



## Equilíbrios Aquosos e Acidificação Oceânica

12% do total									
Questão	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	Total
Pontuação	18	12	12	NULA	34	NULA	24	NULA	100
Nota									

## 1.1 (18 pt)

$$K_{\text{hyd}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]}$$

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

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \Rightarrow K_{a2} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{K_{a1} \cdot K_{\text{hyd}} \cdot [\text{CO}_2]} \Rightarrow K_{a1} \cdot K_{\text{hyd}} \cdot K_{a2} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_2]}$$

Total de 6 pontos para cada expressão correta. Cada erro desconta 2 pontos. O desenvolvimento acima não é necessário e a resposta pode ser qualquer uma das expressões mostradas.

## 1.2 (12 pt)

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

Total de 12 pontos para a expressão correta. Cada erro desconta 3 pontos. A ausência do fator "2" (multiplicando a concentração de carbonato) desconta 6 pontos.

## 1.3 (12 pt)

$$C_{\text{CO}_2} = [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

Total de 12 pontos para a expressão correta. Cada erro desconta X pontos.

## 1.4 (NULA 0 pt)

$$\text{Balanço de massas: } C_{\text{CO}_2} = [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-]$$

Expressões de equilíbrio:

$$[\text{CO}_2] = K_{\text{gas}} \cdot x_{\text{CO}_2} \quad (\text{Lei de Henry})$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = K_{\text{hyd}} \cdot [\text{CO}_2] = K_{\text{hyd}} \cdot K_{\text{gas}} \cdot x_{\text{CO}_2} \quad (\text{Hidratação})$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_{a1} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{a1} \cdot K_{\text{hyd}} \cdot K_{\text{gas}} \cdot x_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]} \quad (\text{Dissociação})$$

Substituindo no balanço de massa:

$$C_{\text{CO}_2} = K_{\text{gas}} \cdot x_{\text{CO}_2} + K_{\text{hyd}} \cdot K_{\text{gas}} \cdot x_{\text{CO}_2} + \frac{K_{a1} \cdot K_{\text{hyd}} \cdot K_{\text{gas}} \cdot x_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]}$$

$$\text{Isolando } [\text{H}^+]: \quad [\text{H}^+] = \frac{K_{a1} \cdot K_{\text{hyd}} \cdot K_{\text{gas}} \cdot x_{\text{CO}_2}}{C_{\text{CO}_2} - K_{\text{gas}} \cdot x_{\text{CO}_2} (1 + K_{\text{hyd}})}$$

Observe que não podemos resolver a  $[\text{H}^+]$ , pois não conhecemos o valor de  $C_{\text{CO}_2}$ . A questão deveria ser resolvida pelo balanço de cargas.

$$\text{Balanço de cargas: } [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-]$$

Substituindo as expressões de equilíbrio a equação resultante será:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{a1} \cdot K_{\text{hyd}} \cdot K_{\text{gas}} \cdot x_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$\text{Multiplicando por } [\text{H}^+]: \quad [\text{H}^+]^2 = K_{a1} \cdot K_{\text{hyd}} \cdot K_{\text{gas}} \cdot x_{\text{CO}_2} + K_w$$

$$\text{Isolando } [\text{H}^+]: \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{\text{hyd}} \cdot K_{\text{gas}} \cdot x_{\text{CO}_2} + K_w}$$

Substituindo valores numéricos:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{(2,24 \times 10^{-4}) \cdot (0,00200) \cdot (0,0347) \cdot (4,10 \times 10^{-4}) + 1,00 \times 10^{-14}} \\ \approx 2,52 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(2,52 \times 10^{-6}) \approx \boxed{5,60}$$

pH = 5,60

O ITEM SERÁ ANULADO E A SUA PONTUAÇÃO REDISTRIBUÍDA.



## 1.5 (34 pt)

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = K_{\text{hyd}} \cdot [\text{CO}_2]$$

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

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{\text{hyd}} \cdot [\text{CO}_2]}{[\text{H}^+]^2}$$

$$C_{\text{CO}_2} = [\text{CO}_2] \cdot K_{\text{hyd}} \left( \frac{1}{K_{\text{hyd}}} + 1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{[\text{H}^+]^2} \right)$$

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{\text{hyd}}}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{hyd}} \cdot [\text{H}^+]^2 + K_{a1} \cdot K_{\text{hyd}} \cdot [\text{H}^+] + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{\text{hyd}}}$$

A pontuação total de 34 pontos será atribuída para a expressão correta (+20 pontos) e desenvolvimento correto (+14 pontos), ou seja, uso correto da expressão inicial de alfa, uso correto das constantes de equilíbrio, substituição apropriada nas equações. Desconta-se 5 pontos para cada erro, contanto que o desenvolvimento prévio (dentro deste mesmo item) esteja correto. Se a aluna ou aluno desenvolver a expressão sem considerar o  $\text{CO}_2$  dissolvido, obtendo a expressão apenas para o ácido carbônico, o bicarbonato e o carbonato, descontam-se 15 pontos.

## 1.6 (NULA 0 pt)

Uma vez que este item depende do valor de pH que seria calculado no item 1.4 ou algum valor de pH calculado com base em estimativas do aluno, não será possível considerar este item e ele deve ser ANULADO e a sua pontuação redistribuída.



## 1.7 (24 pt)

$$\text{Balanço de cargas: } [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-]$$

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

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+]^2 = K_{a1} \cdot K_{\text{hyd}} \cdot K_{\text{gas}} \cdot x_{\text{CO}_2} + K_w$$

$$x_{\text{CO}_2} = 820 \times 10^{-6}$$

$$[\text{H}^+]^2 = (2,24 \times 10^{-4}) \cdot (0,00200) \cdot (0,0347) \cdot (820 \times 10^{-6}) + 1,00 \times 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] \approx 3,56 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(3,56 \times 10^{-6}) \approx \boxed{5,45}$$

pH = 5,45

ESTE ITEM NÃO SERÁ ANULADO. A aluna ou aluno poderiam resolver o item através do balanço de cargas, uma vez que não há a solicitação explícita pelo balanço de massas, como no item 1.4. A pontuação máxima de 24 pontos será dada ao pH correto com o desenvolvimento claro, julgando-se eventuais aproximações numéricas.

## 1.8 (NULA 0 pt)

Massa molar do  $\text{CaCO}_3$ :  $M_{\text{CaCO}_3} = 100 \text{ g/mol}$

Concentração em mol/L:  $[\text{CaCO}_3] = \frac{400 \text{ mg}}{1 \text{ L}} \times \frac{1}{100 \text{ g/mol}} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

Equilíbrio:  $\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$

$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 5 \times 10^{-9}$

No ponto de dissolução:  $[\text{Ca}^{2+}] = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{5 \times 10^{-9}}{4,0 \times 10^{-3}} = 1,25 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

Relação com o pH:  $[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{K_{a2}}$

Substituindo:  $[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{H}^+](1,25 \times 10^{-6})}{(4,68 \times 10^{-11})}$

Balço de cargas sem desprezar o carbonato:  $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{H}^+](1,25 \times 10^{-6})}{(4,68 \times 10^{-11})} + 2 \times (1,25 \times 10^{-6}) + \frac{(1,00 \times 10^{-14})}{[\text{H}^+]}$$

ESTE ITEM SERÁ ANULADO. A última equação mostrada acima tem raízes complexas, que não tem sentido químico. Isto ocorre pois a concentração indicada de carbonato de cálcio não faz sentido em relação ao seu  $K_{ps}$ . Logo a concentração de carbonato se torna irreal. O fato é que o enunciado deveria citar que 400 mg/L seria a concentração apenas do cálcio o que levaria a uma solução matemática apropriada através da expressão do  $K_{ps}$  e do balanço de cargas com os demais equilíbrios.

