



FOLHA DE RESPOSTAS

Nome:	
e-mail:	
Sigilo:	

Problema 1: O Gás de Água e a Indústria do Século XIX

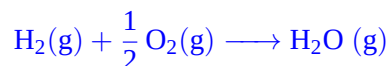
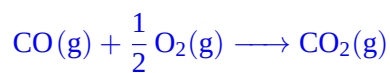
20% do total										
Questão	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	Total
Pontuação	16	16	20	10	6	10	6	12	4	100
Nota										

Estequiometria e energia na combustão.

1.1 (16 Pontos)

Equações de combustão:

Resolução: Equações de combustão:



Cálculo do volume de ar necessário:

Resolução: Para 1 mol de CO e 1 mol de H₂, o total de O₂ necessário é 0,5 + 0,5 = 1,0 mol de O₂ por mol da mistura.

Volume de gás nas CNTP: 1,00 m³ = 1000 L. Número de mols:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \times 1000}{0,082057 \times 273,15} \approx 44,64 \text{ mol}$$

Mistura equimolar: 22,32 mol CO e 22,32 mol H₂. O₂ necessário: 22,32 mol.

Volume de O₂ nas CNTP: 22,32 × 22,4 = 500 L = 0,500 m³. Volume de ar (20% O₂): 0,500/0,20 = 2,50 m³.

Resposta: 2,50 m³ de ar.

- 4 pontos para as equações de combustão corretas;
- 6 pontos para o cálculo da quantidade de O₂ necessária;
- 6 pontos para o cálculo do volume de ar necessário.

1.2 (16 Pontos)

Resolução: Entalpia de combustão:

$$\Delta H_{\text{comb,CO}} = \Delta H_f(\text{CO}_2) - \Delta H_f(\text{CO}) = -393,5 - (-110,5) = -283,0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{comb,H}_2} = \Delta H_f(\text{H}_2\text{O, g}) - 0 = -241,8 \text{ kJ/mol}$$

Para a mistura (0,5 mol CO + 0,5 mol H₂): $\Delta H = -283,0/2 - 241,8/2 = -262,4$ kJ.

Cálculo de ΔU : $\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$.

Equação global: $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}.$

$\Delta n_g = 2 - 3 = -1.$

$RT = 8,314 \times 10^{-3} \times 298 = 2,477$ kJ/mol.

$\Delta U = \Delta H - \Delta n_g RT = -524,8 - (-1 \times 2,477) = -524,8 + 2,477 = -522,33$ kJ.

Para 0,5 mol de cada gás, $\Delta U = -522,3/2 = -261,16$ kJ.

Resposta: $\Delta H^\circ = -262,4$ kJ; $\Delta U^\circ = -261,2$ kJ.

1.3 (20 Pontos)

Resolução: Reação (3): $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, $K_p = 1,43$ a 1100 K.

Alimentação: $n_{\text{CO}} = 1,00$, $n_{\text{H}_2\text{O}} = 2,00$, $n_{\text{H}_2} = 0,50$, $n_{\text{CO}_2} = 0.$

Pressão constante $P = 1$ atm, $\Delta n = 0$, logo $K_p = K_x.$

Seja x o avanço. No equilíbrio:

$$n_{\text{CO}} = 1 - x$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 2 - x$$

$$n_{\text{CO}_2} = x$$

$$n_{\text{H}_2} = 0,5 + x$$

$$\text{Total} = 3,5 \text{ mol}$$

$$K_p = \frac{x(0,5 + x)}{(1 - x)(2 - x)} = 1,43$$

Resolvendo a equação quadrática:

$$x(0,5 + x) = 1,43(1 - x)(2 - x)$$

$$0,5x + x^2 = 1,43(2 - 3x + x^2) = 2,86 - 4,29x + 1,43x^2$$

$$0,5x + x^2 - 2,86 + 4,29x - 1,43x^2 = 0$$

$$-0,43x^2 + 4,79x - 2,86 = 0$$

$$0,43x^2 - 4,79x + 2,86 = 0$$

$$\Delta = (4,79)^2 - 4 \cdot 0,43 \cdot 2,86 = 22,9441 - 4,9192 = 18,0249, \sqrt{\Delta} = 4,2456.$$

$$x = \frac{4,79 \pm 4,2456}{2 \cdot 0,43} = \frac{4,79 \pm 4,2456}{0,86}.$$

$$x_1 = 10,51 \text{ (inválido)}, x_2 = 0,633.$$

Composição no equilíbrio (em mol):

$$n_{\text{CO}} = 0,367$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,367$$

$$n_{\text{CO}_2} = 0,633$$

$$n_{\text{H}_2} = 1,133$$

Resposta: CO: 0,367; H₂O: 1,367; CO₂: 0,633; H₂: 1,133.

