CICLO ITA 3 - DISCURSIVO

TURMA IME-ITA

2022

MATEMÁTICA

1ª QUESTÃO

Sejam dadas as funções $f, g : \mathbb{R} \to \mathbb{R}$ e seja $h(x) = g(f(x))$. Prove que:
a. Se h é injetora, então f é injetora. b. Se f e g são injetoras, então h é injetora.

Gabarito

a. Testando a injetidade: Sejam a e b reais, tais que $f(a) = f(b)$

Como o domínio da função g é o conjunto dos reais, podemos aplicar g em ambos os lados da equação: $g(f(a)) = g(f(b)) \to h(a) = h(b)$

Como h é injetora: $a = b$

Assim, $f(a) = f(b) \to a = b$, portanto f é injetora.

b. Sejam a, b reais, tais que: $h(a) = h(b)$ Assim: $g(f(a)) = g(f(b))$

Como g é injetora: $f(a) = f(b)$

Como f é injetora: $a = b$

Assim, $h(a) = h(b) \to a = b$. Portanto, h é injetora.

2ª QUESTÃO

Considere uma progressão aritmética de razão não nula em que o quarto, décimo primeiro e o décimo quinto termo formam, nessa ordem, uma progressão geométrica. Determine o número de termos dessa PA sabendo que o seu terceiro termo é -104 e a soma de seus termos é 40.

Gabarito

Pela PA,

$$a_4 = a_1 + 3r$$

$$a_{11} = a_1 + 10r$$

$$a_{15} = a_1 + 14r$$

Pela PG,

$$a_{11}^2 = a_4.a_{15}$$

Logo:

$$(a_1 + 10r)^2 = (a_1 + 3r).(a_1 + 14r)$$

Assim:

$$a_1^2 + 20a_1r + 100r^2 = a_1^2 + 17a_1r + 42r^2$$

Dessa forma teremos:

$$20a_1r + 100r^2 = 17a_1r + 42r^2$$

,

$$58r^2 = -3a_1 r, 58r = -3a_1 (i)$$

Do terceiro termo:

$$a_3 = a_1 + 2r = -104 (ii)$$

Substituindo (i) em (ii):

$$3a_1 + 6r = -312, -58r + 6r = -312, -52r = -312, r = 6$$

Assim,

$$a_1 = -116$$

Como a soma é 40,

$$[-116 - 116 + (n-1).6].n = 80$$

Daí,

$$6n^2 - 238n - 80 = 0$$

Resolvendo a equação do 2^o grau:

$$n = \frac{238 \pm \sqrt{238^2 - 4.6.(-80)}}{12}$$

$$n = \frac{238 \pm 242}{12} \rightarrow n = 40, n = -\frac{1}{3}$$

Dado que n é um inteiro e positivo, conclui-se que: $\boxed{n = 40}$

3ª QUESTÃO

Calcule a área da região definida pelo domínio da função abaixo:

$$f(x,y) = \sqrt{\text{arcsen}|x| - |\text{arcsen}(1-|y|)|}$$

Gabarito

Primeiramente vamos analisar as restrições do problema e o domínio nas funções. Por definição, o domínio da função $arcsen$ é $[-1,1]$ e sua imagem é $[\frac{-\pi}{2}, \frac{\pi}{2}]$. Portanto, devemos limitar $|x|$ e $1-|y|$ a estarem em seu domínio.

$$\begin{cases} -1 \leq |x| \ \leq 1 \\ -1 \leq 1-|y| \ \leq 1 \end{cases}$$

Como o módulo é sempre não negativo, temos:

$$\begin{cases} 0 \leq |x| \ \leq 1 \\ -1 \leq 1-|y| \ \leq 1 \end{cases}$$

Somando -1 dos dois lado na equação:

$$-2 \leq |-y| \ \leq 0$$

$$0 \leq |y| \ \leq 2$$

Desse modo, ficamos com:

$$(*) \begin{cases} -1 \leq x \leq 1 \\ -2 \leq y \leq 2 \end{cases}$$

Agora que já restringimos x e y a partir do domínio de $arcsen$, devemos restringir também pelo fato de estarem dentro de uma raíz, fazendo com que:

$$arcsen|x| - |arcsen(1 - |y|)| \geq 0$$
$$arcsen|x| \geq |arcsen(1 - |y|)|$$

Assim:

$$-arcsen|x| \leq |arcsen(1 - |y|)| \leq arcsen|x|$$
$$arcsen(-|x|) \leq |arcsen(1 - |y|)| \leq arcsen|x|$$

Veja que, como $arcsen$ é uma função injetiva, podemos "cortar"os $arcsen$ da inequação.

$$-|x| \leq 1 - |y| \ \leq |x|$$
$$-|x| - 1 \leq -|y| \ \leq |x| - 1$$
$$1 - |x| \leq |y| \ \leq 1 + |x|$$
$$1 \leq |x| + |y| \ \leq 1 + 2|x|$$

Assim:

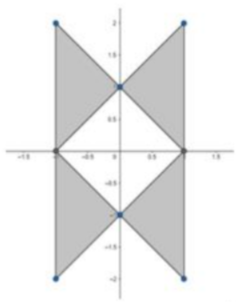
$$\begin{cases} |x| + |y| \geq 1 \\ |x| + |y| \leq 1 = 2|x| \rightarrow |y| - |x| \leq 1 \end{cases}$$

Nos restam duas inequações:

$$\begin{cases} |x| + |y| \geq 1 \\ |y| - |x| \leq 1 \end{cases}$$

Logo, temos uma relação linear entre x e y. Agora, jogaremos valores (dentro das restrições em (*)) para esboçarmos o gráfico do domínio. Para

$x = \pm 1; 0 \leq |y| \ \leq 2 \rightarrow -2 \leq y \leq 2$\ Para $x = 0; 1 \leq |y| \ \leq 1 \rightarrow y = \pm 1$ Esboçando o gráfico:



Dessa forma, o domínio está representado pela região cinza, de área: $\boxed{4 \cdot \frac{2 \cdot 1}{2} = 4}$

4ª QUESTÃO

Determine todos os primos p tais que $16p + 1$ é cubo perfeito.

Gabarito

Tome r como sendo o cubo perfeito que satisfaz o enunciado, logo:

$r^3 = 16p + 1, r\mathbb{N} \to r$ é ímpar $16p = (r-1)(r^2 + r + 1)$ Como r e $r + 1$ são consecutivos, $r(r+1)$ é sempre par, de forma que $r(r+1) + 1$ é sempre ímpar. Assim, basta analisar dois casos.

