_2}$$



$$\text{Total } \theta = \frac{16n}{9} + \frac{n}{9} + 3n = \frac{17}{9}n + 3n = \frac{17n + 27n}{9} = \frac{44n}{9} \cong 4,9n$$

Mistura seca:

$$\frac{8n}{9} + \frac{n}{9} + 9,21n + n = 11,21n$$

% CO_2	% CO	% N_2
11,21% ---- 100%	11,21% ---- 100%	11,21% ---- 100%
$\frac{8n}{9}$ ---- % CO_2	$\frac{n}{9}$ ---- % CO	9,21% ---- % N_2
% $CO_2 = \frac{800}{100,89}$	% $CO = \frac{100}{100,89}$	% $N_2 = \frac{921}{11,21}$
% $CO_2 = 7,93\%$	% $CO = 0,99\%$	% $N_2 = 82,2\%$

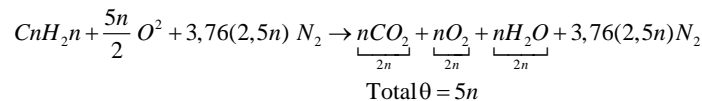
$$\% CO_2 + \% CO + \% N_2 + \% O_2(\text{excesso}) = 100$$

$$\% O_2(\text{excesso}) = 100 - (7,93 + 0,99 + 82,2\%)$$

$$\% O_2(\text{excesso}) = 100 - (91,12)$$

$$\% O_2(\text{excesso}) = 8,88\%$$

b)



$$\text{Ar} = 4,76 (2,5 n)$$

$$\text{Ar} = 11,9 n$$

Excesso de Ar

$$\text{Ar} = 4,76 (n)$$

$$\text{Ar} = 4,76 n$$

Excesso:

$$11,9n \text{ --- } 100\%$$

$$4,76n \text{ --- Excesso}$$

$$\text{Excesso} : \frac{476}{11,9}$$

$$\text{Excesso} : 40\%$$

Questão 07

Responda às seguintes questões.

- 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 é encontrada na forma do ânion O^{2-} .
- 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.
- 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.

Comentário

- Apesar da 2ª afinidade eletrônica ser desfavorável (ocorrer com absorção de energia), a formação do ânion bivalente do oxigênio será recompensada na etapa de formação do retículo iônico, pois a formação do composto ocorrerá com uma grande força de atração entre o cátion e o ânion O^{2-} ;

- ${}_{8}\text{O} \quad 2p^4 \quad \boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$
 ${}_{7}\text{N} \quad 2p^3 \quad \boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$ (distribuição simétrica)

Como a distribuição dos elétrons 2P no nitrogênio é mais estável, a 1ª energia de ionização do nitrogênio é superior à primeira do oxigênio, no entanto, após retirar o 1º elétron, a simetria nos orbitais se inverte, logo, a 2ª energia de ionização do oxigênio será maior que no nitrogênio.

- ${}_{31}\text{Ga} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \overbrace{4s^2 3d^{10}}^{cv} 4p^1$

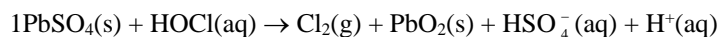
$cv = \text{camada de valência}$

orbitais internos
com baixa
blindagem

Devido à baixa blindagem dos orbitais “d” contra a cv do gálio, a força de atração nuclear aumenta, logo, a energia de ionização no gálio cresce consideravelmente.

Questão 08

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

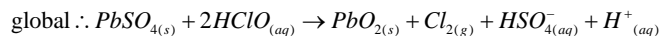
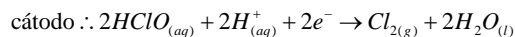
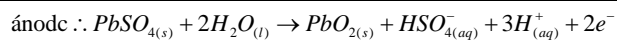


Para esta reação, a variação de entalpia padrão é $\Delta H_r^0 = +19,9 \text{ kJ}$. Sabe-se que o potencial de eletrodo padrão da espécie que sofre oxidação é $+1,63 \text{ V}$ e o da espécie que sofre redução é $+1,61 \text{ V}$.