## Equilíbrios de Cromo Hexavalente

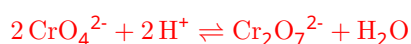
15% do total								
Questão	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	Total
Pontuação	6	6	8	10	10	30	30	100
Nota								

2.1 (6 pt)



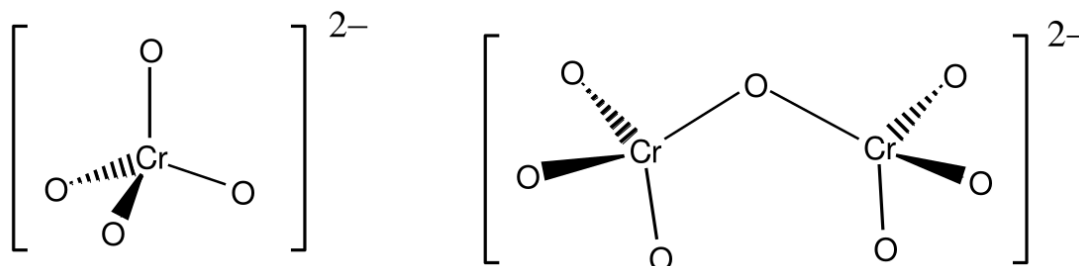
Total de 6 pontos para a reação completa. Cada erro desconta 2 pontos, contanto que a reação mostrada seja a segunda etapa de ionização solicitada. Qualquer outra reação (por exemplo, a primeira ionização), a questão é zerada.

2.2 (6 pt)



Total de 6 pontos para a reação completa. Cada erro desconta 2 pontos, contanto que a reação mostrada seja o equilíbrio solicitado. Qualquer outra reação a questão é zerada. Se expressar a reação no sentido contrário, ganha apenas 2 pontos.

2.3 (8 pt)



Total de 4 pontos para cada estrutura correta. Cada erro desconta 1 ponto na estrutura. Serão consideradas corretas duplas ligações ou simples ligações entre o crômio e o oxigênio que não esteja em ponte.

**2.4 (10 pt)**

$$\text{Massa molar do Cr(VI)} = 52 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mols de Cr(VI)} = \frac{0,52 \text{ g}}{52 \text{ g/mol}} = 0,010 \text{ mol}$$

$$\text{Concentração} = \frac{0,010 \text{ mol}}{0,100 \text{ L}} = \boxed{0,100 \text{ mol/L}}$$

Concentração total de Cr(VI):  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ .

Total de 10 pontos para demonstração clara dos cálculos. Falta de unidades desconta 4 pontos. Serão avaliadas aproximações numéricas.

**2.5 (10 pt)**

$$[\text{Cr(VI)}]_{\text{total}} = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{CrO}_4^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$$

Total de 10 pontos para expressão correta, seja ela mostrando o valor  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  ou algum símbolo para a concentração analítica. Falta do número "2" à frente da concentração do dicromato, desconta 3 pontos. Ausência de algumas das concentrações, desconta 4 pontos

**2.6 (30 pt)**

$$0,100 \text{ mol.L}^{-1} = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{CrO}_4^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$$

Desprezando a concentração de cromato:

$$0,100 \text{ mol.L}^{-1} = [\text{HCrO}_4^-] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$$

Substituindo pelas expressões das constantes de equilíbrio:

$$0,100 \text{ mol.L}^{-1} = \frac{[\text{H}^+][\text{CrO}_4^{2-}]}{K_{a2}} + 2K_D[\text{H}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]^2$$

Substituindo os valores das constantes de equilíbrio e da  $[\text{H}^+]$ :

$$0,100 \text{ mol.L}^{-1} = \frac{10^{-3}[\text{CrO}_4^{2-}]}{3,34 \times 10^{-7}} + 2(3,13 \times 10^{14}) \times (10^{-3})^2[\text{CrO}_4^{2-}]^2$$

Resolvendo para a concentração de cromato:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 1,05 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Usando este valor, obtemos as concentrações de hidrogenocromato e de dicromato:

$$[\text{HCrO}_4^-] = 3,14 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 3,45 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Aproximações realizadas:

A concentração do cromato é muito menor do que as concentrações de dicromato e hidrogenocromato.

Concentração de hidrogenocromato:  $3,14 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

Concentração de cromato:  $1,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

Concentração de dicromato:  $3,45 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

Total de 30 pontos para os três valores corretos de concentração, avaliando-se apropriadamente as aproximações numéricas e considerando a informação correta de aproximação no balanço de massas. Ausência de alguma das concentrações, desconta-se 10 pontos.

## 2.7 (30 pt)

$$0,100 \text{ mol.L}^{-1} = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{CrO}_4^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$$

Desprezando a concentração de cromato:

$$0,100 \text{ mol.L}^{-1} = [\text{HCrO}_4^-] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$$

Substituindo as concentrações por "x", uma vez que elas são iguais:

$$0,100 \text{ mol.L}^{-1} = x + 2x$$

Resolvendo, temos:

$$x = [\text{HCrO}_4^-] = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Através dos dados da questão, calculamos a  $[\text{Pb}^{+2}]$  (a massa molar do Pb é  $207,2 \text{ g mol}^{-1}$ ):

$$[\text{Pb}^{+2}] = \frac{5,30 \text{ g}}{1 \times 10^9 \text{ mL}} \times \frac{100,00 \text{ mL}}{0,100 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol}}{207,2 \text{ g}} = 2,56 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

Uma vez que a solução é saturada em cromato de chumbo(II), utilizamos o equilíbrio de precipitação para calcular a  $[\text{CrO}_4^{2-}]$ :

$$[\text{Pb}^{+2}] \times [\text{CrO}_4^{2-}] = 2,82 \times 10^{-13}$$

$$(2,56 \times 10^{-8}) \times [\text{CrO}_4^{2-}] = 2,82 \times 10^{-13}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 1,10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

O cálculo do pH pode ser feito utilizando tanto a expressão para o  $K_{a2}$  quanto para o  $K_D$ .

Utilizando  $K_{a2}$ , temos:

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{HCrO}_4^-]} \Rightarrow [\text{H}^+] = \frac{K_{a2}[\text{HCrO}_4^-]}{[\text{CrO}_4^{2-}]} \Rightarrow [\text{H}^+] = \frac{3,34 \times 10^{-7} \times 3,33 \times 10^{-2}}{1,10 \times 10^{-5}}$$

$$[\text{H}^+] = 1,01 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = -\log(1,01 \times 10^{-3}) \Rightarrow \text{pH} = 3,00$$

pH: 3,00

Total de 30 para o desenvolvimento completo.

+4 pontos para o balanço de massas correto.