Caso 1: $r^2 + r + 1 = 1$ $r - 1 = 16p$ Absurdo pois teríamos que ter $r(r-1) = 0$ e $r\mathbb{N}$

Caso 2: $r^2 + r + 1 = p$ $r - 1 = 16 \to r = 17$ e $p = 17^2 + 17 + 1,$ $\boxed{p = 307}$

5ª QUESTÃO

O par (z_1, z_2) de números complexos é chamado "parceiro" se existe um número real tal que:

$$z_1^2 + z_2^2 = \alpha z_1 z_2, \quad \alpha \in [-2, 2].$$

Prove que, para todo n natural, se (z_1, z_2) é "parceiro", então (z_1^n, z_2^n) também é.

Gabarito

Como $[2, 2]$, vamos utilizar a substituição $= 2\cos\theta$

$${}_1^2 + {}_2^2 = 2\cos\theta_{12}$$

$$\frac{z_1}{z_2} + \frac{1}{\frac{z_1}{z_2}} = 2\cos\theta$$

Teorema: se $x + \frac{1}{x} = 2\cos\theta \to x^n + \frac{1}{x^n} = 2\cos(n\theta)$

Demostração: $x + \frac{1}{x} = 2\cos\theta$ $x^2 - 2\cos\theta + 1 = 0$ $\Delta = 4\cos^2\theta - 4 = -4\sin^2\theta$ $x = \frac{2\cos\theta \pm 2i\sin\theta}{2}$
Assim, $x^n + \frac{1}{x^n} = cis(n\theta) + cis(-n\theta) = 2\cos(n\theta)$

Fazendo $x = \frac{z_1}{z_2}$: $(\frac{z_1}{z_2})^n + (\frac{z_2}{z_1})^n = 2\cos(n\theta)$

Seja $\beta = 2\cos(n\theta) \to \beta[-2, 2]$ e $(z_1^n)^2 + (z_2^n)^2 = 2.\beta.z_1^n.z_2^n$

Logo, (z_1^n, z_2^n) são parceiros.

6ª QUESTÃO

Considere as equações:

$$x^2 + mx + n = 0 \quad \text{(I)}$$
$$x^2 + nx + m = 0 \quad \text{(II)}$$

Sabendo que ao somar um mesmo valor k não nulo às raízes de (I) obtém-se as raízes de (II), determine $m + n$.

Gabarito

Sejam x_1 e x_2 as raízes (I) e, portanto $x_1 + k$ e $x_2 + k$ as raízes de (II).

Solução 1: Note que o que se mantém constante é a diferença entre as raízes. Como sabemos que $x_1 - x_2 = -\frac{\sqrt{\Delta}}{a} \to \Delta$ constante para ambas já que o coeficiente líder se mantém. Assim $m^2 - 4n = n^2 - 4m \to (m-n)(m+n) = -4(m-n) \to m+n = -4$ pois, se $m = n$ as raízes das 2 equações são iguais e assim k seria 0.

Solução 2: Pelas equações de Girard em (I):

$$x_1 + x_2 = -m$$

$$x_1 x_2 = n$$

Pelas relações de Girard em (II):

$$x_1 + x_2 + 2k = -n$$

$$(x_1 + k)(x_2 + k) = x_1 x_2 + k(x_1 + x_2) + k^2 = m$$

Substituindo a soma e o produto das raízes de (I):

$$-m + 2k = -n \to k = \frac{m-n}{2}(1)$$

$$n - km + k^2 = m(2)$$

(1) em (2):

$$n - \frac{m^2 - mn}{2} + \frac{m^2 - 2mn + n^2}{4} = m \to n^2 + 4n - m^2 - 4m = 0$$

$$n^2 - m^2 + 4(n-m) = 0 \to (n-m)(n+m+4) = 0$$

Logo, $m = n$ ou $m + n = -4$. Porém, veja que $m = n \to k = \frac{m-m}{2} = 0$, absurdo. Portanto:

$$\boxed{m + n = -4}$$

7ª QUESTÃO

Em um quadrado $ABCD$, os vértices opostos A e C são raízes da equação

$$z^2 - (6 + 8i)z + 1 + 30i = 0,$$

em que i é a unidade imaginária.

Determine:

a) A soma dos quadrados desses dois vértices.

b) Os outros dois vértices.

Gabarito

a. Vamos usar que a soma dos quadrados é

$$(x_1 + x_2)^2 - 2x_1x_2$$

, onde x_1 e x_2 são as raízes da equação.

Pela soma e produto:

$$(6 + 8i)^2 - 2(1 + 30i) = 36 + 96i - 64 - 2 - 60i$$

$$\boxed{-30 + 36i}$$

b. Solução 1: Primeiro vamos encontrar os vértices A e C. Por Bhaskara:

$$x = \frac{6 + 8i \pm \sqrt{36 + 96i - 64 - 4 - 120i}}{2}$$

Logo

$$x = \frac{6 + 8i \pm \sqrt{4(-8 - 6i)}}{2}$$

Note que

$$(1 - 3i)^2 = -8 - 6i$$

(O aluno deveria tentar fatorar usando números inteiros como a e b em $(a + bi)^2$)

Assim,

$$x = \frac{6 + 8i \pm 2 - 6i}{2}$$

Logo os vértices são $(4, 1)$ e $(2, 7)$

Para encontrar os outros dois vértices usaremos complexos

O centro do quadrado é o ponto médio da diagonal: $O = (\frac{2+4}{2}, \frac{7+1}{2}) = (3, 4)$

Logo, pela rotação:

$$(B - O) = (C - O).i$$

,

$$B = (3 + 4i) + (-1 + 3i).i = 3i$$

E

$$(D - O) = (A - O).i$$

$$D = (3 + 4i) + (1 - 3i).i = 6 + 5i$$

Assim, os vértices são:

$$\boxed{(6, 5); (0, 3)}$$

Solução 2: Para encontrar os outros dois vértices usaremos geometria analítica. Primeiramente, perceba que o segmento AC é a diagonal do quadrado.

Calculando o tamanho da diagonal:

$$d = |AC| = \sqrt{(2 - 4)^2 + (7 - 1)^2} = 2\sqrt{10}$$

O centro do quadrado é o ponto médio da diagonal: $O = (\frac{2+4}{2}, \frac{7+1}{2}) = (3, 4)$

Além disso, a reta que liga B a D, é perpendicular a que liga A a C e passa pelo ponto O.

