

MATEMÁTICA

Convenções: Consideramos o sistema de coordenadas cartesiano a menos que haja indicação contrária.

$\mathbb{N} = \{1, 2, 3, \dots\}$: denota o conjunto dos números naturais.
\mathbb{R}	: denota o conjunto dos números reais.
\mathbb{C}	: denota o conjunto dos números complexos.
i	: denota a unidade imaginária, $i^2 = -1$.
$M_n(\mathbb{R})$: denota o conjunto das matrizes $n \times n$ de entradas reais.
\overline{AB}	: denota o segmento de reta de extremidades nos pontos A e B .
\widehat{AOB}	: denota o ângulo formado pelas semi-retas \overrightarrow{OA} e \overrightarrow{OB} , com vértice no ponto O .
$m(\overline{AB})$: denota o comprimento do segmento \overline{AB} .

01. Seja $x \in \mathbb{R}$. Considere um retângulo R de lados medindo $a = 9x^2 - 5x^4$ e $b = 8x - 8x^3$. Sabendo que o perímetro de R é 8 determine a e b .

Solução:

Antes de qualquer coisa, x deve ser tal que $0 < a$ e $0 < b$ para que o problema faça sentido, uma vez que a e b são os comprimentos dos lados do retângulo.

Para que tenhamos $0 < a$, segue:

$$0 < 9x^2 - 5x^4 \rightarrow \begin{cases} x \neq 0 \\ 0 < 9 - 5x^2 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} x \neq 0 \\ -3/\sqrt{5} < x < 3/\sqrt{5} \end{cases}$$

Para que tenhamos $0 < b$, segue:

$$0 < 8x - 8x^3 \rightarrow x^3 < x \rightarrow \begin{cases} x < -1 \\ \text{ou} \\ 0 < x < 1 \end{cases}$$

Para que a e b sejam ambos positivos, é necessário e suficiente que:

$$\begin{cases} -3/\sqrt{5} < x < -1 \\ \text{ou} \\ 0 < x < 1 \end{cases}$$

Agora podemos adereçar a informação de que o perímetro do retângulo vale 8:

$$\begin{aligned} 2(a + b) &= 8 \\ 9x^2 - 5x^4 + 8x - 8x^3 &= 4 \\ 5x^4 + 8x^3 - 9x^2 - 8x + 4 &= 0 \end{aligned}$$

Por inspeção de raízes racionais e por Bhaskara conseguimos determinar as quatro raízes do polinômio acima:

$$x \in \left\{ -2; -1; \frac{2}{5}; 1 \right\}$$

Como $3/\sqrt{5} \cong 1,34$ podemos concluir que a única das quatro soluções que nos dá $0 < a$ e $0 < b$ é $x = 2/5$

$$\begin{aligned} a &= 9\left(\frac{2}{5}\right)^2 - 5\left(\frac{2}{5}\right)^4 \rightarrow a = \frac{164}{125} \\ b &= 8\left(\frac{2}{5}\right) - 8\left(\frac{2}{5}\right)^3 \rightarrow b = \frac{336}{125} \end{aligned}$$

02. Seja $z \in \mathbb{C}$ e denote por $\Im(z)$ a parte imaginária de z . Determine todos os possíveis $z \in \mathbb{C}$ com $\Im(z) \neq 0$ tais que temos simultaneamente $\Im(z^3) = 0$ e $\Im((1+z)^3) = 0$.

Solução:

Seja $z = x + iy$, com $y \neq 0$.

Temos $z^3 = [x^3 - 3xy^2] + i[3x^2y - y^3]$. Como $\Im(z^3) = 0$ segue:

$$3x^2y - y^3 = 0$$

$$3x^2 = y^2$$

Se $(1+z) = (1+x) + iy$ temos $(1+z)^3 = [(1+x)^3 - 3(1+x)y^2] + i[3(1+x)^2y - y^3]$. Como $\Im((1+z)^3) = 0$ segue:

$$3(1+x)^2y - y^3 = 0$$

$$3(1+x)^2 = y^2$$

Em síntese:

$$y^2 = 3x^2 = 3(1+x)^2 \neq 0$$

Da igualdade $3x^2 = 3(1+x)^2$ concluímos que $x = -1/2$

De $x = -1/2$ temos $y^2 = 3/4$, ou $y = \pm\sqrt{3}/2$

A resposta do problema é:

$$z \in \left\{ -\frac{1}{2} + \frac{i\sqrt{3}}{2}; -\frac{1}{2} - \frac{i\sqrt{3}}{2} \right\}$$

03. Seja A a matriz com 5 linhas e 10 colunas cujas entradas $a_{n,m}$ são dadas por

$$a_{n,m} = \begin{cases} 1, & \text{se } m = 1 \\ n + a_{n,(m-1)}, & \text{se } m > 1 \end{cases}.$$

Determine a soma de todas as entradas de A .

Solução:

Veja o que acontece na primeira linha ($n = 1$):

$$a_{1,m} = \begin{cases} 1; & \text{se } m = 1 \\ 1 + a_{1,(m-1)}; & \text{se } m > 1 \end{cases}$$

Trata-se de uma PA de primeiro termo igual a 1 e razão 1, com 10 termos (que são as 10 colunas).

Vejam agora a segunda linha ($n = 2$):

$$a_{2,m} = \begin{cases} 1; & \text{se } m = 1 \\ 2 + a_{2,(m-1)}; & \text{se } m > 1 \end{cases}$$

Novamente uma PA de primeiro termo igual a 1 e 10 termos, só que agora com razão igual a 2.

Cada uma das 5 linhas será uma PA, todas elas com 10 termos e primeiro termo igual a 1, cada uma com uma razão que corresponde ao índice n da linha, de 1 a 5.

Em uma PA de 10 termos, primeiro termo 1 e razão n , a soma desses 10 termos vale: $(2 + 9n) \cdot 5 = 10 + 45n$

A soma S das 5 PA's, com $n \in \{1; 2; 3; 4; 5\}$, vale:

$$S = 5 \cdot 10 + 45 \cdot (1 + 2 + 3 + 4 + 5)$$

$$S = 725$$

04. No jogo da velha, dois jogadores competem em um tabuleiro ordenado formado por 3 linhas e 3 colunas. Os jogadores se alternam marcando uma casa ainda não ocupada até que um deles ocupe toda uma linha, coluna ou diagonal, sendo declarado o vencedor. Quantas configurações diferentes do tabuleiro correspondem à vitória do primeiro jogador na sua terceira jogada?

Solução:

Como no jogo que todos conhecem, quem começa marca um X e o segundo a jogar faz um círculo O.

As configurações que o problema pede são aquelas onde aparecem 3 marcações X, dispostas de modo a ganhar, e 2 marcações O, que podem estar em quaisquer das 6 posições restantes.

As 3 marcações vencedoras X podem aparecer de 8 formas diferentes: qualquer uma das 3 linhas, qualquer uma das 3 colunas ou qualquer uma das 2 diagonais.

Independente de qual seja a escolha entre as 8 disposições vencedoras das 3 marcações X, teremos 6 vagas para as 2 marcações O, que poderão ser então escolhidas de $C_6^2 = 15$ formas diferentes.

Temos um total de $8 \cdot 15 = 120$ configurações possíveis.

05. Considere $\arccos: [-1, 1] \rightarrow [0, \pi]$ e $\arcsen: [-1, 1] \rightarrow [-\pi/2, \pi/2]$. Determine todos os valores de $\arccos(x)$ dado que x satisfaz $\arccos(x^4) + \arcsen(x^2 - 1/4) = \pi/2$.

Solução:

Seja $\alpha = \arccos(x^4)$, temos $0 \leq \alpha \leq \pi$ e $\cos(\alpha) = x^4$.

Pela relação trigonométrica fundamental, $\sin(\alpha) = \sqrt{1 - x^8}$

Seja $\beta = \arcsen(x^2 - \frac{1}{4})$, temos $-\frac{\pi}{2} \leq \beta \leq \frac{\pi}{2}$ e $\sin(\beta) = x^2 - \frac{1}{4}$.