+10 pontos para as concentrações de dicromato e hidrogenocromato.

+5 pontos para a concentração de chumbo.

+5 pontos para a concentração de cromato.

As aproximações numéricas serão avaliadas.



## Análise de Cátions Metálicos

15% do total					
Questão	3.1	3.2	3.3	3.4	Total
Pontuação	30	30	25	15	100
Nota					

### 3.1 (30 pt)

Cátion Presente	Etapa de Separação
$\text{Ag}^+$	Etapas 1 e 2
$\text{Fe}^{3+}$	Etapas 3, 8, e 9
$\text{Al}^{3+}$	Etapas 3, 4, 6 e 7
$\text{Cr}^{3+}$	Etapas 3, 4, 5 e 6
$\text{Cu}^{2+}$	Etapas 3, 8 e 9
$\text{Zn}^{2+}$	Etapas 3, 4, 6 e 7
$\text{Ca}^{2+}$	Etapas 3 e 10

Cátions Ausentes
$\text{Mn}^{2+}$
$\text{Co}^{2+}$
$\text{Ni}^{2+}$

3 pontos para cada identificação correta de cátions ausentes e presentes. No caso de cátions presentes, 1 ponto para o cátion e 2 pontos para a etapa de separação correta. Para a resposta das etapas, basta uma etapa "correta" dentre as possíveis.



## 3.2 (30 pt)

	Composição
Precipitado A	AgCl
Solução B	Fe <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup>
Solução C	Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl ou Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>
Precipitado D	Fe(OH) <sub>3</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> , Cr(OH) <sub>3</sub> , Zn(OH) <sub>2</sub> , Cu(OH) <sub>2</sub>
Solução E	Ca <sup>2+</sup>
Solução F	AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ou Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> , CrO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ou Cr(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ZnO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> ou Zn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Precipitado G	Fe(OH) <sub>3</sub> , Cu(OH) <sub>2</sub>
Solução H	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ou Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ZnO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> ou Zn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Precipitado I	Al(OH) <sub>3</sub> , Zn(OH) <sub>2</sub>
Solução J	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>
Solução K	Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>
Precipitado L	Al(OH) <sub>3</sub>
Solução M	Fe <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup>
Precipitado N	Fe(OH) <sub>3</sub>
Solução O	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>
Precipitado P	CaCO <sub>3</sub>

Para as espécies iônicas, não serão avaliados os contra-íons. 2 pontos para cada identificação correta da composição, com exceção do precipitado A e da solução C, onde ambos valem 1 ponto. Ausência de um componente da composição onde há mais de uma espécie, desconta-se 1 ponto até o limite de 2 (por óbvio).



## 3.3 (25 pt)

Etapa	Equação Química
1	$\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{AgCl}_{(\text{s})} \downarrow$
2	$\text{AgCl}_{(\text{s})} + 2 \text{NH}_{3(\text{aq})} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
3	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 3 \text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 3 \text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} + 3 \text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$ $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$ $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow$
4	$\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4]^-_{(\text{aq})}$ ou $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{AlO}_2^-_{(\text{aq})} + 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})} + 2 \text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}_{(\text{aq})}$ ou $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})} + 2 \text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{ZnO}_2^{2-}_{(\text{aq})} + 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{s})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_4]^-_{(\text{aq})}$ ou $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{s})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{CrO}_2^-_{(\text{aq})} + 2 \text{H}_2\text{O}$
5	$2 [\text{Cr}(\text{OH})_4]^-_{(\text{aq})} + 3 \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow 2 \text{CrO}_4^{2-}_{(\text{aq})} + 8 \text{H}_2\text{O}$ ou $2 \text{CrO}_2^-_{(\text{aq})} + 3 \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow 2 \text{CrO}_4^{2-}_{(\text{aq})} + 4 \text{H}_2\text{O}$
6	$2 \text{CrO}_4^{2-}_{(\text{aq})} + 2 \text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$ $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}$ $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}_{(\text{aq})} + 2 \text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})} + 2 \text{H}_2\text{O}$
7	$\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})} + 4 \text{NH}_{3(\text{aq})} \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{OH}^-_{(\text{aq})}$
8	$\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})} + 3 \text{HCl}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{FeCl}_{3(\text{aq})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})} + 2 \text{HCl}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{CuCl}_{2(\text{aq})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
9	$\text{FeCl}_{3(\text{aq})} + 3 \text{NH}_{3(\text{aq})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})} \downarrow + 3 \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$ $\text{CuCl}_{2(\text{aq})} + 4 \text{NH}_{3(\text{aq})} \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_{2(\text{aq})}$
10	$\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{CaCO}_{3(\text{s})} \downarrow + 2 \text{H}^+_{(\text{aq})}$

Há um total de 20 reações, logo 1,25 pontos por reação. Erros nos coeficientes estequiométricos retiram 0,25 pontos. Não são necessárias as especificações das fases de agregação.



## 3.4 (15 pt)

Íon Ausente	Reação de Identificação	Cor
Mn <sup>2+</sup>	$2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{NaBiO}_{3(s)} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{Bi}^{3+} + 5 \text{Na}^+ + 7 \text{H}_2\text{O}$	Formação de permanganato, MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> violeta característico.
Co <sup>2+</sup>	$\text{Co}^{2+} + 4 \text{SCN}^- \rightarrow [\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$	Formação de [Co(SCN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> azul intenso característico.
Ni <sup>2+</sup>	$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(s) \downarrow + 2 \text{H}^+$	Formação de Ni(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> precipitado vermelho característico.

5 pontos para cada teste proposto com a correta atribuição de coloração. Não são necessárias as fases de agregação na reação. De fato, o teste pode ser proposto apenas de forma "descritiva", sem a reação completa, e.g., "reação de níquel com o complexante 'X' gerando complexo de cor 'Y'". Se a aluna ou aluno atribuir outro íon ausente, a resposta será aceita, contanto que o teste proposto e a coloração estejam corretos para o íon citado. A simples proposição de cor correta, e.g., "complexo azul para o cobalto", será atribuído 3 pontos.

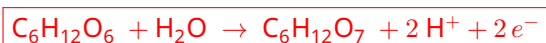
## Bioquímica Celular e Termodinâmica

15% do total										
Questão	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	Total
Pontuação	NULA	12	15	15	16	10	10	12	10	100
Nota										

### 4.1 (NULA 0 pt)

Este item solicita a identificação das projeções de Haworth da glicose com base em sua projeção de Fischer, mas a projeção de Fischer da glicose não foi fornecida. A projeção de Fischer é essencial para determinar a orientação espacial dos grupos funcionais (especialmente os grupos hidroxila) e, conseqüentemente, construir ou reconhecer as projeções de Haworth corretas. Portanto, este item deve ser ANULADO e a sua pontuação redistribuída.

### 4.2 (12 pt)



Total de 12 pontos para a reação completa, que de fato, pode ser apresentada na forma de semi-reação. Caso a aluna ou aluno sugira alguma espécie que esta se reduzindo (e.g.,  $\text{X} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{X}^{2-}$ ), a resposta é aceita, contanto que o número de elétrons esteja correto. Cada erro desconta 3 pontos. Não é necessário especificar fases de agregação.