Encontrando o coeficiente angular desta reta:

$$m_{AC} = \frac{-6}{3} = -3$$

$$m_{BD} = -\frac{1}{-3} = \frac{1}{3}$$

Equação da reta BD (usando que passa por O) :

$$y = \frac{1}{3}(x-3) + 4 \rightarrow x - 3y + 9 = 0$$

Também vale que a distância de B e D ao centro é metade da diagonal. Utilizando a distância entre pontos:

$$\sqrt{(x-3)^2 + (y-4)^2} = \sqrt{10}$$

$$x^2 - 6x + y^2 - 8y + 15 = 0$$

Resolvendo o sistema:

$$\begin{cases} x - 3y + 9 = 0 \\ x^2 - 6x + y^2 - 8y + 15 = 0 \end{cases}$$

$x = 6$ e $y = 5$ ou $x = 0$ e $y = 3$

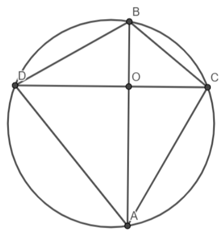
Logo, os outros vértices são:

$$\boxed{(6,5);(0,3)}$$

8ª QUESTÃO

Considere uma circunferência λ e duas cordas AB e CD perpendiculares entre si e se cruzando num ponto O. Sabendo que $AO = 12$, $CO = 4$, $DO = 5$, calcule o raio de λ.

Gabarito



Para calcular a área do triângulo $\triangle ADC$, pode-se utilizar as seguintes fórmulas

$$[ACD] = \frac{CD.OA}{2}(I)$$

$$[ACD] = \frac{AC.CD.DA}{4R}(II)$$

Para a primeira área (I):

$$[ACB] = \frac{(4+5)12}{2} = 54$$

Do segundo modo (II):

$$[ACD] = \frac{\sqrt{12^2+4^2}.\sqrt{12^2+5^2}.9}{4R}$$

Igualando as duas áreas

$$\boxed{R = \frac{13\sqrt{10}}{6}}$$

9ª QUESTÃO

Resolva, no intervalo $[0, \pi]$, a inequação trigonométrica

$$\sin x + \sin 2x + \sin 3x \geq \cos x + \cos 2x + \cos 3x$$

Gabarito

Pode-se perceber que é possível fatorar cada lado da inequação.

$$\sin x + \sin 2x + \sin 3x = \sin 2x(2\cos x + 1)$$

$$\cos x + \cos 2x + \cos 3x = \cos 2x(2\cos x + 1)$$

Logo:

$$\sin 2x(2\cos x + 1) \geq \cos 2x(2\cos x + 1)$$

$$(\sin 2x - \cos 2x)(2\cos x + 1) \geq 0$$

No intervalo $[0, \pi]$, note que $2\cos x + 1$ possui apenas uma raíz, $x = \frac{2\pi}{3}$ Veja que $2x$ está em $[0, 2\pi]$, então as raízes são $2x = \frac{\pi}{4}$ e $2x = \frac{5\pi}{4}$. Então, $x = \frac{\pi}{8}$ e $x = \frac{5\pi}{8}$ Colocando em ordem crescente, temos os pontos $0, \frac{\pi}{8}, \frac{5\pi}{8}, \frac{2\pi}{3}, \pi$, dividindo o intervalo. Não existe raízes duplas e para $0 < x < \frac{\pi}{8}$ a expressão $(\sin 2x - \cos 2x)(2\cos 2x + 1)$ é negativa. Logo, a solução é:

$$\boxed{S = [\frac{\pi}{8}, \frac{5\pi}{8}]U[\frac{2\pi}{3}, \pi]}$$

10^{a} QUESTÃO

Cláudio lança um dado não viciado de seis faces sete vezes consecutivas. Sabendo que cada resultado obtido tem que ser maior ou igual ao anterior e que a quantidade de $2'$s obtidos é maior que a quantidade de $4'$s obtidos, determine de quantas formas esse lançamento pode ser executado?

Gabarito

Note que ao definir quantas vezes cada número é obtido, a primeira condição fica satisfeita, já que a ordem vai estar definida.

Tome a sequência $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 = 7$, já que o dado é jogado 7 vezes. Primeiro resolveremos o problema sem a restrição da segunda condição. Veja que ao escolhermos a quantidade que cada dígito aparecerá, a ordem já está bem definida.

A solução desse problema de soluções inteiras é: $\binom{12}{7} = 792$ Agora, analisaremos as restrições para a segunda condição ser atendida. Devemos retirar os casos em que a quantidade de $2\text{'}s$ obtidos é a mesma que a de $4\text{'}s$ obtidos.

Para $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 = 7$. Assim, pela sequência ser formada por números inteiros e não negativos, temos 3 casos. **1° caso:** $x_2 = x_4 = 0$ $x_1 + x_3 + x_5 + x_6 = 7 \rightarrow \binom{10}{7} = 120$ **2° caso:** $x_2 = x_4 = 1$ $x_1 + x_3 + x_5 + x_6 = 5 \rightarrow \binom{8}{5} = 56$ **3° caso:** $x_2 = x_4 = 2$ $x_1 + x_3 + x_5 + x_6 = 3 \rightarrow \binom{6}{3} = 20$ **4° caso:** $x_2 = x_4 = 3$ $x_1 + x_3 + x_5 + x_6 = 1 \rightarrow \binom{4}{1} = 4$

Como abrimos em casos, devemos somá-los. Dessa forma, para $x_2 = x_4$, temos $120 + 56 + 20 + 4 = 200$ casos.

Assim, para $x_2 \neq x_4$, temos $792 - 200 = 592$

Mas, veja que o número de casos em que a quantidade de $1\text{'}s$ é menor que a de $2\text{'}s$ é o mesmo em que o total de $1\text{'}s$ é maior que o de $2\text{'}s$, já que as soluções são simétricas.

Portanto, só é necessário dividir por 2 para encontrar o número de casos em que $x_2 \neq x_4$.

Logo, a solução da questão vale: $\frac{592}{2} = \boxed{296}$.