Pela relação trigonométrica fundamental, $\cos(\beta) = \sqrt{1 - (x^2 - \frac{1}{4})^2}$

Como $\alpha + \beta = \pi/2$, segue que:

$$\cos(\alpha + \beta) = 0$$

$$\cos(\alpha)\cos(\beta) - \sin(\alpha)\sin(\beta) = 0$$

$$x^4 \sqrt{1 - (x^2 - \frac{1}{4})^2} - \sqrt{1 - x^8} \cdot (x^2 - \frac{1}{4}) = 0 \quad (i)$$

Passando a segunda parcela para a direita e elevando ambos os lados ao quadrado, temos:

$$x^8 \left(1 - (x^2 - \frac{1}{4})^2\right) = (1 - x^8) \cdot (x^2 - \frac{1}{4})^2$$

$$x^8 = (x^2 - \frac{1}{4})^2$$

$$x^4 = x^2 - \frac{1}{4} \quad \text{ou} \quad x^4 = -x^2 + \frac{1}{4}$$

$$x^2 = \frac{1}{2} \quad \text{ou} \quad x^2 = \frac{-1 \pm \sqrt{2}}{2}$$

Testando as três possibilidades de x^2 na equação original (i), vemos que apenas $x^2 = \frac{1}{2}$ funciona.

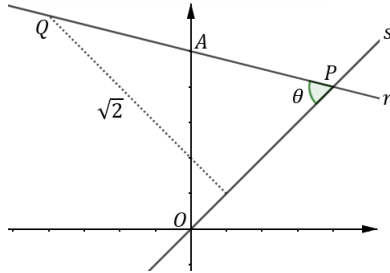
Como para $x^2 = 1/2$ temos $x^4 = x^2 - 1/4 = 1/4$, que está no intervalo fechado de -1 a 1 , então o problema faz sentido e temos, de fato, soluções.

$$x^2 = \frac{1}{2} \rightarrow x = \pm \frac{\sqrt{2}}{2} \rightarrow \begin{cases} \arccos(x) = \frac{\pi}{4} \\ \text{ou} \\ \arccos(x) = \frac{3\pi}{4} \end{cases}$$

06. Seja $A = (0, 1)$. Considere a reta r de equação $y = 1 - x/4$ e seja uma reta passando pela origem O e que intersecta r no 1º quadrante em um ponto P . Determine o ponto Q do 2º quadrante que pertence a r e dista $\sqrt{2}$ de s sabendo que $\widehat{APO} = \theta$ e que $\tan(\theta) = \frac{5}{3}$.

Solução:

Considere a figura do problema:



Seja m a inclinação de s e $m_r = 1/4$ a inclinação de r , temos:

$$\operatorname{tg}(\theta) = \left| \frac{m - m_r}{1 + m \cdot m_r} \right|$$

$$\frac{5}{3} = \left| \frac{m + 1/4}{1 - m/4} \right| \rightarrow \begin{cases} m = -23/7 \\ \text{ou} \\ m = 1 \end{cases} \begin{matrix} \\ \curvearrowright \\ m > 0 \end{matrix} \rightarrow m = 1$$

Logo a reta s tem equação $y = x$ e o ponto P tem coordenadas:

$$\begin{cases} y_P = 1 - x_P/4 \\ y_P = x_P \end{cases} \rightarrow x_P = y_P = 4/5$$

Se θ é o ângulo agudo tal que sua tangente vale $5/3$, então seu seno vale $5/\sqrt{34}$, de modo que

$$\frac{\sqrt{2}}{PQ} = \frac{5}{\sqrt{34}} \rightarrow PQ = \frac{2\sqrt{17}}{5}$$

O vetor $\vec{PA} = A - P = (0; 1) - \left(\frac{4}{5}; \frac{4}{5}\right) = \left(-\frac{4}{5}; \frac{1}{5}\right)$ tem tamanho $PA = \sqrt{\left(-\frac{4}{5}\right)^2 + \left(\frac{1}{5}\right)^2} = \frac{\sqrt{17}}{5}$

Como \vec{PA} e \vec{PQ} têm a mesma direção e o mesmo sentido, seus versores são iguais:

$$\frac{\vec{PA}}{PA} = \frac{\vec{PQ}}{PQ} \rightarrow \frac{5}{\sqrt{17}} \cdot \left(-\frac{4}{5}; \frac{1}{5}\right) = \frac{5}{2\sqrt{17}} \cdot \vec{PQ}$$

$$\vec{PQ} = \left(-\frac{8}{5}; \frac{2}{5}\right) \rightarrow Q - P = \left(-\frac{8}{5}; \frac{2}{5}\right) \rightarrow Q = \left(\frac{4}{5}; \frac{4}{5}\right) + \left(-\frac{8}{5}; \frac{2}{5}\right)$$

$$Q = \left(-\frac{4}{5}; \frac{6}{5}\right)$$

07. Considere T um tronco de pirâmide regular de altura $h = 4 + 2\sqrt{3}$ com bases hexagonais paralelas. Sabendo que o lado da maior base hexagonal mede $8\sqrt{3}/3$ e que o ângulo diedral entre as faces laterais e a base do tronco mede 75° , determine o volume de T .

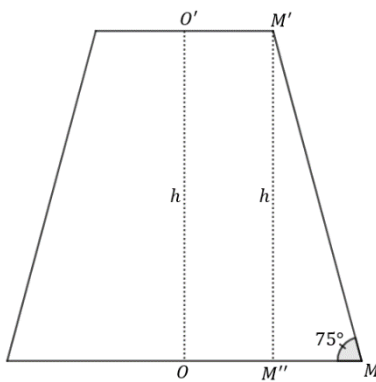
Solução:

Sejam as medidas do tronco: S_1 a área da base maior, S_2 a área da base menor e h a altura.

É sabido que o volume do tronco é $V = \frac{h}{3}(S_1 + S_2 + \sqrt{S_1 S_2})$.

Nesse problema conhecemos $S_1 = 6 \cdot \frac{(8\sqrt{3}/3)^2 \sqrt{3}}{4} = 32\sqrt{3}$ e $h = 4 + 2\sqrt{3}$. Falta-nos S_2 .

Para destacar o ângulo diedral entre uma face lateral do tronco e a base maior do tronco, precisamos de um plano que contenha os apótemas das bases, obtendo a figura a seguir:



O é o centro da base maior, O' é o centro da base menor, M é o ponto médio de uma aresta da base maior, M' é o ponto médio da aresta correspondente na base menor e M'' é a projeção ortogonal de M' sobre o plano da base maior.

Conhecemos o apótema da base maior $OM = \left(\frac{8\sqrt{3}}{3}\right) \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = 4$, e queremos o apótema da base menor $O'M' = x$, com o qual teremos a aresta da base menor e conseqüentemente sua área S_2 .

Sabe-se que $\text{tg}(75^\circ) = 2 + \sqrt{3}$, de onde temos:

$$\frac{M'M''}{MM''} = \text{tg}(75^\circ) \rightarrow \frac{h}{4-x} = \text{tg}(75^\circ) \rightarrow \frac{4+2\sqrt{3}}{4-x} = 2+\sqrt{3} \rightarrow x=2$$

Sendo ℓ a aresta da base menor, temos: $x = \frac{\ell\sqrt{3}}{2} \rightarrow \ell = \frac{4\sqrt{3}}{3}$

Segue que $S_2 = 6 \cdot \frac{\ell^2 \sqrt{3}}{4} = 6 \cdot \frac{(4\sqrt{3}/3)^2 \sqrt{3}}{4} = 8\sqrt{3}$

Finalmente: $V = \frac{h}{3}(S_1 + S_2 + \sqrt{S_1 S_2}) = \frac{4+2\sqrt{3}}{3}(32\sqrt{3} + 8\sqrt{3} + \sqrt{32\sqrt{3} \cdot 8\sqrt{3}})$

$$V = 112 + \frac{224\sqrt{3}}{3}$$

08. Seja Q um quadrilátero de vértices A, B, C e D cujos lados satisfazem $m(\overline{AB}) = 5 = m(\overline{CD})$, $m(\overline{BC}) = 3$ e $m(\overline{DA}) = 8$. Sabendo que Q é inscrito em uma circunferência de raio r , determine r .