### 4.3 (15 pt)

As semi-reações que se adaptam melhor à oxidação da glicose para ácido glucônico, em meio ácido, são aquelas da redução do  $\text{CO}_2$  para ácido fórmico e a oxidação de formaldeído para  $\text{CO}_2$ , tendo em vista os grupos funcionais envolvidos e a extensão de elétrons na semi-reação final:



São 10 pontos para a semi-reação final correta (envolvendo formaldeído/ácido fórmico) e 5 pontos para o valor correto do potencial. Se a aluna ou aluno escolher diferentes semi-reações, será considerado apenas o valor do potencial, contanto que ele esteja correto.

## 4.4 (15 pt)

O potencial do item anterior é negativo para a oxidação. Para a redução o valor é de +0,13V. Alternativamente a aluna ou aluno poderia usar +0,50 V, como o item citou. utilizamos a equação de Nernst para essa redução. A reação é, portanto:



$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q \quad E^\circ = +0,5 \text{ V} \quad n = 2 \quad Q = \frac{[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]}{[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7][\text{H}^+]^2} \quad \frac{[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]}{[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7]} = 10^4$$

$$pH = 7 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-7} \Rightarrow [\text{H}^+]^2 = 10^{-14}$$

$$Q = 10^4 \times 10^{14} = 10^{18}$$

$$E = +0,13 - \frac{0,0592}{2} \log(10^{18}) \Rightarrow E = +0,13 - 0,533 \Rightarrow E = -0,40 \text{ V}$$

O potencial negativo do resultado indica que a redução do ácido glucônico não é favorecida, logo a oxidação da glicose é favorecida, sendo ela INSTÁVEL com relação à oxidação. O desenvolvimento do cálculo e a resposta correta geram 10 pontos e a resposta com relação à instabilidade da glicose em relação à oxidação vale 5 pontos. Utilizando o valor sugerido na questão, a resposta final do potencial é -0,033 V, assim o restante da correção segue os mesmos critérios.

## 4.5 (16 pt)



Cálculo do calor de combustão:

$$\Delta H_{\text{combustão}}^\circ = [6 \times \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 6 \times \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) + 6 \times \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)]$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -1273,3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -393 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{O}_2) = 0 \text{ kJ/mol (elemento em estado padrão)}$$

para a água:  $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -305 \text{ kJ/mol} + 298,15 \text{ K} \times 0,070 \text{ kJ/(mol}\cdot\text{K)}$

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -284,13 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{combustão}}^\circ = [6 \times (-393) + 6 \times (-284,13)] - [-1273,3 + 0] \\ = -2789,5 \text{ kJ/mol}$$

Equação Balanceada	Calor de Combustão
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	-2789,5 kJ/mol

A equação balanceada vale 16 pontos. São descontados 4 pontos por erro no balanceamento. Não são necessárias fases de agregação. COM RELAÇÃO AO CÁLCULO DO CALOR DE COMBUSTÃO, O ITEM NÃO IRÁ CONSIDERÁ-LO. O calor de combustão depende do cálculo do Delta(H) de formação da água. Este cálculo de Delta(H) de formação da água só poderia ser feito corretamente com a variação de entropia de formação da água, que envolveria as entropias do gás hidrogênio e do gás oxigênio. Dessa forma, mesmo estimando esse Delta(H) é mais conveniente não considerá-lo em termos de pontuação. No cálculo mostrado acima, foi colocado apenas a entropia absoluta da água, para efeitos de demonstração.

**4.6 (10 pt)**

Cálculo do número máximo de ATP produzido por mol de glicose:

Energia liberada na combustão de 1 mol de glicose:  $\Delta H^\circ_{\text{combustão}} = -2789,5 \text{ kJ}$

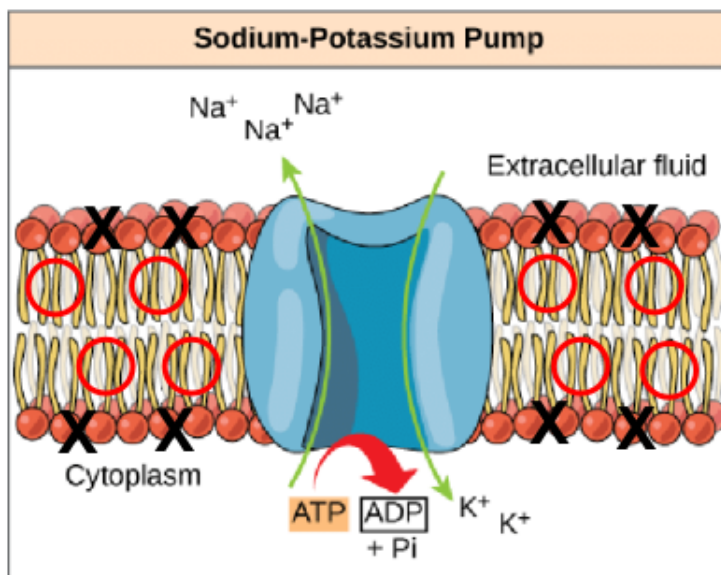
Energia para produção de ATP:  $\Delta G = +30,5 \text{ kJ/mol de ATP}$

Número teórico máximo de ATP:  $n_{\text{ATP}} = \frac{|\Delta H^\circ|_{\text{combustão}}}{(\Delta G)_{\text{produção de ATP}}} \Rightarrow n_{\text{ATP}} = \frac{2789,5 \text{ kJ}}{30,5 \text{ kJ/mol de ATP}}$

$n_{\text{ATP}} \approx 91,5 \text{ mols de ATP}$

A pontuação máxima de 10 pontos será considerada se dentro do desenvolvimento mostrado, a aluna ou aluno utilizar a entalpia de combustão encontrada no item 4.5, independente se este está correto ou não ou até mesmo se houver uma estimativa desse valor de entalpia de combustão. Portanto, o número de mols de ATP deve estar de acordo com o valor de entalpia de combustão utilizado. Ausência de unidades no resultado final desconta 2 pontos.

**4.7 (10 pt)**



Instruções: Use  $\bigcirc$  para partes apolares e "X" para polares.

A pontuação máxima de 10 pontos é atribuída para a representação das duas partes, bastando mostrar um local de cada. 5 pontos para cada parte identificada corretamente.

**4.8 (12 pt)**

Energia livre disponível por mol de ATP = Trabalho necessário para o transporte:  $|\Delta G_{\text{ATP}}| = \Delta G_{\text{transporte}}$

$$|\Delta G_{\text{ATP}}| = RT \ln \left( \frac{[\text{Na}^+_{\text{fora}}]}{[\text{Na}^+_{\text{dentro}}]} \right) \Rightarrow 30,5 \times 10^3 \text{ J/mol} = 8,314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)} \times 310 \text{ K} \times \ln \left( \frac{[\text{Na}^+_{\text{fora}}]}{[\text{Na}^+_{\text{dentro}}]} \right)$$

$$\ln \left( \frac{[\text{Na}^+_{\text{fora}}]}{[\text{Na}^+_{\text{dentro}}]} \right) = \frac{30,5 \times 10^3}{8,314 \times 310} \Rightarrow \ln \left( \frac{[\text{Na}^+_{\text{fora}}]}{[\text{Na}^+_{\text{dentro}}]} \right) \approx 11,83 \Rightarrow \frac{[\text{Na}^+_{\text{fora}}]}{[\text{Na}^+_{\text{dentro}}]} = e^{11,83}$$

$$\frac{[\text{Na}^+_{\text{fora}}]}{[\text{Na}^+_{\text{dentro}}]} \approx 1,38 \times 10^5$$

Razão Máxima:  $1,38 \times 10^5$

A pontuação máxima de 12 pontos é atribuída para a resposta correta com desenvolvimento correto. É necessário que haja coerência entre as unidades. As aproximações serão avaliadas.