Comentários: O simulado de matemática do ciclo 03 priorizou manter a estrutura da prova do ITA com um nível de dificuldade médio e um pouco mais trabalhosa em comparação com os anos mais recentes. Desse modo, destacamos 5 questões como as mais diretas (01,02, 04, 06, 08), 3 questões como de nível médio com um pouco mais de trabalho (07, 09, 10) e 2 questões mais difíceis (03 e 05). Assim, o grande objetivo desse simulado é saber escolher bem as questões que devem ser feitas e não errar besteira a fim de conquistar uma boa nota.

Dados

Constantes

- Aceleração da gravidade $g = 9{,}8\,\mathrm{m\,s^{-2}}$
- Carga elementar $e = 1{,}6 \times 10^{-19}\,\mathrm{C}$
- Constante de Avogadro $N_\mathrm{A} = 6{,}0 \times 10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}$
- Constante de Planck $h = 6{,}6 \times 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}$
- Constante de Rydberg $\mathcal{R}_\infty = 1{,}1 \times 10^{7}\,\mathrm{m^{-1}}$
- Constante dos Gases $R = 8{,}3\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$
- Velocidade da luz no vácuo $c = 3 \times 10^{8}\,\mathrm{m\,s^{-1}}$

Elementos

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar ($\mathrm{g\,mol^{-1}}$)	Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar ($\mathrm{g\,mol^{-1}}$)
H	1	1,01	Cl	17	35,45
He	2	4,00	Ar	18	39,95
C	6	12,01	K	19	39,10
N	7	14,01	Ca	20	40,08
O	8	16,00	Cr	24	52,00
F	9	19,00	Fe	26	55,84
Ne	10	20,18	Cu	29	63,55
Na	11	22,99	Zn	30	65,38
Mg	12	24,31	Br	35	79,90
S	16	32,06	I	53	126,90

11ª QUESTÃO

Um tambor metálico com volume de $1,5\mathrm{m}^3$, localizado numa prateleira de uma fábrica, contém ar seco e $500\,\mathrm{L}$ de acetona líquida em equilíbrio dinâmico com a fase vapor a $20\,°\mathrm{C}$. A pressão parcial da acetona é de $180\,\mathrm{mmHg}$ e a pressão total no tambor é de $760\,\mathrm{mmHg}$. Em um dado momento o tambor cai da prateleira e é danificado, sofreu uma redução de volume de 25%, sem que houvesse nenhum vazamento, restando ainda uma quantidade muito pequena de acetona líquida dentro do tambor. Como resultado da queda, a temperatura no interior do cilindro passa a $38\,°\mathrm{C}$

a) **Determine** a pressão do tambor após a queda.

b) **Determine** a variação de entalpia total de vaporização.

Dados

- Entalpia de vaporização da acetona $\Delta H_\text{vap} = 29{,}3\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$

Gabarito

$$V_{tambor} = 1,5m^3 \ , \ V_{acet} = 0,5m^3 \quad \Longrightarrow V_{gás} = 1m^3$$

Como a pressão de acetona é 180mmHg, a pressão de gás é $760 - 180 = 580mmHg$

Para determinar a pressão no tambor ao final, devemos calcular a pressão final de gás e também a pressão de vapor da acetona a 38

a) Pressão de vapor acetona : $ln(\frac{P_2}{P_1}) = \frac{\Delta H_{vap}}{R}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})$ $ln(\frac{P_2}{P_1}) = 0,7$ como $ln2 = 0,7$, sabemos que $P_2 = 2 \cdot P_1 = 360mmHg$

b) Pressão do gás: $\frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{P_f \cdot V_f}{T_f}$

$$\frac{580 \cdot V_0}{293} = \frac{P_f \cdot V_f}{311}$$

Veja: a redução de 25% no volume se dá no tambor como um todo, porém o volume de acetona se mantém constante. Assim: $0,75 \cdot 1,5 = 0,5 + V_f \quad \Longrightarrow V_f = 0,625m^3$

Calculando a pressão final do gás:$\frac{580 \cdot 1,0}{293} = \frac{P_f \cdot 0,625}{311} \implies P_f = 985mmHg$

Pressão total = $\boxed{1345mmHg}$.

Como já temos a entalpia de vaporização da acetona basta calcular o número de mols de acetona que vaporizam no processo.

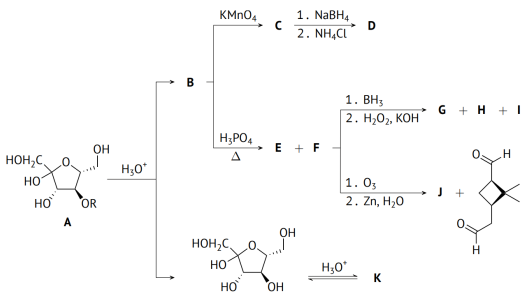
Sabemos que 1 atm equivale a 760mmHg, com isso conseguimos calcular o número de mols de acetona.

$\Delta n = \frac{\frac{360}{760} \cdot 10^5 \cdot 0,625}{8,31 \cdot 311} - \frac{\frac{180}{760} \cdot 10^5 \cdot 1}{8,31 \cdot 293} = 1,73$ mols

Assim a variação total da entalpia de vaporização é $1,73 \cdot 29,3kJ = \boxed{50,7kJ}$

12ª QUESTÃO

Considere um produto natural hipotético **A**, o qual tem a configuração de um dos seus carbonos indefinida. Este composto é convertido em d-frutofuranose e um composto simétrico **B** (ROH) pelo tratamento com solução aquosa ácida. Em seguida, os produtos da hidrólise de **A** passam por uma sequência de reações, ilustradas no esquema abaixo.



A reação de **F** com ozônio seguida da adição de zinco metálico forma apenas o composto **J**, enquanto a mesma reação para o composto **E** forma apenas o outro produto da reação. Sabe-se que o composto **G** é diastereoisômero do composto **I**, o composto **D** é diastereoisômero do composto **H** e o composto **E** é enantiômero do composto **F**.

a) **Determine** a estrutura do composto **C**.

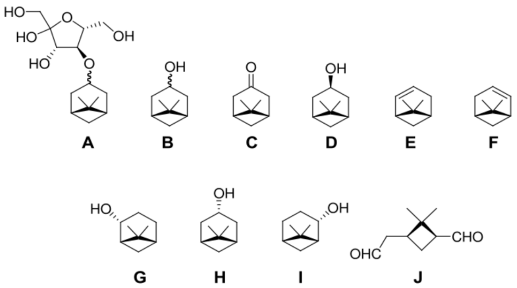
b) **Determine** a estrutura dos compostos **D** e **H**.

c) **Determine** a estrutura dos compostos **E** e **F**.

d) **Determine** a estrutura dos compostos **G** e **I**. (Não é necessário determinar qual estrutura corresponde ao composto **G** e qual estrutura corresponde ao composto **I**, apenas apresentar as duas estruturas possíveis)

e) **Determine** a estrutura do composto **J**.