Solução:

Seja d o tamanho da diagonal BD . Temos, pela Lei dos Cossenos nos triângulos ABD e BCD :

$$\begin{cases} BD^2 = AB^2 + DA^2 - 2 \cdot AB \cdot DA \cdot \cos \hat{A} \\ BD^2 = CD^2 + BC^2 - 2 \cdot CD \cdot BC \cdot \cos \hat{C} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} d^2 = 5^2 + 8^2 - 80 \cos \hat{A} \\ d^2 = 5^2 + 3^2 - 30 \cos \hat{C} \end{cases}$$

Como o quadrilátero é inscrito, então $\hat{A} + \hat{C} = 180^\circ$, ou seja, $\cos \hat{A} = -\cos \hat{C}$, de onde segue:

$$\frac{5^2 + 8^2 - d^2}{80} = \frac{d^2 - 5^2 - 3^2}{30}$$

$$d^2 = 49 \rightarrow d = 7$$

A circunferência circunscrita ao quadrilátero $ABCD$ é a circunferência circunscrita ao triângulo BCD , de lados 3, 5 e 7.

Calculando a área S de BCD por Herão, começamos com o semi-perímetro p :

$$p = \frac{3 + 5 + 7}{2} = \frac{15}{2}$$

Segue:

$$S = \sqrt{p(p-3)(p-5)(p-7)} \rightarrow S = \sqrt{\frac{15}{2} \cdot \frac{9}{2} \cdot \frac{5}{2} \cdot \frac{1}{2}} \rightarrow S = \frac{15\sqrt{3}}{4}$$

Agora temos o raio r da circunferência circunscrita ao triângulo BCD , que é o raio r procurado:

$$S = \frac{3 \cdot 5 \cdot 7}{4r}$$

$$\frac{15\sqrt{3}}{4} = \frac{3 \cdot 5 \cdot 7}{4r}$$

$$r = \frac{7\sqrt{3}}{3}$$

09. Sejam $P_1 = (0, 6)$, $P_2 = (1, 5)$ e $P_3 = (2, 6)$ e sejam C_1, C_2 e C_3 circunferências centradas em P_1, P_2 e P_3 , respectivamente. Sabendo que existe uma reta horizontal que é tangente a C_1, C_2 e C_3 determine $C_1 \cap C_2 \cap C_3$ quando este não for vazio.

Solução:

Seja $y = b$ a reta horizontal da qual fala o problema. Sabemos que $b \neq 5$ e que $b \neq 6$, pois essa reta horizontal não pode passar pelo centro de uma circunferência e ser tangente à essa mesma circunferência ao mesmo tempo. Vamos dividir nossa investigação em três casos: $b > 6$, $5 < b < 6$ e $b < 5$.

Em qualquer um dos três casos, as circunferências terão as seguintes equações:

$$\begin{cases} x^2 + (y - 6)^2 = (b - 6)^2 \\ (x - 1)^2 + (y - 5)^2 = (b - 5)^2 \\ (x - 2)^2 + (y - 6)^2 = (b - 6)^2 \end{cases}$$

Da primeira e da terceira equações, temos: $x^2 = (x - 2)^2 \rightarrow x = 1$

Inserindo a condição $x = 1$ na segunda equação, temos:

$$0^2 + (y - 5)^2 = (b - 5)^2 \rightarrow y = b \text{ ou } y = 10 - b$$

Inserindo $(x; y) = (1; b)$ nas três equações, elas se reduzem a essas duas:

$$\begin{cases} 1 + (b - 6)^2 = (b - 6)^2 \\ (b - 5)^2 = (b - 5)^2 \end{cases}$$

Como a primeira equação é impossível, vemos que um ponto do tipo $(1; b)$ jamais será interseção das três circunferências, em nenhum dos três casos possíveis para b .

Inserindo $(x; y) = (1; 10 - b)$ nas três equações, elas se reduzem a essas duas:

$$\begin{cases} 1 + (4 - b)^2 = (b - 6)^2 \\ (5 - b)^2 = (b - 5)^2 \end{cases}$$

A segunda equação é sempre verdadeira, de modo que só a primeira tem caráter restritivo:

$$1 + (4 - b)^2 = (b - 6)^2 \rightarrow b = \frac{19}{4}$$

A divisão de b em três casos nem se mostrou muito útil, pois já identificamos diretamente o único valor de b que funciona.

Quando a reta horizontal tem equação $y = 19/4$, as três circunferências se encontram em um único ponto de coordenadas:

$$\left(1; 10 - \frac{19}{4}\right) = \left(1; \frac{21}{4}\right) \rightarrow C_1 \cap C_2 \cap C_3 = \left\{\left(1; \frac{21}{4}\right)\right\}$$

10. Considere um octaedro regular de aresta de comprimento l_1 . Inscreva nesse octaedro um cubo cujos vértices estão nos baricentros das faces do octaedro. Dentro desse cubo inscreva um novo octaedro regular de aresta de comprimento l_2 cujos vértices estão nos centros das faces do cubo. Continue com esse processo obtendo uma sequência l_i para $i \in \mathbb{N}$. Determine então o valor da razão l_{10}/l_1 .

Solução:

Um octaedro regular de aresta ℓ comporta um cubo inscrito (com vértices nos baricentros das faces) de aresta $\ell\sqrt{2}/3$.

Um cubo de aresta ℓ comporta um octaedro regular inscrito (com vértices nos centros das faces) de aresta $\ell\sqrt{2}/2$.

Isso faz com que o octaedro regular de aresta ℓ_1 tenha inscrito dentro dele um cubo de aresta $\ell = \ell_1\sqrt{2}/3$, e que esse cubo tenha dentro dele um octaedro regular inscrito de aresta $\ell_2 = \ell\sqrt{2}/2$, de modo que:

$$\ell_2 = \ell \frac{\sqrt{2}}{2} = \ell_1 \cdot \frac{\sqrt{2}}{3} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} \rightarrow \ell_2 = \frac{\ell_1}{3}$$

A sequência ℓ_i é uma PG de razão $1/3$, de modo que

$$\ell_{10} = \ell_1 \cdot \left(\frac{1}{3}\right)^9 \rightarrow \frac{\ell_{10}}{\ell_1} = \frac{1}{3^9}$$

QUÍMICA

Constantes

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

Definições

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

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

Condições normais de temperatura e pressão (CNTP): $0 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1 atm

Condições ambientes: $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1 atm

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

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

EPH = eletrodo padrão de hidrogênio

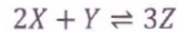
Dados eventualmente necessários:

$$e^{10} = 2,2 \times 10^4$$

Massas Molares

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
H	1	1,01	Cl	17	35,45
B	5	10,81	K	19	39,10
C	6	12,01	Ca	20	40,08
N	7	14,01	Mn	25	54,94
O	8	16,00	Br	35	79,90
F	9	19,00	Ag	47	107,87
Na	11	22,99	I	53	126,90
Mg	12	24,30	Hg	80	200,59
P	15	30,97	Pb	82	207,19
S	16	32,06	Pa	91	231,04

01. Considere a seguinte reação química hipotética:



A velocidade dessa reação é igual à constante de velocidade multiplicada pelas concentrações da espécie X elevada ao quadrado e da espécie Y. A constante de velocidade obedece a equação de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$$

em que E_a representa a energia de ativação e A representa o fator de frequência. Sabendo-se que a energia de ativação da reação é igual a 24,94 kJ·mol⁻¹ a 300 K, concentrações iniciais de X e Y iguais a 0,2 mol·L⁻¹ e Z igual a zero, determine o valor numérico da:

- a) constante de velocidade da reação inversa, considerando o atingimento do equilíbrio quando a concentração de Z é igual a 0,15 mol·L⁻¹.
 b) velocidade da reação química, considerando o fator de frequência igual a $25,00 \times e^{10} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Solução:

Considerando a reação:

[] mol/L	2X	+ Y	↔	3Z
Início	0,2	0,2		0
Reação	-2a	-a		+3a
Equilíbrio	0,2-2a	0,2-a		+3a = 0,15