**4.9 (10 pt)**

Fator 1: Dissipação da energia na forma de calor

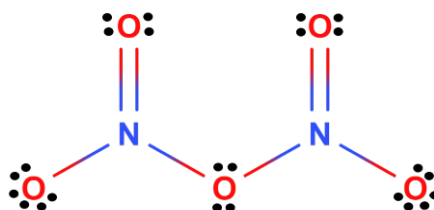
Fator 2: Utilização da energia para outros processos celulares

A pontuação máxima de 10 pontos é atribuída para dois fatores coerentes. 5 pontos para cada fator correto.

## Cinética Química

12% do total							
Questão	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	Total
Pontuação	12	12	16	18	18	24	100
Nota							

## 5.1 (12 pt)

Geometria: AngularHibridização: sp<sup>3</sup>

A estrutura de Lewis mostrada é uma das possíveis. As demais estruturas, para serem consideradas, devem contar com o número correto de elétrons de valência, ou seja, 40 e<sup>-</sup>. A geometria e a hibridização devem estar de acordo com a estrutura considerada. 4 pontos para a estrutura, 4 pontos para a geometria e 4 pontos para a hibridização

## 5.2 (12 pt)

Uma vez que o tempo de meia-vida é independente da pressão inicial do óxido, a reação de decomposição é de primeira ordem. Logo:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

$$k = \frac{0,693}{5,7 \text{ h}} = 0,1216 \text{ h}^{-1}$$

$$0,1216 \text{ h}^{-1} = 2,03 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 3,378 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

k = 0,1216 h<sup>-1</sup>

O item só admite uma resposta, devendo ser considerada apenas as variações de unidades. Desconta-se 4 pontos pelo erro na unidade (por exemplo, estar expressa em dimensão de T e não de T<sup>-1</sup>) e aproximações.

**5.3 (16 pt)**

Equação cinética integrada de primeira ordem.

Substituição da concentração residual (90% decomposto):

$$\ln \left( \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{N}_2\text{O}_5]_0} \right) = -kt \Rightarrow \ln \left( \frac{0,10}{1} \right) = -0,1216 \times t \Rightarrow t = \frac{-2,3026}{-0,1216} = \boxed{18,94 \text{ h}}$$

$t = \underline{18,94 \text{ h}}$

Total de 16 pontos para o desenvolvimento completo. O item só admite uma resposta, devendo ser considerada apenas as variações de unidades. Desconta-se 6 pontos pelo erro na unidade (por exemplo, estar expressa em dimensão de T<sup>-1</sup> e não de T) e aproximações.

**5.4 (18 pt)**

Massa molar do N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 108,01 g/mol

$$n_0 = \frac{27 \text{ g}}{108,01 \text{ g/mol}} = 0,250 \text{ mol}$$

Lei cinética de 1<sup>a</sup> ordem:  $n_t = n_0 e^{-kt}$

$$n_t = 0,250 \cdot e^{-0,1216 \cdot 10} = 0,0741 \text{ mol}$$

Mols decompostos:  $0,250 - 0,0741 = 0,176 \text{ mol}$

Reação:  $2 \text{ N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{ NO}_2 + \text{ O}_2$

$$n_{\text{NO}_2} = 2 \cdot 0,176 = 0,352 \text{ mol}$$

$$n_{\text{O}_2} = 0,5 \cdot 0,176 = 0,088 \text{ mol}$$

Mols totais:  $0,0741 + 0,352 + 0,088 = 0,514 \text{ mol}$

Equação dos gases ideais:  $P = \frac{nRT}{V}$

$$P = \frac{0,514 \cdot 0,082 \cdot 298,15}{10} = \boxed{1,26 \text{ atm}}$$

$P = \underline{1,26 \text{ atm}}$

Total de 18 pontos para demonstração clara dos cálculos. Falta de unidades desconta 6 pontos. Serão avaliadas aproximações numéricas. + 2 pontos para o número de mols de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. +4 pontos para o número de mols decompostos. +2 pontos para cada número de mols do NO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. +2 pontos para o número de mols total no final.

5.5 (18 pt)

Equação de Arrhenius (para duas temperaturas):

$$\ln \left( \frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Dados:

$$k_1 = 0,1216 \text{ h}^{-1} = \frac{0,1216}{3600} \text{ s}^{-1} = 3,378 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 1,35 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$T_1 = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$$

$$T_2 = 35 \text{ }^\circ\text{C} = 308,15 \text{ K}$$

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Cálculo do logaritmo:

$$\ln \left( \frac{1,35 \times 10^{-4}}{3,378 \times 10^{-5}} \right) = \ln(3,997) \approx 1,386$$

Diferença de temperaturas:

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = \frac{1}{298,15} - \frac{1}{308,15} = 1,088 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

Isolando  $E_a$  :

$$E_a = \frac{\ln \left( \frac{k_2}{k_1} \right) \cdot R}{\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = \frac{1,386 \cdot 8,314}{1,089 \times 10^{-4}} \approx 105,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_a = 105,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_a = \underline{105,8 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

Total de 18 pontos para demonstração clara dos cálculos. Falta de unidades desconta 6 pontos. Serão avaliadas aproximações numéricas. + 8 pontos para a montagem correta da equação, com os valores corretos.

## 5.6 (24 pt)

Aplicamos a aproximação do estado estacionário para os intermediários  $\text{NO}_3$  e  $\text{NO}$  :

Para  $\text{NO}_3$  :

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = 0 = k_a[\text{N}_2\text{O}_5] - k'_a[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_b[\text{NO}_2][\text{NO}_3] \Rightarrow k_a[\text{N}_2\text{O}_5] = [\text{NO}_3][\text{NO}_2](k'_a + k_b)$$

$$[\text{NO}_3] = \frac{k_a[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{NO}_2](k'_a + k_b)}$$

Para  $\text{NO}$  :

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 0 = k_b[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_c[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5] \Rightarrow k_b[\text{NO}_2][\text{NO}_3] = k_c[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5]$$

$$[\text{NO}] = \frac{k_b[\text{NO}_2][\text{NO}_3]}{k_c[\text{N}_2\text{O}_5]}$$

Substituindo a expressão de  $[\text{NO}_3]$  :

$$[\text{NO}] = \frac{k_b[\text{NO}_2] \cdot \frac{k_a[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{NO}_2](k'_a + k_b)}}{k_c[\text{N}_2\text{O}_5]} = \frac{k_b k_a}{(k'_a + k_b) k_c}$$

A velocidade líquida de decomposição de  $\text{N}_2\text{O}_5$  é:

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k_a[\text{N}_2\text{O}_5] - k'_a[\text{NO}_2][\text{NO}_3] + k_c[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5]$$

Substituindo as expressões dos intermediários:

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k_a[\text{N}_2\text{O}_5] - k'_a[\text{NO}_2] \cdot \frac{k_a[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{NO}_2](k'_a + k_b)} + k_c \cdot \frac{k_b k_a}{(k'_a + k_b) k_c} [\text{N}_2\text{O}_5]$$

Simplificando:

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k_a[\text{N}_2\text{O}_5] - \frac{k'_a k_a [\text{N}_2\text{O}_5]}{k'_a + k_b} + \frac{k_b k_a [\text{N}_2\text{O}_5]}{k'_a + k_b}$$

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k_a[\text{N}_2\text{O}_5] \left[ 1 - \frac{k'_a}{k'_a + k_b} + \frac{k_b}{k'_a + k_b} \right]$$

Simplificando o termo em colchetes:

$$1 - \frac{k'_a}{k'_a + k_b} + \frac{k_b}{k'_a + k_b} = \frac{2k_b}{k'_a + k_b}$$

Portanto, a lei de velocidade final é:

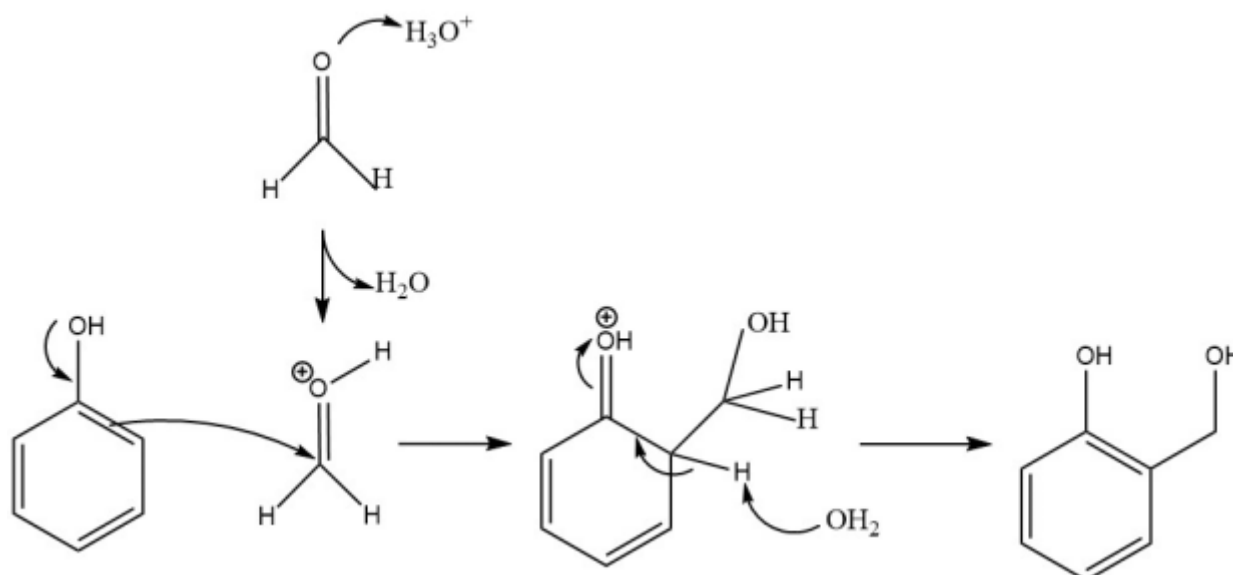
$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \left( \frac{2k_a k_b}{k'_a + k_b} \right) [\text{N}_2\text{O}_5] \Rightarrow \text{A decomposição de } \text{N}_2\text{O}_5 \text{ é de primeira ordem, com } k_{\text{ef}} = \frac{2k_a k_b}{k'_a + k_b}$$

Total de 24 pontos para a demonstração clara da lei de velocidade. 4 pontos para a equação da AEE do  $\text{NO}_3$ . 4 pontos para a equação da AEE do  $\text{NO}$ . 4 pontos para a lei de velocidade líquida do  $\text{N}_2\text{O}_5$ . 6 pontos para a ordem de reação e 6 pontos para a expressão da constante de velocidade efetiva.

## Polímeros Sintéticos e Condutividade

16% do total								
Questão	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	<b>Total</b>
Pontuação	NULA	17.5	15	15	17.5	17.5	17.5	<b>100</b>
Nota								

### 6.1 (NULO 0 pt)



A imagem na questão original possui um erro de digitação. O produto obtido deve possuir um álcool na posição orto, não um aldeído. O ITEM SERÁ NULO UMA VEZ QUE A ESTRUTURA EQUIVOCADA PODERIA GERAR MUITOS PROBLEMAS NA RESOLUÇÃO. A PONTUAÇÃO SERÁ REDISTRIBUÍDA IGUALMENTE NOS DEMAIS ITENS.

### 6.2 (17.5 pt)

A reação pode também ocorrer na posição para relativa ao álcool do fenol (ou aldeído, devido ao erro da figura do item), já que o OH fenólico é um grupo ativante de anel aromático e, com base estruturas de ressonância do composto, ativa tanto as posições orto quanto a para. Assim, a estrutura possui mais de uma região onde a reação de polimerização pode se propagar, levando a ligações cruzadas. SERÁ ATRIBUÍDA PONTUAÇÃO TOTAL À CITAÇÃO DA ATIVAÇÃO DE ORTO E PARA. ARGUMENTOS QUE NÃO CONSIDEREM ISSO NÃO SERÃO CONSIDERADOS.