Gabarito



13ª QUESTÃO

Determine a geometria molecular, a polaridade e a hibridização das espécies abaixa seguir.

a) I_3^-

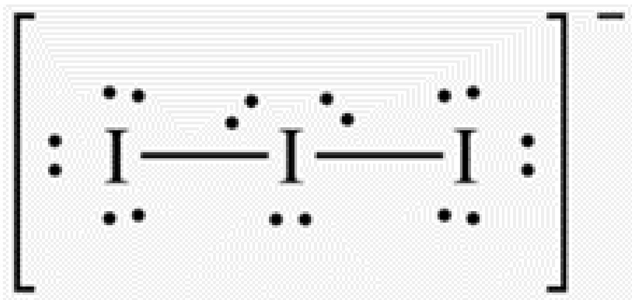
b) $SOCl_2$

c) ClF_5

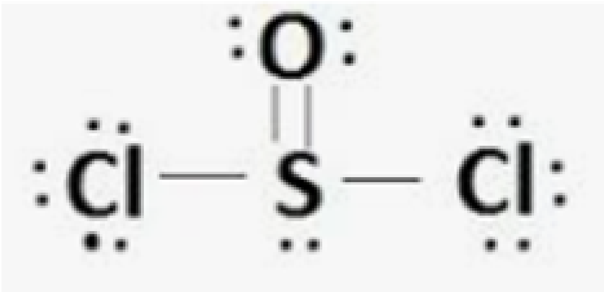
d) PF_6^-

e) KrF_2

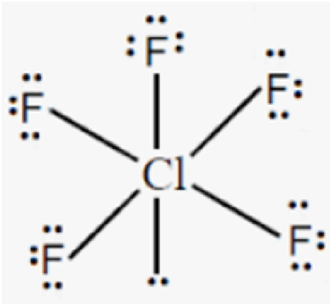
Gabarito
Analisando a estrutura dos compostos citados, temos as seguintes classificações:



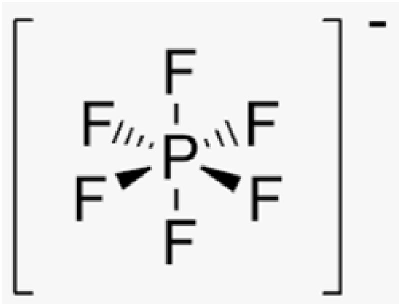
Linear, apolar e hibridização sp^3d



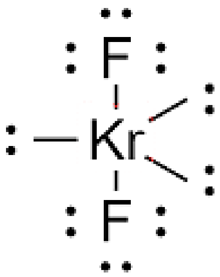
Piramidal, polar e hibridização sp^3



Pirâmide de base quadrangular, polar e hibridização sp^3d^2



Octaédrica, apolar e hibridização sp^3d^2



Linear, apolar e hibridização sp^3d

Gabarito

14ª QUESTÃO

Considere os seguintes processos:

1. Entalpia de sublimação do estrôncio, $\Delta H_{\text{sub}}(\mathrm{Sr}) = 164\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$

2. Primeira ionização do estrôncio, $EI_1(\mathrm{Sr}) = 5{,}7\,\mathrm{eV}$

3. Segunda ionização do estrôncio, $EI_2(\mathrm{Sr}) = 11{,}0\,\mathrm{eV}$

4. Afinidade eletrônica do cloro, $AE(\mathrm{Cl}) = 3{,}7\,\mathrm{eV}$

5. Entalpia de ligação do $\mathrm{Cl_2}$, $\Delta H_L(\mathrm{Cl_2}) = 243\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$

6. Energia de rede do cloreto de estrôncio, $\Delta H_R(\mathrm{SrCl_2}) = 2150\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$

a) **Represente**, os processos na forma de reações químicas indicando os estados físicos das espécies e a variação de entalpia.

b) **Determine** a entalpia de formação do cloreto de estrôncio.

Gabarito

a) primeiro processo (I):

$$Sr_{(s)} \longrightarrow Sr_{(g)} \qquad \Delta H = 164KJ/mol$$

a) segundo processo (II):

$$Sr_{(g)} \longrightarrow Sr^{+}_{(g)} + e \qquad \Delta H = 5,7.1,6.10^{-19}.6.10^{23}.10^{-3}KJ/mol$$

a) terceiro processo (III):

\$\$ Sr\^+*{(g)}\longrightarrow Sr\^{2+}*{(g)} + e \hspace{1cm}\Delta H= 11.1,6.10\^{-19}.6.10\^{23}.10\^{-3} KJ/mol \$\$

a) quarto processo (IV):

$$Cl_{(g)} + e \longrightarrow Cl^{-}_{(g)} \qquad \Delta H = -3,7.1,6.10^{-19}.6.10^{23}.10^{-3}KJ/mol$$

a) quinto processo (V):

$$Cl_{2(g)} \longrightarrow 2Cl_{(g)} \qquad \Delta H = 243KJ/mol$$

a) sexto processo (VI):

\$\$ Sr\^{2+}*{(g)} + 2Cl\^-*{(g)} \longrightarrow SrCl_{2(s)} \hspace{1cm} \Delta H = -2150 KJ/mol \$\$

a) sétimo processo (VII):

$$Sr_{(s)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow SrCl_{2(s)} \qquad \Delta H_f$$

Finalmente, temos:
\$\$\ \Delta H_f =(VII)= (I)+(II)+(III)+2.(IV)+(V)+(VI) \$\$

$$\Delta H_f = -250,2KJ/mol$$

Gabarito

15ª QUESTÃO

a) **Ordene** as moléculas $\mathrm{H_2O}$ e $\mathrm{H_2S}$ em função do seu ângulo de ligação.

b) **Ordene** as moléculas $\mathrm{SF_4}$, $\mathrm{ClF_3}$ e $\mathrm{XeF_3}^+$ em função do ângulo de de ligação $\mathrm{F}-$**X**$-\mathrm{F}$ (**X** $= \mathrm{S, Cl, Xe}$) considerando os átomos de flúor mais afastados um do outro.

c) **Ordene** os isômeros de fórmula molecular $\mathrm{XeO_2F_2}$ em função de sua energia.