Então: $a = 0,05 \text{ mol/L}$

$[X]_{\text{eq}} = 0,10 \text{ mol/L}$

$[Y]_{\text{eq}} = 0,15 \text{ mol/L}$

$[Z]_{\text{eq}} = 0,15 \text{ mol/L}$

A constante de equilíbrio pode ser obtida a partir das concentrações das espécies no equilíbrio.

$$K_{\text{eq}} = \frac{k_D}{k_I} = \frac{[Z]^3}{[Y] \cdot [X]^2} = \frac{(0,15)^3}{(0,15) \cdot (0,10)^2} = \frac{9}{4}$$

Ademais, no equilíbrio $v_D = v_I$

$$v_D = k_D [X]^2 [Y]^1$$

$$v_I = k_I [Z]^3$$

a)

Considerando os dados de energia de ativação e de fator de frequência, é possível calcular k_D :

$$k_D = A e^{\frac{-E_a}{RT}} = 25,00 \cdot e^{10} \cdot e^{\frac{-24940}{8,31 \cdot 300}} = 25,00$$

$$K_{\text{eq}} = \frac{9}{4} = \frac{k_D}{k_I} = \frac{25,00}{k_I}$$

$$k_I = 100/9 = 11,11 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

b)

No início da reação:

$$v_D = k_D [X]^2 [Y] = 25,00 \cdot (0,20)^2 (0,20)^1 = 2,00 \cdot 10^{-1} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

$$v_I = k_I [Z]^3 = 0$$

No equilíbrio:

$$v_I = v_D$$

$$v_D = k_D [X]^2 [Y] = 25,00 \cdot (0,10)^2 (0,15)^1 = 3,75 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

ou

$$v_I = k_I [Z]^3 = \frac{100}{9} (0,15)^3 = 3,75 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

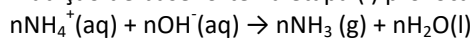
02. O método de determinação da quantidade de nitrogênio amoniacal (NH_x) em amostras de efluentes baseia-se nas seguintes etapas: (i) alcalinização da amostra, com excesso de base forte para produção de amônia, (ii) a qual é posteriormente destilada e recolhida em uma quantidade conhecida de uma solução padrão de ácido bórico. Após reação da amônia com o ácido, (iii) o borato formado é titulado com uma solução padrão de ácido sulfúrico, formando sulfato de amônio. Considere que uma amostra de 20,00 mL de efluente com densidade de $1,50 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ foi alcalinizada com excesso de NaOH e que a titulação do borato consumiu 18,00 mL de uma solução aquosa $0,500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em ácido sulfúrico. Com base nessas informações:

- escreva as reações químicas balanceadas que representam cada uma das etapas envolvidas nesse método.
- calcule o valor numérico da massa (em g) de sulfato de amônio formado.
- calcule o valor numérico da massa (em g) de nitrogênio na amostra.
- calcule o valor numérico do percentual do elemento N na amostra.

Solução:

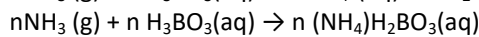
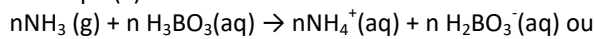
a) O nitrogênio amoniacal presente no efluente pode se apresentar na forma de amônia ou de cátions amônio.

A adição de base forte na etapa (i) provoca a reação:

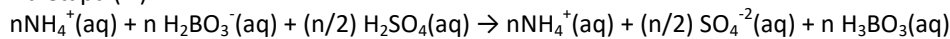


Assim, todo o nitrogênio presente é retirado na forma de $\text{NH}_3(\text{g})$.

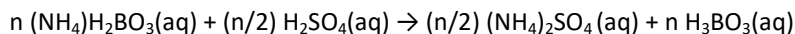
Na etapa (ii):



Na etapa (iii):



ou



b) Cálculo do número de mols de ácido sulfúrico:

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = [\text{H}_2\text{SO}_4] \cdot V = 0,500 \cdot 18,00 \cdot 10^{-3} = 9,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = \frac{n}{2}$$

Para o sulfato de amônio:

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{n}{2} = n_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 9,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = n_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} M_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 9,00 \cdot 10^{-3} \cdot 132,16 = 1,19 \text{ g}$$

c) A quantidade de Nitrogênio presente na amostra corresponde a n mols

$$n_{\text{N}} = 2 \cdot (n/2) = 18,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_{\text{N}} = n_{\text{N}} M_{\text{N}} = 18,00 \cdot 10^{-3} \cdot 14,01 = 2,52 \cdot 10^{-1} \text{ g}$$

d) A amostra de efluente possui massa, $m = V \cdot d = 20,00 \text{ cm}^3 \cdot 1,50 \text{ g}/\text{cm}^3 = 30,00 \text{ g}$

$$\text{O teor de nitrogênio é dado por: } \%N = \frac{m_{\text{N}}}{m} = \frac{2,52 \cdot 10^{-1}}{30,00} = 0,84\%$$

03. Um químico carregou um reator com 20 atm de uma mistura gasosa, constituída de uma substância A e de um componente inerte I, em uma proporção molar de A:I igual a 4:1. A temperatura do reator foi mantida constante e a pressão total foi monitorada, o que permitiu determinar a velocidade da reação em função do tempo, de acordo com os dados da tabela.

t (min)	0,89	2,08	3,75	6,25	10,42	18,75
P (atm)	21	22	23	24	25	26
v (atm. Min⁻¹)	1,96	1,44	1,00	0,64	0,36	0,16

Com base nesses dados e sabendo que a estequiometria da reação é $2A(g) \rightarrow 3B(g)$, pede-se:

- O valor numérico da ordem da reação.
- O valor numérico da constante de velocidade com sua unidade de medida.
- A composição no interior do reator no tempo 10,42 minutos em termos das pressões parciais (em atm) de cada componente.
- O valor numérico do tempo de meia vida da reação.

Solução:

Na situação inicial, é possível calcular as pressões parciais de A e de I:

$$P_A^0 = X_A \cdot P_o = 0,80 \cdot 20 = 16 \text{ atm}$$

$$P_I^0 = X_I \cdot P_o = 0,20 \cdot 20 = 4 \text{ atm}$$

Como I é inerte, a pressão parcial P_I^0 vai permanecer constante ao longo de toda a experiência.

Conforme a reação $2A(g) \rightarrow 3B(g)$ avança, ocorre a formação de B e o aumento da pressão total medida no reator:

P atm	2ª	→	3B
Início	16		0
Reação	-2p		+3p
Instante t	16-2p		+3p

Num instante t após o início da reação, a pressão total no sistema será a soma das pressões parciais de A, B e I.

$$P_T^t = P_A^t + P_B^t + P_I^0 = 16 - 2p + 3p + 4 = (20 + p) \text{ atm}$$

Com base nos dados experimentais obtidos para cada instante, é possível calcular as pressões parciais de cada componente:

Medida	Início	1	2	3	4	5	6
t(min)	0	0,89	2,08	3,75	6,25	10,42	18,75
v(atm/min)	n/d	1,96	1,44	1,00	0,64	0,36	0,16
P_{total} (atm) = 20+p	20	21	22	23	24	25	26
p (atm)	0	1	2	3	4	5	6
P_A (atm) = 16-2p	16	14	12	10	8	6	4
P_B (atm) = 3p	0	3	6	9	12	15	18
P_I (atm)	4	4	4	4	4	4	4

Considerando que a lei de velocidade pode ser expressa como $v = k \cdot P_A^x$.

- a) Comparando as medidas 2 e 5:

$$\frac{v_2}{v_5} = \frac{1,44}{0,36} = 4 = \left(\frac{P_{A,2}}{P_{A,5}} \right)^x = \left(\frac{12}{6} \right)^x = 2^x; x=2$$

A reação é de segunda ordem com relação ao reagente A.

- b) Considerando a medida 3:

$$v_3 = 1,00 = k \cdot P_{A,3}^2 = 100 \cdot k;$$

$$k = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ atm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

A lei de velocidade é expressa por: $v = 1,00 \cdot 10^{-2} \cdot P_A^2$

c) Após 10,42 min de reação, tem-se que a pressão total é igual a 25 atm.

$$P_T^t = (20 + p) = 25 \text{ atm}$$

Assim, $p = 5 \text{ atm}$.