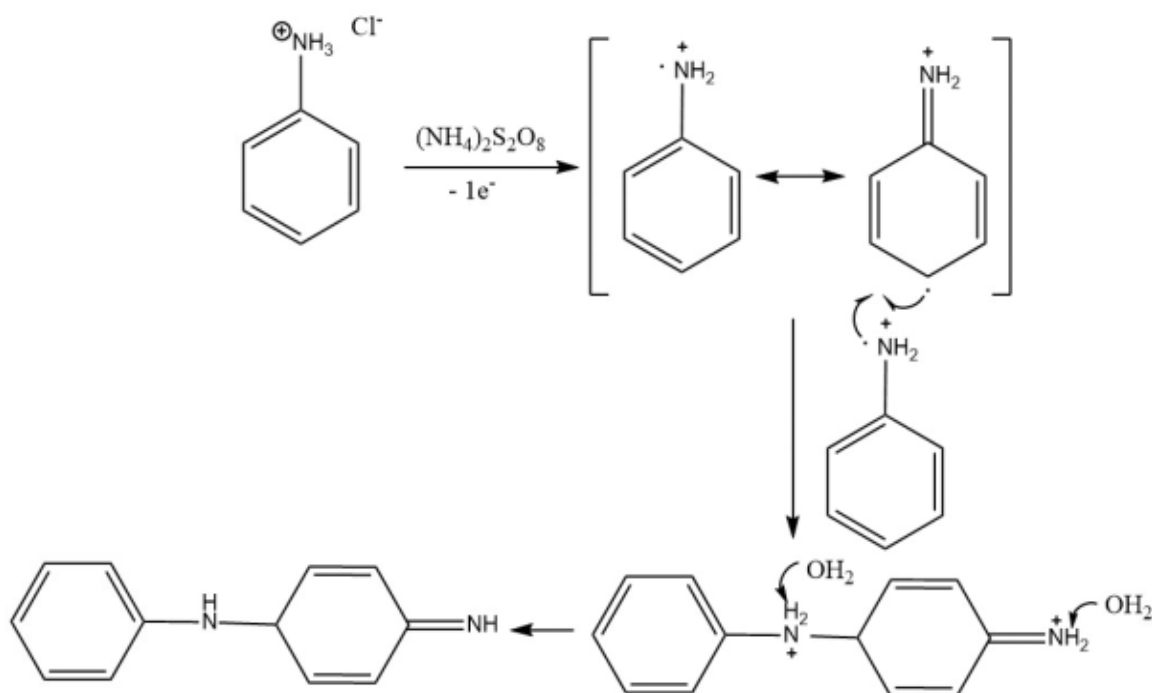
**6.3 (15 pt)**

O polímero é interligado apenas por ligações sigma ( $\sigma$ ) entre os monômeros, não havendo ressonância ou ligações conjugadas pi ( $\pi$ ) que possibilitaria o fluxo de elétrons. SERÁ ATRIBUÍDA PONTUAÇÃO MÁXIMA PARA A CITAÇÃO DA PRESENÇA DE LIGAÇÕES SIGMA E DA AUSÊNCIA DE CONJUGAÇÃO ENTRE AS LIGAÇÕES PI. SE NÃO CITAR A AUSÊNCIA DE CONJUGAÇÃO, DESCONTA-SE 5 PONTOS.

**6.4 (12.5 pt)**

Em contraste à resina fenol-formaldeído, os polímeros em questão são completamente compostos de ligações conjugadas pi ( $\pi$ ). SERÁ ATRIBUÍDA PONTUAÇÃO MÁXIMA PARA A CITAÇÃO DA PRESENÇA DE LIGAÇÕES PI CONJUGADAS. SE NÃO HOVER A CITAÇÃO DAS CONJUGAÇÕES, DESCONTA-SE 5 PONTOS.

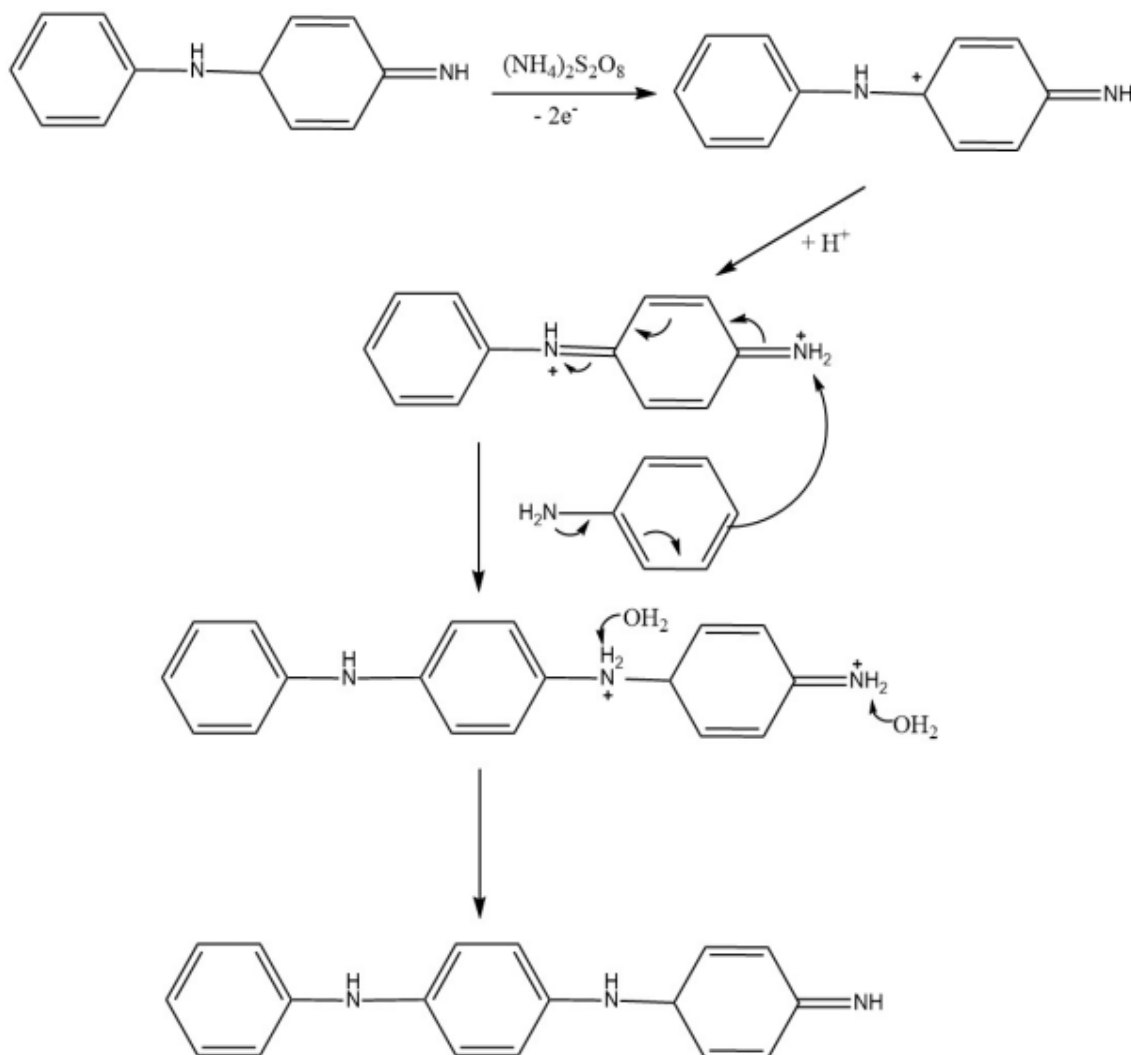
**6.5 (15 pt)**



A resposta completa deve mostrar o efeito do persulfato retirando um elétron (+5 pontos), o acoplamento em para, formando o dímero (+5 pontos) e as retiradas dos prótons pela água (+5 pontos). Demais demonstrações serão avaliadas, porém só terão pontos atribuídos se tiverem sentido, considerando que o item mostrava claramente o produto final.



## 6.6 (15 pt)



A resposta completa deve mostrar o efeito do persulfato retirando os dois elétrons (+5 pontos), o acoplamento em para, formando o trímero (+5 pontos) e as retiradas dos prótons pela água (+5 pontos). Demais demonstrações serão avaliadas, porém só terão pontos atribuídos se tiverem sentido, considerando que o item mostrava claramente o produto final.

**6.7** (15 pt)

	Fenol-formaldeído	Poliacetileno	Polianilina
Poliadição		X	X
Policondensação	X		

+7,5 pontos para cada atribuição correta e -7,5 pontos para cada atribuição errada. O quadro da folha de respostas estava diferente do quadro de caderno de questões. Dessa forma, apenas as respostas relativas ao poliacetileno e à polianilina serão consideradas.