Gabarito

a)O valor do ângulo da água é de aproximadamente $104,5°$ devido a hibridização dos orbitais da água, que hibridiza para sp^3 e além disso sofre um efeito de repulsão dos pares livres do oxigênio, sendo então o ângulo um pouco menor do que para o tetraedro, que é de aproximadamente $109°$. Já para o H_2S, não ocorre a hibridização,ou seja a ligação $H-S$ ocorre com apenas o orbital p no enxofre assim seria esperado um ângulo proximo do valor do ângulo entre os orbitais que seria de aproximadamente $90°$

b)Primeiro vamos comparar SF_4 e ClF_3 pois os átomos centrais possuem raios parecidos:

Temos dois efeitos a considerar, a repulsão dos pares de elétron e a repulsão entre os flúors No caso do SF_4 temos a repulsão do par não ligante, fazendo com que o ângulo entre os F\'s seja menor que $180°$, o efeito de repulsão entre os flúors não afeta o ângulo de forma significativa pois os flúors do plano equatorial não se encontram no caminho da ligação entre os flúors mais afastados.

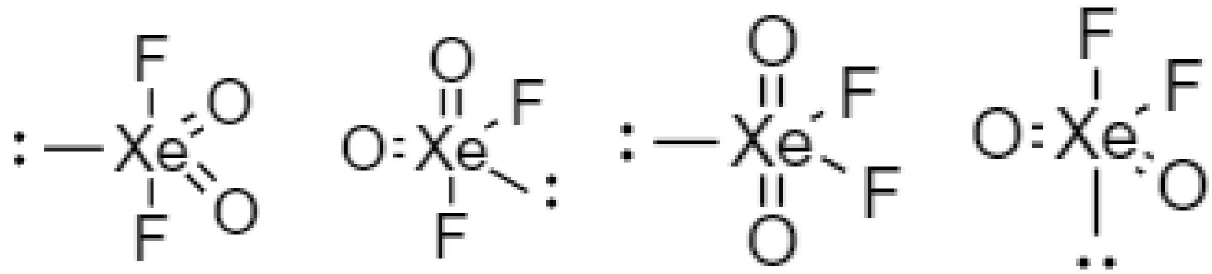
No caso do ClF_3 temos a repulsão de dois pares não ligantes porém o efeito é retardado pelo repulsão entre os átomos de flúor e o flúor do plano equatorial, impedindo que o ângulo diminua muito.

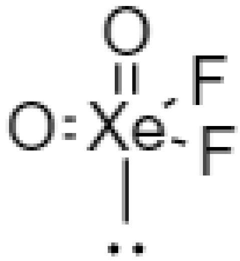
Portanto o ângulo será menor no caso do SF_4 pois os flúors não compensam a repulsão do par eletrônico

Por fim, veja que o XeF_3^+ possui átomo central com raio significativamente maior que os outros, dessa forma a repulsão entre os pares ligantes diminui, prevalecendo a repulsão feita pelos pares não ligantes, como o Xe possui dois pares não ligantes e nenhuma compensação vinda dos ligantes, ele possuirá o menor dos ângulos.

Sendo θ o ângulo entre os flúors mais afastados: \$\$\boxed{\theta *{Xe}\<\theta _S\<\theta*{Cl}}\$\$

c) A hibridização em torno do átomo de Xe é do tipo sp^3d logo as possíveis estruturas de geometria molecular são:

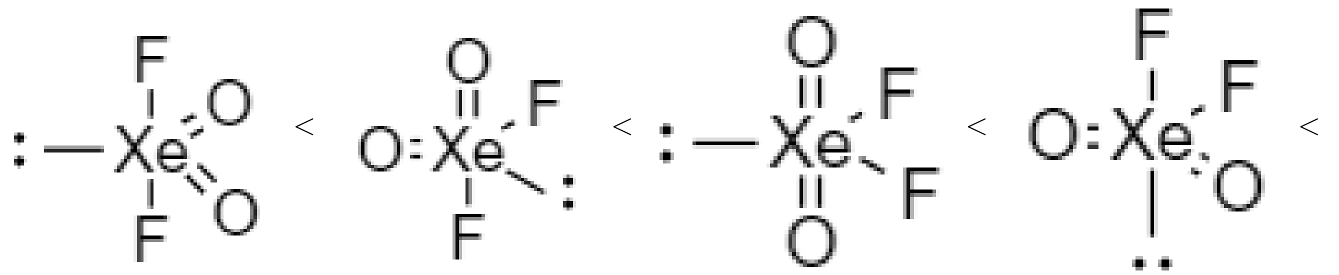




Para analisar qual deles tem menos energia e portanto é mais estável, deve-se analisar as nuvens ligantes e não ligantes, lembrando que:

$$N_{(nl)} - N_{(nl)} > N_{(nl)} - N_{(l)} > N_{(l)} - N_{(l)}$$

Além disso, sabe-se pela lei de Bent que as posições a serem ocupadas primeiro são as axiais. Sendo preenchidas preferencialmente pelos átomos mais eletronegativos. portanto a ordem correta é:



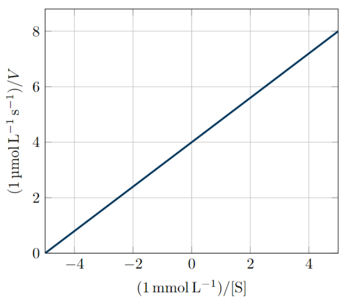
16ª QUESTÃO

Uma enzima artificial foi desenvolvida para promover a catálise de uma etapa da síntese de um fármaco experimental. Esta enzima segue a cinética de Michaelis-Menten, que ocorre conforme apresentado abaixo:

$$\mathrm{E} + \mathrm{S} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{ES}$$

$$\mathrm{ES} \xrightarrow{k_3} \mathrm{P}$$

Em um experimento a velocidade foi calculada em função da concentração inicial de substrato e os resultados foram dispostos em um gráfico de Lineweaver-Burk:



a) **Prove** que a velocidade para essa reação é dada por:

$$V = \frac{V_{\text{max}}[\mathrm{S}]}{K_M + [\mathrm{S}]}$$

onde V_{max} é a velocidade máxima e K_M é uma constante.

b) **Determine** os valores da velocidade máxima e de K_M para esse experimento.