As pressões parciais nesse instante são: $P_A = 6 \text{ atm}$; $P_B = 15 \text{ atm}$; $P_I = 4 \text{ atm}$

d)

Método 1:

O tempo de meia vida é o tempo necessário para que metade da amostra inicial do reagente seja consumida. Considerando que a pressão parcial de A no início do processo era de 16 atm, o tempo de meia vida será o intervalo de tempo necessário para que a pressão parcial de A decaia para 8 atm.

Então: $P_A^t = 16 - 2p = 8$; $p = 4 \text{ atm}$. Nesse instante a pressão total do sistema será de 24 atm. Da tabela dos dados experimentais, tem-se que $t = t_{1/2} = 6,25 \text{ min}$

Por ser um processo de segunda ordem, o tempo da segunda meia vida será diferente do tempo necessário para a primeira meia vida do reagente A.

Método 2:

Num processo de segunda ordem, o tempo de meia vida possui relação com a pressão inicial do reagente gasoso e com a constante de velocidade do processo:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot P_A^0}$$

Considerando o primeiro tempo de meia vida:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot P_A^0} = \frac{1}{1,00 \cdot 10^{-2} \cdot 16} = \frac{100}{16} = 6,25 \text{ min}$$

04. Um novo método para potabilização da água residual em espaçonaves emprega íons de prata como agente bactericida. Considere os dados de produto de solubilidade de alguns sais apresentados na Tabela 1 e o limite máximo permitido de íons nos padrões de qualidade da água potável disposto na Tabela 2.

Tabela 1. Dados de constantes de solubilidade.

Sal	K_{ps}
AgCl(s)	$1,21 \times 10^{-10}$
AgBr(s)	$4,90 \times 10^{-13}$
AgI(s)	$1,00 \times 10^{-16}$
NaCl(s)	37,3
NaBr(s)	127
NaI(s)	151
HgCl ₂ (s)	$8,10 \times 10^{-2}$
HgBr ₂ (s)	$6,20 \times 10^{-20}$
HgI ₂ (s)	$3,20 \times 10^{-29}$

Tabela 2. Limite máximo permitido nos padrões de qualidade da água potável.

Espécie	Máximo nível permitido (mg·L ⁻¹)
Cloretos	1000
Brometos	4,0
Iodetos	0,018
Prata	0,090
Sódio	20
Mercurio	0,002

Sabe-se que concentrações de íons de prata acima de dez partes por bilhão (>10 ppb) são suficientes para prevenir o crescimento de bactérias, algas e outros microorganismos. A estratégia do método consiste em assegurar uma concentração fixa de Ag⁺ na água potável por meio da saturação da solução com um sal de prata moderadamente solúvel. Com base nessas informações, responda:

- Dentre os sais de prata apresentados na Tabela 1, indique qual(is) poderia(m) ser empregado(s) no método de potabilização da água e calcule a concentração em ppb de Ag⁺ na solução resultante.
- Dentre os sais de prata que não poderiam ser usados no item (a) e considerando o limite máximo permitido nos padrões de qualidade da água potável, indique aquele(s) sal(is) que poderia(m) ser empregado(s), juntamente com NaCl ou HgCl₂, para ajustar a concentração total de Ag⁺ para 10,8 ppb. Determine o valor numérico da concentração final de Na⁺ ou Hg²⁺ em cada situação.

Solução:

- a) O único sal que pode ser empregado é o AgI.
 Estudo do AgI

	AgI(s)	↔	Ag ⁺ (aq)	+	I ⁻ (aq)
Início	S		-		-
Reage	-S		+S		+S
Equilíbrio	-		+S		+S

$$K_{ps_{AgI}} = [Ag^+(aq)] \cdot [I^-(aq)] = S^2$$

$$S = [Ag^+]_{eq} = [I^-]_{eq} = \sqrt{K_{ps_{AgI}}} = \sqrt{1,00 \cdot 10^{-16}} = 1,00 \cdot 10^{-8} mol/L$$

A massa de sal dissolvida é desprezível em relação à massa do solvente.

Para 1L de solução: $m \approx m_{solvente} \approx 1000g$

$$n_{Ag^+} = [Ag^+]V = 1,00 \cdot 10^{-8} mol$$

$$m_{Ag^+} = n_{Ag^+} \cdot M_{Ag^+} = 1,00 \cdot 10^{-8} \cdot 107,87 = 1,08 \cdot 10^{-6} g = 1,08 \cdot 10^{-3} mg$$

$$C_{Ag^+} = \frac{m_{Ag^+}}{V} = 1,08 \cdot 10^{-3} mg/L < 0,090 mg/L$$

A concentração de prata está abaixo do limite máximo permitido para a água potável

$$n_{I^-} = [I^-]V = 1,00 \cdot 10^{-8} mol$$

$$m_{I^-} = n_{I^-} \cdot M_{I^-} = 1,00 \cdot 10^{-8} \cdot 126,90 = 1,27 \cdot 10^{-6} g = 1,27 \cdot 10^{-3} mg$$

$$C_{I^-} = \frac{m_{I^-}}{V} = 1,27 \cdot 10^{-3} mg/L < 0,018 mg/L$$

A concentração de iodeto está abaixo do limite máximo permitido para a água potável

$$ppb_{Ag^+} = \frac{m_{Ag^+}}{m} \cdot 10^9 = \frac{1,08 \cdot 10^{-6} g}{1000g} \cdot 10^9 = 1,08 < 10 ppb$$

A concentração de cátions prata é insuficiente para provocar a ação bactericida pretendida.

Conclusão: AgI(s) não pode ser empregado para tornar a água potável.

Estudo do AgBr

	AgBr(s)	↔	Ag ⁺ (aq)	+	Br ⁻ (aq)
Início	S		-		-
Reage	-S		+S		+S
Equilíbrio	-		+S		+S

$$K_{ps_{AgBr}} = [Ag^+(aq)] \cdot [Br^-(aq)] = S^2$$

$$S = [Ag^+]_{eq} = [Br^-]_{eq} = \sqrt{K_{ps_{AgBr}}} = \sqrt{4,90 \cdot 10^{-13}} = 7,00 \cdot 10^{-7} mol/L$$

A massa de sal dissolvida é desprezível em relação à massa do solvente.

Para 1L de solução: $m \approx m_{solvente} \approx 1000g$

$$n_{Ag^+} = [Ag^+]V = 7,00 \cdot 10^{-7} mol$$

$$m_{Ag^+} = n_{Ag^+} \cdot M_{Ag^+} = 7,00 \cdot 10^{-7} \cdot 107,87 = 7,55 \cdot 10^{-5} g = 7,55 \cdot 10^{-2} mg$$

$$C_{Ag^+} = \frac{m_{Ag^+}}{V} = 7,55 \cdot 10^{-2} mg/L < 0,090 mg/L$$

A concentração de prata está abaixo do limite máximo permitido para a água potável

$$n_{Br^-} = [Br^-]V = 7,00 \cdot 10^{-7} mol$$

$$m_{Br^-} = n_{Br^-} \cdot M_{Br^-} = 7,00 \cdot 10^{-7} \cdot 79,90 = 5,59 \cdot 10^{-5} g = 5,59 \cdot 10^{-2} mg$$

$$C_{Br^-} = \frac{m_{Br^-}}{V} = 5,59 \cdot 10^{-2} mg/L < 4,0 mg/L$$

A concentração de brometo está abaixo do limite máximo permitido para a água potável

$$ppb_{Ag^+} = \frac{m_{Ag^+}}{m} \cdot 10^9 = \frac{7,55 \cdot 10^{-5} g}{1000g} \cdot 10^9 = 75,5 > 10 ppb$$

A concentração de cátions prata é suficiente para provocar a ação bactericida pretendida.

Conclusão: AgBr(s) pode ser empregado para tornar a água potável.

Estudo do AgCl

	AgCl(s)	↔	Ag ⁺ (aq)	+	Cl ⁻ (aq)
Início	S		-		-
Reage	-S		+S		+S
Equilíbrio	-		+S		+S

$$K_{ps_{AgCl}} = [Ag^+(aq)] \cdot [Cl^-(aq)] = S^2$$

$$S = [Ag^+]_{eq} = [Cl^-]_{eq} = \sqrt{K_{ps_{AgCl}}} = \sqrt{1,21 \cdot 10^{-10}} = 1,10 \cdot 10^{-5} mol/L$$

A massa de sal dissolvida é desprezível em relação à massa do solvente.