## Limoneno e Mentol: Propriedades e Reações

15% do total									
Questão	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	7.8	Total
Pontuação	15	12	12	15	15	8	15	8	100
Nota									

## 7.1 (15 pt)

Estrutura 3	Estrutura 4	Estrutura 5

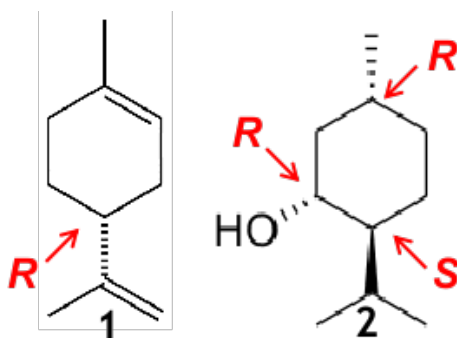
A estrutura 3 pode ser mostrada sem especificação cis-trans ou Z-E; A estrutura 4 pode ser aquela com a inversão dos centros assimétricos, contanto que os bromos estejam em lados opostos devido à adição anti. O centro assimétrico do anel (no qual está ligado o radical 1,2-dibromo-1-metil-etil) deve permanecer com configuração R; Na estrutura 5, os centros assimétricos do anel, ligados ao metil e ao bromo, podem estar invertidos (ou seja, metil para trás e bromo para a frente), contanto que o outro centro quiral (no qual está ligado o radical 2-bromo-1-metil-etil) esta em configuração S, uma vez que a questão diz que a reação para formar 5 foi realizada com o enantiômero do (+)-limoneno, onde a configuração do centro quiral é R. Cada estrutura vale 5 pontos. Desconta-se 1 ponto por erro por estrutura.



7.2 (12 pt)

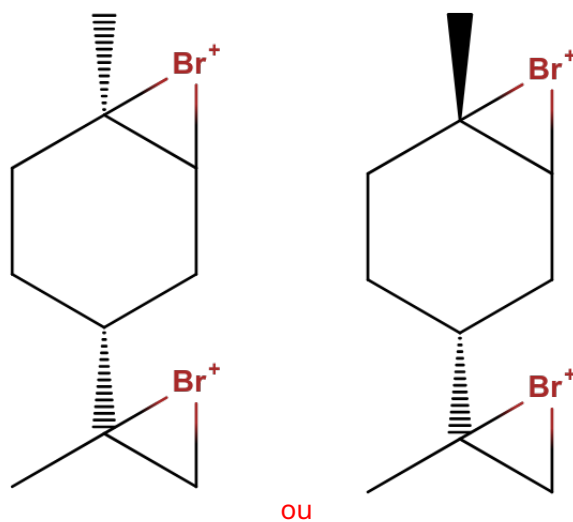
Configuração (+)-limoneno: R

Configuração (-)-mentol: C1 do anel = R; C2 do anel = S; C5 do anel = R



Total de 12 pontos. 3 pontos parara cada centro quiral correto. Para o (-) mentol, a aluna ou aluno deve especificar o carbono ou com a numeração ou com algum desenho apropriado.

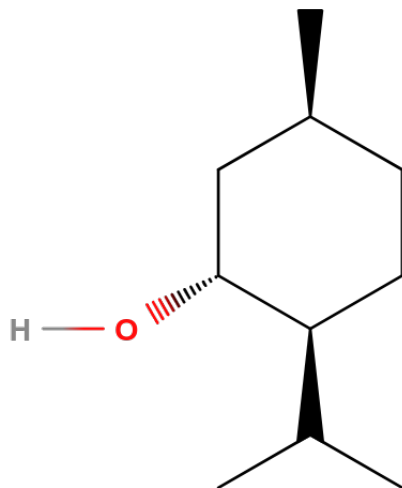
7.3 (12 pt)



Total de 12 pontos. Descontam-se 4 pontos por erro na estrutura.

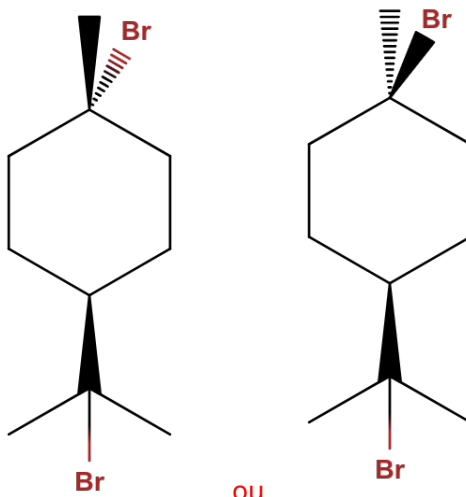


7.4 (15 pt)



Uma vez que o grupo metil está mais próximo da hidroxila, ele deve estar do lado contrário. Por sua vez, a hidroxila e o grupo isopropil, estando em carbonos vizinhos, devem estar em lados opostos. Total de 15 pontos para a estrutura correta. Descontam-se 5 pontos para cada erro na estrutura. A estrutura pode ser girada 180 graus num eixo vertical e o desenho se inverte.

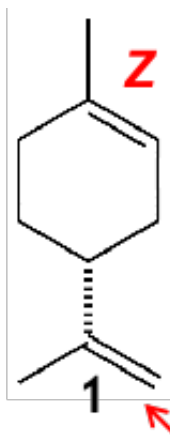
7.5 (15 pt)



Total de 15 pontos para qualquer uma das estruturas. Descontam-se 5 pontos por erro na estrutura.

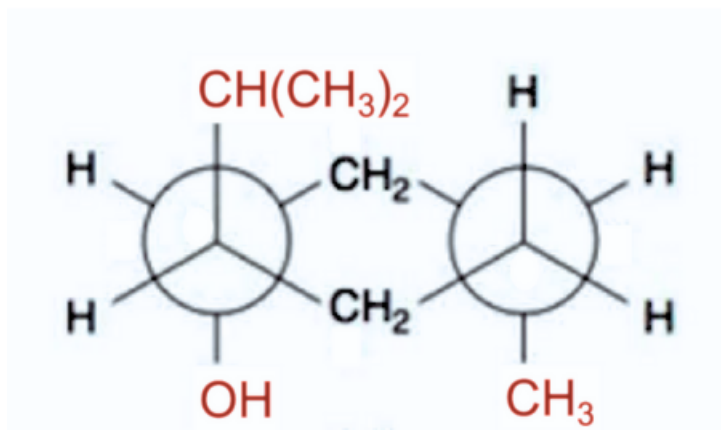


7.6 (8 pt)

**Não admite classificação Z-E**

Total de 8 pontos para a indicação da ligação dupla no anel, classificada como Z. A aluna ou aluno não é penalizado se classificar a ligação de fora do anel.

7.7 (15 pt)



Total de 15 pontos para o desenho completo com o isopropil do lado contrário do OH. A figura acima mostra a conformação barco para o ciclo-hexano. A aluna ou aluno podem mostrar a configuração cadeira e não há penalização. Também, não é necessário a indicação do eixo que envolve o carbono que está ligado ao grupo metil. Erros na estrutura descontam 5 pontos cada.

7.8 (8 pt)

Rotação específica: -11,5°

Total de 8 pontos para o único valor possível de -11,5°.