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

Comentário

- As semirreações catódicas e anódicas são



Cálculo do ΔE

$$\Delta E^\circ = \underbrace{1,61}_{\text{red}} - \underbrace{1,63}_{\text{oxi}} = -0,02\text{V}$$

b) Aplicando a 1ª Lei da Termodinâmica

$$\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta n(\text{gases}) \cdot R \cdot T$$

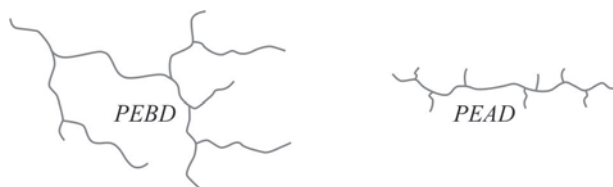
$$\Delta U^\circ = 19900 - 1 \times 8,31 \times 298 = 17423,6\text{J}$$

$$\Delta U^\circ \cong 17,42\text{Kj}$$

c) Como na reação ocorreu formação de gases, parte da energia foi consumida na forma de trabalho expansivo para realocar os gases no sistema, logo, o saldo energético final é menor que o calor potencial (ΔH).

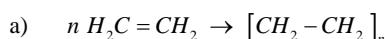
▶ Questão 09

O polietileno é um polímero largamente utilizado devido às suas propriedades. Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico estrutural 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



monômero polietileno
(Eteno).

- Polimerização por adição (poliadição).
- $[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2]_n$

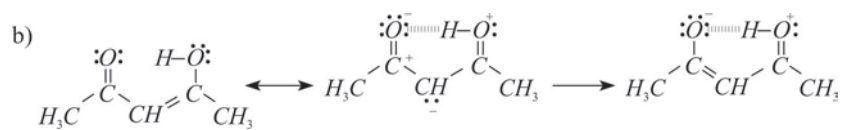
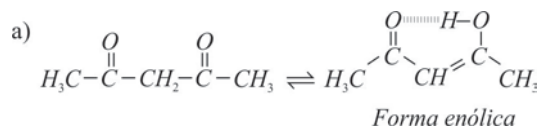
- A linearidade das cadeias nos PEAD favorecem o alinhamento e empacotamento das cadeias, aumentando as interações entre cadeias, tornando-os mais cristalinos. O que irá aumentar a rigidez do polímero.
- Os PEAD, por apresentarem maior cristalinidade, são translúcidos e menos transparentes do que o PEBD, menos cristalino.

▶ Questão 10

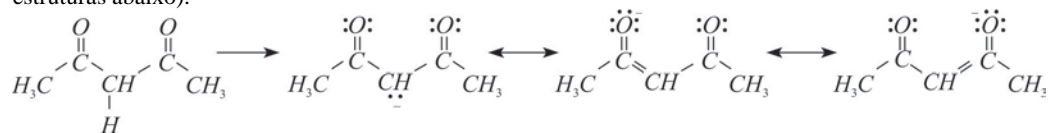
Considere o composto 2,4-pentanodiona.

- 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



- c) Compostos dicarbonílicos formam ânion enolatos estabilizados por ressonância, pois, são sistemas $\pi_{\text{conjugados}}$. A estabilização da base conjugada ao desprotonar o carbono entre os grupos carbonílicos, por ressonância aumenta significativamente a acidez do composto (ver estruturas abaixo).



Professores

Química

Luis Cícero
Welson Felipe

Matemática

Kellem Correa
Marcello Salviano
Mateus Bezerra

Colaboradores

Caíque Abraão
Fábio Augusti

Digitação e Diagramação

Igor Soares
Isabella Maciel
Pollyanna Chagas

Revisor

Gleydson Vieira

Desenhista

Rodrigo Ramos

Supervisão Editorial

Fernando Oliveira

Copyright©Olimpo2020

*A Resolução Comentada das provas do ITA
poderá ser obtida diretamente no site do **GRUPO OLIMPO**.*

***As escolhas que você fez nesta prova, assim como outras escolhas na vida, dependem de conhecimentos,
competências e habilidades específicas.
Esteja preparado.***

www.grupoolimpo.com.br