Para 1L de solução: $m \approx m_{solvente} \approx 1000g$

$$n_{Ag^+} = [Ag^+]V = 1,10 \cdot 10^{-5} mol$$

$$m_{Ag^+} = n_{Ag^+} \cdot M_{Ag^+} = 1,10 \cdot 10^{-5} \cdot 107,87 = 1,19 \cdot 10^{-3} g = 1,19 mg$$

$$C_{Ag^+} = \frac{m_{Ag^+}}{V} = 1,19 mg/L > 0,090 mg/L$$

A concentração de prata está acima do limite máximo permitido para a água potável

$$n_{Cl^-} = [Cl^-]V = 1,10 \cdot 10^{-5} mol$$

$$m_{Cl^-} = n_{Cl^-} \cdot M_{Cl^-} = 1,10 \cdot 10^{-5} \cdot 35,45 = 3,90 \cdot 10^{-4} g = 3,90 \cdot 10^{-1} mg$$

$$C_{Cl^-} = \frac{m_{Cl^-}}{V} = 3,90 \cdot 10^{-1} mg/L < 1000 mg/L$$

A concentração de cloreto está abaixo do limite máximo permitido para a água potável

$$ppb_{Ag^+} = \frac{m_{Ag^+}}{m} \cdot 10^9 = \frac{1,19 \cdot 10^{-3} g}{1000g} \cdot 10^9 = 1,19 \cdot 10^3 > 10 ppb$$

A concentração de cátions prata é suficiente para provocar a ação bactericida pretendida. Entretanto o limite máximo de concentração na água potável não é respeitado.

Conclusão: AgCl(s) não pode ser empregado para tornar a água potável.

b)

Para que a concentração total do cátion prata seja 10,8 ppb, tem-se, em 1,00L de solução:

$$ppb_{Ag^+} = 10,8 = \frac{m_{Ag^+}}{m} \cdot 10^9 = \frac{m_{Ag^+}}{1000g} \cdot 10^9$$

$$m_{Ag^+} = 1,08 \cdot 10^{-5} g = 1,08 \cdot 10^{-2} mg$$

$$C_{Ag^+} = \frac{m_{Ag^+}}{V} = 1,08 \cdot 10^{-2} \frac{mg}{L} < 0,090 mg/L$$

A concentração de prata está abaixo do limite máximo permitido para a água potável

A quantidade de cátion prata será dada por:

$$n_{Ag^+} = \frac{m_{Ag^+}}{M_{Ag^+}} = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$
$$[Ag^+]_{eq} = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

1- Considerando o equilíbrio de solubilidade do AgCl:

$$\frac{Kps_{AgCl}}{[Ag^+]_{eq}} = [Cl^-]_{eq} = \frac{1,21 \cdot 10^{-10}}{1,00 \cdot 10^{-7}} = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$n_{Cl^-} = [Cl^-]V = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_{Cl^-} = n_{Cl^-} \cdot M_{Cl^-} = 1,21 \cdot 10^{-3} \cdot 35,45 = 4,29 \cdot 10^{-2} \text{ g} = 42,9 \text{ mg}$$

$$C_{Cl^-} = \frac{m_{Cl^-}}{V} = 42,9 \text{ mg/L} < 1000 \text{ mg/L}$$

A concentração de cloreto está abaixo do limite máximo permitido para a água potável.

Caso seja adicionado NaCl(s), tem-se que $[Na^+] = [Cl^-] = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Para 1L de solução: $m \approx m_{\text{solvente}} \approx 1000 \text{ g}$

$$n_{Na^+} = [Na^+]V = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_{Na^+} = n_{Na^+} \cdot M_{Na^+} = 1,21 \cdot 10^{-3} \cdot 22,99 = 2,78 \cdot 10^{-2} \text{ g} = 27,8 \text{ mg}$$

$$C_{Na^+} = \frac{m_{Na^+}}{V} = 27,8 \text{ mg/L} > 20 \text{ mg/L}$$

A concentração de sódio está acima do limite máximo permitido para a água potável. NaCl não pode ser utilizado.

Caso seja adicionado $HgCl_2(s)$, tem-se que $[Hg^{2+}] = [Cl^-]/2 = 6,05 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$.

Para 1L de solução: $m \approx m_{\text{solvente}} \approx 1000 \text{ g}$

$$n_{Hg^{2+}} = [Hg^{2+}]V = 6,05 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$m_{Hg^{2+}} = n_{Hg^{2+}} \cdot M_{Hg^{2+}} = 6,05 \cdot 10^{-4} \cdot 200,59 = 1,21 \cdot 10^{-1} \text{ g} = 121 \text{ mg}$$

$$C_{Hg^{2+}} = \frac{m_{Hg^{2+}}}{V} = 121 \text{ mg/L} > 0,002 \text{ mg/L}$$

A concentração de mercúrio está acima do limite máximo permitido para a água potável. $HgCl_2(s)$ não pode ser utilizado.

Conclusão: Não há possibilidade de utilização de AgCl combinado com NaCl ou com $HgCl_2$ para atender ao requisito proposto.

2- Considerando o equilíbrio de solubilidade do AgI:

$$\frac{Kps_{AgI}}{[Ag^+]_{eq}} = [I^-]_{eq} = \frac{1,00 \cdot 10^{-16}}{1,00 \cdot 10^{-7}} = 1,00 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$n_{I^-} = [I^-]V = 1,00 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$$

$$m_{I^-} = n_{I^-} \cdot M_{I^-} = 1,00 \cdot 10^{-9} \cdot 126,90 = 1,27 \cdot 10^{-7} \text{ g} = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ mg}$$

$$C_{I^-} = \frac{m_{I^-}}{V} = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ mg/L} < 0,018 \text{ mg/L}$$

A concentração de iodeto está abaixo do limite máximo permitido para a água potável.

A adição de NaCl não provoca a precipitação de NaI, porque este é muito solúvel, logo NaCl não pode ser utilizado em conjunto com AgI.

Caso seja adicionado $HgCl_2(s)$, tem-se que é esperada a precipitação de HgI_2 , cujo Kps é muito reduzido.

Para que $[I^-]_{eq} = 1,00 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$

$$[Hg^{2+}]_{eq} = \frac{Kps_{HgI_2}}{[I^-]_{eq}^2} = \frac{3,20 \cdot 10^{-29}}{(1,00 \cdot 10^{-9})^2} = 3,20 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$[Cl^-]_{eq} = 2 \cdot [Hg^{2+}]_{eq} = 6,40 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$. A concentração de cloreto permanece abaixo do limite máximo para a água potável.

Para 1L de solução: $m \approx m_{\text{solvente}} \approx 1000 \text{ g}$

$$n_{Hg^{2+}} = [Hg^{2+}]V = 3,20 \cdot 10^{-11} \text{ mol}$$

$$m_{Hg^{2+}} = n_{Hg^{2+}} \cdot M_{Hg^{2+}} = 3,20 \cdot 10^{-11} \cdot 200,59 = 6,42 \cdot 10^{-9} \text{ g} = 6,42 \cdot 10^{-6} \text{ mg}$$

$$C_{Hg^{2+}} = \frac{m_{Hg^{2+}}}{V} = 6,42 \cdot 10^{-6} \text{ mg/L} < 0,002 \text{ mg/L}$$

A concentração de mercúrio está abaixo do limite máximo permitido para a água potável. $HgCl_2(s)$ pode ser utilizado para provocar a precipitação de $HgI_2(s)$ e, com isso, aumentar a concentração do cátion prata para o limite pretendido, no qual haverá ação bactericida.

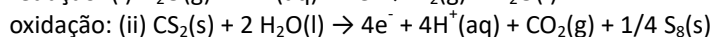
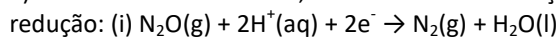
Conclusão: A combinação de AgI com $HgCl_2$ pode atender ao requisito do projeto.