Gabarito

Sem pensar muito, vamos primeiro utilizar a hipótese do estado estacionário para o intermediário [ES]

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 = k_1[E][S] - k_2[ES] - k_3[ES]$$

$$k_1[E][S] = (k_2 + k_3)[ES]$$

Essa é a relação que nós temos, resta agora ajustar para chegar na expressão pedida, lembrando que a velocidade da reação vai ser $V = k_3[ES]$

Conforme a reação vai acontecendo, perceba que a enzima vai sendo reposta no final da reação, então ou ela está na forma de E ou de ES, portanto, podemos relacionar essas concentrações com a total:

$$[E_t] = [E] + [ES]$$

$$[E] = [E_t] - [ES]$$

Substituindo na equação do estado estacionário:

$$k_1([E_t] - [ES])[S] = (k_2 + k_3)[ES]$$

$$k_1[E_t][S] - k_1[ES][S] = (k_2 + k_3)[ES]$$

\$$[ES](k_1$$ Isolando [ES]:

$$ES$$

=
frack$_1 E_t$

$$S$$

(k$_1 S$+k$_2 + k_3$)Substituindo na expressão da velocidade:

$$V = frack_3k_1E_t$$

$$S$$

(k$_1 S$+k$_2 + k_3$)Buscando deixar parecida com a expressão a ser provada, dividimos por k_1

$$V = frack_3E_t$$

$$S$$

(

$$S$$

+
frack$_2 + k_3k_1$)A constante aparece naturalmente

$$K_M = frack_2 + k_3k_1$$

$$V = frack_3E_t$$

$$S$$

K$_M + S$

Refletindo um pouco sobre a velocidade máxima, perceba que a única coisa que está variando na equação é a concentração de [S], dessa forma, quando a concentração de [S] for muito alta, a velocidade tende a:

$$V\_textmax = k_3 E_t$$

Essa será portanto a velocidade máxima teórica, substituindo na equação: $$\boxed{V=\frac{V_{\text{max}}[S]}{K_M+[S

No gráfico dado, temos uma reta que relaciona o inverso da velocidade com o inverso da concentração de [S], vamos então escrever a equação da reta:

$$\frac{1}{V} = \frac{K_M + [S]}{V_{\text{max}}[S]}$$

$$\frac{1}{V} = \frac{K_M}{V_{\text{max}}[S]} + \frac{1}{V_{\text{max}}}$$

Quando o inverso da concentração é 0, o inverso da velocidade vale 4:

$$4 = 0 + \frac{1}{V_{\text{max}}}$$

$$\boxed{V_{\text{max}} = \frac{1}{4} = 0,25\mu\text{mol}L^{-1}s^{-1}}$$

Quando o inverso da concentração é 5, o inverso da velocidade vale 8:

$$8 = \frac{K_M}{V_{\text{max}}} \cdot 5 + 4$$

$$4 = K_M \cdot 5 \cdot 4$$

$$\boxed{K_M = \frac{1}{5} = 0,2 \text{ mmol}L^{-1}}$$

17ª QUESTÃO

Um mol de aspirina, composto formado por carbono, hidrogênio e oxigênio, é sintetizado a partir da reação entre um mol de ácido salicílico e um mol de anidrido acético, formando aspirina e ácido acético como subproduto. A massa adicionada de anidrido acético é maior que a metade da massa adicionada de aspirina. Um comprimido de $1\,\mathrm{g}$ de aspirina foi queimada com excesso de ar. A corrente gasosa resultante da combustão é passada por um leito de $\mathrm{Mg(ClO_4)_2}$, perdendo $0{,}4\,\mathrm{g}$ de massa, e em seguida por um leito de NaOH, perdendo $2{,}2\,\mathrm{g}$ de massa.

a) **Apresente** a reação balanceada da queima da aspirina com ar.

b) **Determine** o volume de ar necessário para a queima de $1\,\mathrm{g}$ de aspirina em CNTP.

c) **Apresente** a reação de síntese da aspirina a partir do ácido salicílico.

Gabarito

Sabemos que os produtos da combustão serão CO_2 e H_2O Como $NaOH$ é uma base, ela irá capturar o CO_2 pois o mesmo é um anidrido(Óxido ácido), dessa forma, sabemos que os 2,2 gramas perdidos são de CO2. Cálculo do número de mols de CO_2:

$$n_{CO_2} = \frac{m_{CO_2}}{MM_{CO_2}} = \frac{2,2}{44}$$

$$n_{CO_2} = 0,05 \text{ mols}$$

Como no CO_2 temos apenas um átomo de carbono:

$$n_C = 0,05 \text{ mols}$$

Como $Mg(ClO_4)_2$ é agente dessecante, ele irá absorver a água, então os 0,4 gramas perdidos são de água(mesmo não sabendo o que o $Mg(ClO_4)_2$ faz, é justo deduzir, já que a combustão não possui muitos produtos).

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{MM_{H_2O}} = \frac{0,4}{18}$$

$$n_{H_2O} = 0,022 \text{ mols}$$

Como na água temos 2 átomos de Hidrogênio:

$$n_H = 0,044 \text{ mols}$$

Para achar o número de mols de O, na aspirina, basta conservar a massa:

$$m_{\text{total}} = m_O + m_H + m_C$$

$$1 = 0,05 \cdot 12 + 0,044 \cdot 1 + m_O$$

$$m_O = 0,356 \text{ g}$$

$$n_O = 0,02225 \text{ mols}$$

Dado o número de mols, basta achar a relação de proporcionalidade entre os átomos:

$$C : H : O$$

$$0,05 : 0,044 : 0,02225$$

Divindo por 0,02225:

$$2,25 : 2 : 1$$

Multiplicando por 4 para sumir com as casas decimais:

$$9 : 8 : 4$$

Portanto a Fórmula da aspirina será:

$$C_9H_8O_4$$

A fórmula da aspirina é justamente a fórmula mínima, pois qualquer fórmula múltipla por exemplo $C_{18}H_{16}O_8$ teria uma quantidade de hidrogênios muito inferior ao esperado. Sabendo a fórmula da aspirina, podemos escrever sua reação de combustão:

$$\boxed{C_9H_8O_4 + 9O_2 + 36N_2 \rightarrow 9CO_2 + 4H_2O + 36N_2}$$

Para queimar 1 mol de aspirina, usamos 45 mols de ar Por estequiometria:

$$\frac{1}{45} = \frac{\frac{m_{\text{asp}}}{MM_{\text{asp}}}}{\frac{V_{\text{ar}}}{V_{\text{molar}}}} = \frac{\frac{1}{180}}{\frac{V_{\text{ar}}}{22{,}4}}$$

$$\boxed{V_{\text{ar}} = 5,6\ \text{L}}$$

Para a reação de síntese, vamos ver quem participa da reação: Anidrido acético: $C_4H_6O_3$ Ácido acético: $C_2H_4O_2$ Aspirina: $C_9H_8O_4$

$$\text{ác sali.} + C_4H_6O_3 \rightarrow C_2H_4O_2 + C_9H_8O_4$$

Fazendo o balanço de carbono oxigênio e hidrogênio chegamos na reação:

$$\boxed{C_7H_6O_3 + C_4H_6O_3 \rightarrow C_2H_4O_2 + C_9H_8O_4}$$

18ª QUESTÃO

A reação entre propanona e bromo em meio ácido foi estudada pela medição da absorbância em $400\,\text{nm}$ devido ao Br_2. A concentração inicial de propanona e ácido foi de $0{,}5\,\text{mol}\,\text{L}^{-1}$, sendo que ambos os reagentes estando em grande excesso em relação ao bromo.

Os dados a seguir são referentes à absorbância em $400\,\text{nm}$ e $25\,°\text{C}$.

() t/s	0	60	120	180	240	300	360	420
() Absorbância	0,995	0,964	0,903	0,830	0,772	0,739	0,679	0,605
()								

A reação foi conduzida em uma célula com caminho óptico de $1\,\text{cm}$. O coeficiente de extinção do bromo em $400\,\text{nm}$ é $168\,\text{L}\,\text{mol}^{-1}\,\text{cm}^{-1}$. A reação é de primeira ordem em reação à propanona e a concentração de ácido.

a) **Determine** a ordem da reação em relação ao bromo.

b) **Determine** a ordem global da reação.

c) **Determine** a constante cinética da reação.

Gabarito

A Absorbância pode ser escrita em função do coeficiente de extinção, caminho óptico e da concentração da espécie em questão da seguinte forma:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l$$

$$A = 168 \cdot [Br_2] \cdot 1$$

Veja que: - $t = 60s \rightarrow 120s \quad \Delta A = 0,061$ - $t = 180s \rightarrow 240s \quad \Delta A = 0,058$ - $t = 300s \rightarrow 360s \quad \Delta A = 0,060$

Vale ressaltar que no início e no final da reação a lei de velocidade não é adequada porque a reação não está no regime de estado estacionário.

Assim, concluímos que a reação é de ordem zero em relação ao bromo.

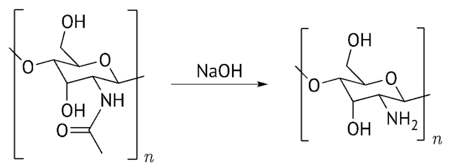
Como a reação é de ordem um em relação à propanona e ao ácido, a ordem da global é 2.

$$\frac{\Delta[Br_2]}{\Delta t} = k \cdot [propanona][ácido]$$

$$k = \frac{0,06}{168 \cdot 60 \cdot 0,5 \cdot 0,5} = \boxed{2,38 \cdot 10^{-5} L \cdot s^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

19ª QUESTÃO

A quitosana tem sido utilizada em cicatrização de ferimentos, remoção de proteínas alergênicas de alimentos, liberação controlada de fármacos, e como suplemento alimentar com efeito hipocolesterômico. Um experimento de laboratório envolveu a síntese da quitosana através tratamento da quitina com excesso de hidróxido de sódio, conforme a reação esquematizada abaixo.



O produto da reação foi isolado e uma amostra de $10{,}2\,\mathrm{g}$ foi adicionada em $100\,\mathrm{cm}^3$ de água destilada. Observou-se que o ponto de congelamento desta solução era $-0{,}000\,38\,\mathrm{°C}$. A solução foi aquecida, mantendo o sistema sob agitação e em refluxo, por um longo tempo, garantindo a quebra completa das unidades poliméricas formando os monômeros. O ponto de congelamento da solução resultante é $-1{,}14\,\mathrm{°C}$.

a) **Determine** o número médio de unidades monoméricas na estrutura da quitosana.

b) **Determine** a eficiência da síntese da quitosana utilizando hidróxido de sódio.

Dados

- Constante crioscópica da água $Kc = 1{,}9\,\mathrm{kg\,K\,mol^{-1}}$
- Densidade da água $\rho = 1\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$

Gabarito

Gabarito

a) Utilizando o conhecimento sobre crioscopia, é possível encontar o número de partículas presente em solução em ambos os casos, logo:

primeiro caso:

$$0,00038 = \frac{1,9.(n_{(quitina)} + n_{(quitosana)})}{0,1}$$

$$n_{(quitina)} + n_{(quitosana)} = 20.10^{-6}$$

Segundo caso:

$$1,14 = \frac{1,9.n.(n_{(quitina)} + n_{(quitosana)})}{0,1}$$

$$.(n_{(quitina)} + n_{(quitosana)}) = 6.10^{-2}$$

Dessa forma, o número médio de unidades monoméricas é:

$$n = \frac{6.10^{-2}}{20.10^{-6}} = 3000$$

b) sobre a informação referente à massa da amostra, temos que:

$$10,2 = n_{(quitina)}.M_{(quitina)} + n_{(quitosana)}.M_{(quitosana)}$$

utilizando a segunda equação do item e resolvendo o sistema, temos:

$$n_{(quitina)} = \frac{3}{700000}$$

$$n_{(quitosana)} = \frac{11}{700000}$$

Logo a eficiência será:

$$e = \frac{\frac{11}{700000}}{\frac{14}{700000}} = 0,79$$

20ª QUESTÃO

Apresente o produto majoritário quando 1-metilciclopentadieno é tratado com os reagente a seguir.

a) Água de bromo.

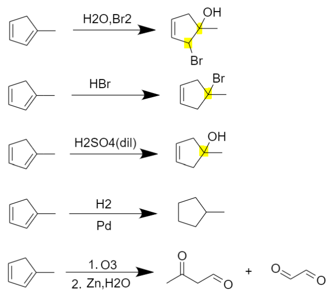
b) Ácido bromídrico.

c) Ácido sulfúrico diluído.

d) Hidrogênio e paládio.

e) Ozônio seguido de zinco metálico.

Gabarito



Os carbonos em amarelo são quirais.