05. Na reação conhecida como “cão que late”, uma mistura de óxido nitroso e dissulfeto de carbono entra em combustão, gerando um clarão azulado e um som parecido com “wool” ou “uulsh”. Considerando uma combustão completa e que todo o enxofre gerado se encontra na forma de sólido S_8 :

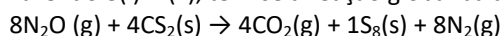
- escreva a equação química balanceada dessa reação.
- determine o valor numérico do volume de gás gerado (em litros) para cada 304 g de dissulfeto de carbono que reagiu de forma estequiométrica. Considere a pressão igual a 10^5 Pa e a temperatura de 300 K.
- calcule o valor numérico da massa de enxofre sólido (em g) gerado considerando a mesma quantidade de dissulfeto de carbono do item (b).

Solução:

a) Pelo método íon elétron, obtém-se as semirreações:



Fazendo $8(i)+4(ii)$, tem-se a reação global balanceada para os menores coeficientes estequiométricos inteiros:



b) 304g $CS_2(s)$ equivalem a 4 mols desta substância.

Da estequiometria da reação, 4 mols de $4CS_2(s)$ reagem para formar 12 mols de gases, sendo $4CO_2(g) + 8N_2(g)$.

Assim, o número de mols de gás é: $n = 12$ mols

Considerando comportamento ideal dos gases, tem-se:

$$PV = nRT$$

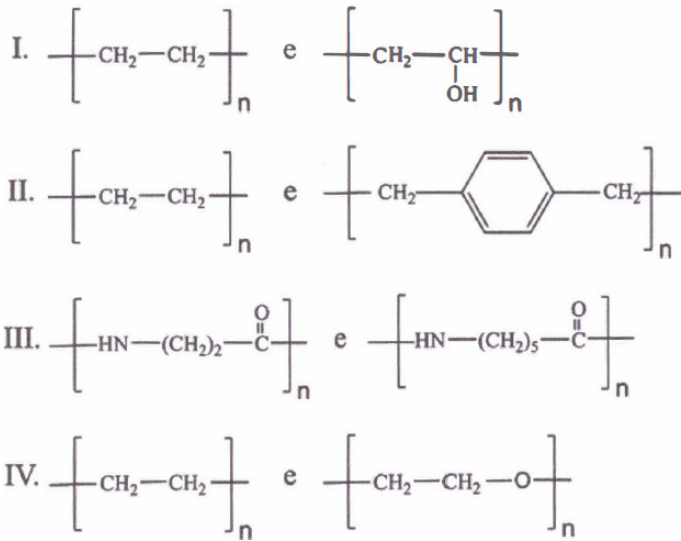
$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{12 \cdot 0,0821 \cdot 300}{\frac{100000}{101325}} \cong 299L$$

c) 304g $CS_2(s)$ equivalem a 4 mols da substância.

Da estequiometria da reação, 4 mols de $4CS_2(s)$ reagem para formar 1 mol de $S_8(s)$.

Assim, a massa de $S_8(s)$ formada é de 256g

06. Considere os seguintes pares de homopolímeros, representados pelas respectivas fórmulas estruturais. Para cada par, indique qual homopolímero terá temperatura de fusão maior, considerando que suas massas molares sejam similares. Justifique a sua resposta.



Solução:

I) As moléculas do polímero da esquerda se atraem apenas por forças de London. Já no polímero da direita, a presença do grupo hidroxila gera interações por ligação de hidrogênio entre as moléculas. Como as ligações de hidrogênio são interações mais fortes que as forças de London, o polímero da direita tem maior ponto de fusão.

II) O polímero da direita tem maior ponto de fusão, pois apresenta anéis benzênicos. A planaridade dos anéis facilita o empacotamento das cadeias poliméricas, aumentando, assim, as interações de London.

III) Nos dois casos temos uma poliamida. As moléculas destes polímeros podem realizar ligações de hidrogênio entre si, pois possuem a ligação N-H. O polímero da direita apresenta 5 grupos metileno (-CH₂-) entre as ligações amídicas e o da esquerda apresenta 2. Logo, o polímero da esquerda tem maior ponto de fusão pois, por possuir menos grupos metileno, tem mais ligações de hidrogênio entre suas moléculas.

IV) O polímero da esquerda tem maior ponto de fusão, pois é formado por moléculas de maior linearidade, fortemente unidas por forças de London. No polímero da direita, a presença de átomos de oxigênio diminui a linearidade das cadeias, dificultando o empacotamento entre elas e diminuindo, assim, o ponto de fusão.

07. Considere as seguintes informações:

- I. Primeira energia de ionização do cálcio: $590 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- II. Segunda energia de ionização do cálcio: $1145 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- III. Afinidade eletrônica do cloro: $-340 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- IV. Entalpia de solubilização do cloreto de cálcio: $-81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- V. Entalpia de hidratação do íon de cálcio: $-1579 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- VI. Entalpia de hidratação do íon de cloro: $-378 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Com base nessas informações, responda os itens abaixo.

- a) Represente, na forma de equações químicas, as informações acima (I-VI).
- b) Equacione a reação de entalpia de rede do cloreto de cálcio a partir das equações I-VI, conforme a necessidade.
- c) Calcule o valor numérico da entalpia de rede do cloreto de cálcio (em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Solução:

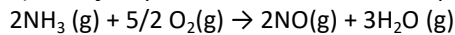
- a)
- I. $\text{Ca}(\text{g}) \rightarrow \text{Ca}^+(\text{g}) + \text{e}^-$; $\Delta H_1 = E_{I_1} = +590 \text{ kJ/mol}$
 - II. $\text{Ca}^+(\text{g}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{g}) + \text{e}^-$; $\Delta H_2 = E_{I_2} = +1145 \text{ kJ/mol}$
 - III. $\text{Cl}(\text{g}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$; $\Delta H_3 = A = -340 \text{ kJ/mol}$
 - IV. $\text{CaCl}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$; $\Delta H_4 = -81 \text{ kJ/mol}$
 - V. $\text{Ca}^{2+}(\text{g}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq})$; $\Delta H_5 = -1579 \text{ kJ/mol}$
 - VI. $\text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{Cl}^-(\text{aq})$; $\Delta H_6 = -378 \text{ kJ/mol}$
- b)
- A entalpia de rede do cloreto de cálcio pode ser representada por:
- VII. $\text{CaCl}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{g}) + 2 \text{Cl}^-(\text{g})$; $\Delta H_7 = ?$
- É possível obter a reação VII a partir de combinação linear das reações de IV a VI.
- $(\text{VII}) = 1 \cdot (\text{IV}) - 1 \cdot (\text{V}) - 2 \cdot (\text{VI})$
- c)
- Então, pela lei de Hess: $\Delta H_7 = \Delta H_4 - \Delta H_5 - 2 \Delta H_6 = -81 - (-1579) - 2(-378) = +2254 \text{ kJ/mol}$

08. Em um reator químico vazio, mantido a altas temperaturas, injeta-se uma mistura gasosa, com massa molar aparente igual a $29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, constituída de amônia e oxigênio puros. Os gases reagem entre si formando óxido nítrico e água no estado gasoso. Ao final do processo, toda a amônia é consumida e são formados 20 mol de óxido nítrico. A respeito deste processo, pede-se:

- A equação química balanceada.
- Os valores numéricos das frações molares de amônia e de oxigênio no início da reação. O valor numérico da porcentagem de reagente em excesso.
- Os valores numéricos das quantidades (em mols) das espécies químicas no final da reação.

Solução:

a) A reação química balanceada é dada por:



b) Considerando a mistura gasosa antes da reação química:

$$\bar{M}_{\text{mistura}} = X_{\text{NH}_3} \cdot \bar{M}_{\text{NH}_3} + X_{\text{O}_2} \cdot \bar{M}_{\text{O}_2} = X_{\text{NH}_3} \cdot 17 + X_{\text{O}_2} \cdot 32 = 29 \text{ g/mol}$$

$$X_{\text{NH}_3} = 1 - X_{\text{O}_2}$$

$$(1 - X_{\text{O}_2}) \cdot 17 + X_{\text{O}_2} \cdot 32 = 29 \text{ g/mol}$$

$$X_{\text{O}_2} = \frac{12}{15} = \frac{4}{5} = 0,80$$

$$X_{\text{NH}_3} = 1 - X_{\text{O}_2} = 0,20$$

A proporção em mols da mistura inicial é de $1\text{NH}_3 : 4\text{O}_2$

c) Para a formação de 20 mols de NO (g), foram consumidos 20 mols de $\text{NH}_3(\text{g})$ e 25 mols de $\text{O}_2(\text{g})$.

Se o número de mols de amônia na mistura inicial era de 20 mols, tem-se que o número de mols de $\text{O}_2(\text{g})$ na mistura inicial era de 80 mols. Como 25 mols de $\text{O}_2(\text{g})$ foram consumidos, restaram 55 mols de $\text{O}_2(\text{g})$ em excesso, além dos produtos gasosos formados pela reação.

A porcentagem de $\text{O}_2(\text{g})$ em excesso em relação à quantidade que reagiu é: $55/25 = 220\%$

d) Ao final do processo, havia 20 mols de NO (g), 30 mols de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ e 55 mols de $\text{O}_2(\text{g})$. A amônia foi completamente consumida.

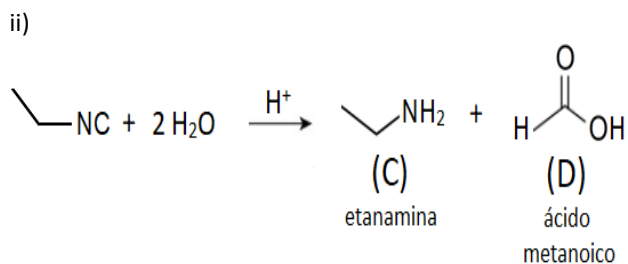
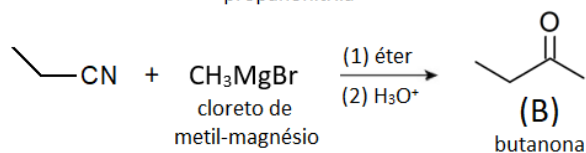
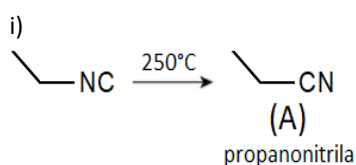
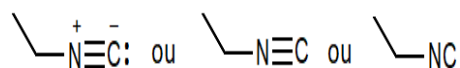
09. A etilcarbamilamina ou isocianeto de etila é utilizada como reagente em duas rotas reacionais:

- (i) Aquecimento a 250 °C que leva a sua isomerização funcional com a formação de um composto **A**, o qual reage com o cloreto de metil magnésio e, posteriormente, forma uma cetona **B** por hidrólise;
 (ii) Hidrólise em meio ácido com a formação de uma amina primária **C** e um composto **D**.

Com base no enunciado, escreva as reações químicas envolvidas nas rotas (i) e (ii). Escreva a estrutura química dos compostos **A**, **B**, **C** e **D**.

Solução:

A etilcarbamilamina (isocianeto de etila) pode ser representada pelas fórmulas a seguir.



10. Uma mistura de cloreto de cálcio e fluoreto de sódio, de massa igual a 39,0 g, foi adicionada à água, sendo observada a formação de um precipitado (Precipitado 1), o qual foi removido por filtração. Ao sobrenadante, foram adicionados 900 mL de uma solução aquosa $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em nitrato de prata, sendo essa quantidade em excesso para garantir a formação de um precipitado (Precipitado 2) que também foi removido por filtração. Posteriormente, foi adicionada a essa nova solução sobrenadante uma placa polida de zinco metálico. Após um tempo suficientemente longo, observou-se um aumento de massa dessa placa igual a 3,76 g. A partir dessas observações:

- apresente todas as equações que representam as reações químicas balanceadas envolvidas no processo, identificando cada um dos precipitados.
- calcule o valor numérico do número de mols do Precipitado 2.
- calcule o valor numérico das massas de cloreto de cálcio e fluoreto de sódio na mistura inicial.

Solução: Alternativa

a) A dissolução da mistura sólida inicial acrescenta os íons à fase aquosa:

$\text{Ca}^{+2}(\text{aq}); \text{Na}^{+}(\text{aq}); \text{F}^{-}(\text{aq})$ e $\text{Cl}^{-}(\text{aq})$.

(1) $\text{Ca}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{F}^{-}(\text{aq}) \leftrightarrow \text{CaF}_2(\text{s})$, precipitado 1

A solução sobrenadante contém $\text{Na}^{+}(\text{aq})$ e $\text{Cl}^{-}(\text{aq})$. Após a adição da solução de AgNO_3 :

(2) $\text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{Cl}^{-}(\text{aq}) \leftrightarrow \text{AgCl}(\text{s})$, precipitado 2

A solução sobrenadante contém $\text{Na}^{+}(\text{aq})$, $\text{NO}_3^{-}(\text{aq})$ e o excesso de $\text{Ag}^{+}(\text{aq})$.

A adição da placa de zinco provoca a ocorrência da reação de oxirredução a seguir:

(3) $2\text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{Zn}^{+2}(\text{aq})$, $n=2e^{-}$

b) A ocorrência da reação (3) provoca variação da massa da placa.

Massa inicial: m_0

Massa final: $m_f = m_0 - m_{\text{Zn oxidado}} + m_{\text{Ag depositado}}$

$\Delta m = m_f - m_0 = m_{\text{Ag depositado}} - m_{\text{Zn oxidado}}$

A proporção estequiométrica é de 2 mols de prata depositada para cada mol de zinco oxidado.

A massa molar do zinco não foi fornecida na folha de dados da prova.

$\Delta m = n_{\text{Ag}} \cdot \bar{M}_{\text{Ag}} - n_{\text{Zn}} \cdot \bar{M}_{\text{Zn}} = n_{\text{Zn}} (2 \cdot \bar{M}_{\text{Ag}} - \bar{M}_{\text{Zn}}) = n_{\text{Zn}} (2 \cdot 107,87 - 65,38) = 3,76g$

$n_{\text{Zn}} = \frac{3,76}{150,36} \text{ mol} = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

$n_{\text{Ag depositado}} = 2n_{\text{Zn}} = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

A quantidade total de cátion prata na solução de AgNO_3 é:

$n_{\text{Ag}^{+} \text{ total}} = [\text{AgNO}_3] \cdot V = 0,5 \cdot 0,900 = 0,450 \text{ mol}$

A quantidade de cátion prata retirada da solução pela equação (2) é

$n_{\text{Ag}^{+} \text{ reação 2}} = n_{\text{Ag}^{+} \text{ total}} - n_{\text{Ag}^{+} \text{ excesso}} = 4,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$

$n_{\text{AgCl}(\text{s})} = n_{\text{Ag}^{+} \text{ reação 2}} = 4,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$

c) A quantidade de AgCl precipitado na reação (2) é igual à quantidade de cloreto presente na solução sobrenadante.

$n_{\text{AgCl}(\text{s})} = n_{\text{Cl}^{-}} = 4,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$

O cloreto foi obtido pela dissolução do $\text{CaCl}_2(\text{s})$ presente na mistura sólida inicial.

$\text{CaCl}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^{-}(\text{aq})$

Assim, $n_{\text{CaCl}_2(\text{s})} = n_{\text{Cl}^{-}}/2 = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$.

$m_{\text{CaCl}_2(\text{s})} = n_{\text{CaCl}_2(\text{s})} \cdot M_{\text{CaCl}_2(\text{s})} = 2,0 \cdot 10^{-1} \cdot 110,98 = 22,2g$

$m_{\text{NaF}(\text{s})} = 39,0 - m_{\text{CaCl}_2(\text{s})} = 39,0 - 22,2 = 16,8g$

Venha conhecer o Elite Curitiba, o curso que mais aprova há 18 anos no ITA, no IME, na Escola Naval e na AFA no Sul do Brasil!

Concurso de Bolsas

12/01/2022 das 08:00 às 13:00 h

Inscrições pelo site www.cursoelite.com.br/concurso-de-bolsas a partir do dia 06/12/2021.

Contato com a coordenação:

ita@elitecuritiba.com.br