- 5 pontos por escrever corretamente a expressão de K_p ;
- 5 pontos por montar corretamente as expressões de concentração em função do avanço x ;

- 5 pontos por resolver corretamente a equação quadrática e identificar a solução física;
- 5 pontos por calcular corretamente a composição no equilíbrio.

Termodinâmica e princípio de Le Chatelier.

1.4 (10 Pontos)

Resolução: Reação (1): $\Delta H^\circ = +131,3 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G^\circ = +91,4 \text{ kJ/mol}$.
 Reação (3): $\Delta H^\circ = -41,2 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G^\circ = -28,6 \text{ kJ/mol}$.

- 2,5 pontos para cada valor correto.

1.5 (6 Pontos)

- ☒ I. A reação (1) é endotérmica e não espontânea a 298 K.
- ☒ II. A reação (3) é exotérmica e espontânea a 298 K.
- ☒ III. A reação (1) é favorecida por altas temperaturas, enquanto a reação (3) é favorecida por baixas temperaturas.
- ☐ IV. Ambas as reações são espontâneas a 298 K, mas apenas a reação (3) é exotérmica.

Resolução: Análise das afirmativas:

- I. Correta (endotérmica e $\Delta G^\circ > 0$).
- II. Correta (exotérmica e $\Delta G^\circ < 0$).
- III. Correta (endotérmica favorecida por alta T; exotérmica por baixa T).
- IV. Incorreta (reação 1 não é espontânea a 298 K).

Resposta: Alternativas corretas: I, II e III.

- 2 pontos para cada alternativa correta;
- -1 ponto para cada alternativa incorreta identificada.

1.6 (10 Pontos)

Resolução: Cálculo de ΔS° para reação (3) a 298 K:

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= [S^\circ(\text{CO}_2) + S^\circ(\text{H}_2)] - [S^\circ(\text{CO}) + S^\circ(\text{H}_2\text{O})] \\ &= (213,8 + 130,7) - (197,7 + 188,8) \\ &= 344,5 - 386,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= -42,0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\end{aligned}$$

Usando $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ e fazendo $\Delta G^\circ = 0$ (pois $K = 1$):

$$0 = -41200 - T(-42,0) \Rightarrow 42,0T = 41200 \Rightarrow T = \frac{41200}{42,0} = 980,95 \text{ K}$$

Resposta: Aproximadamente 981 K.

Solução alternativa:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{1}{1,43} = \frac{-41200}{8,314} \left(\frac{1}{1100} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$T_2 = 1192,85 \text{ K}$$

- 5 pontos para o cálculo correto de ΔS° ;
- 5 pontos para o cálculo correto da temperatura de equilíbrio.

1.7 (6 Pontos)

- ☒ I. Para a reação (1) isolada, um aumento de pressão desloca o equilíbrio para a esquerda, diminuindo a produção de CO e H₂.
- ☐ II. A reação (3) é favorecida por aumento de pressão, pois há contração de volume.
- ☒ III. Considerando o sistema com as duas reações simultâneas, um aumento de pressão total desfavorece a produção total de hidrogênio.
- ☐ A pressão não tem efeito sobre a reação (3), pois $\Delta n = 0$, mas indiretamente ela é afetada pela redução de CO e H₂O devido ao deslocamento da reação (1).

Resolução:

Análise das afirmativas:

- I. Correta (aumento de pressão desloca equilíbrio para o lado com menos mols gasosos).
- II. Incorreta (reação 3 tem $\Delta n = 0$, pressão não afeta o equilíbrio).
- III. Correta (a pressão desfavorece a reação 1, reduzindo CO e H₂O disponíveis para a reação 3).
- IV. Incorreta (a concentração de H₂O aumenta, ao contrário do que é dito no enunciado do item).

Resposta: Alternativas corretas: I e III.

- 3 pontos para cada alternativa correta;
- -1 ponto para cada alternativa incorreta identificada.

Balanco energético no processo cíclico.

1.8 (12 Pontos)

Resolução: Etapa de sopragem: $\Delta H = -393,5 \text{ kJ/mol C}$.

Etapa de produção: $\Delta H = +131,3 \text{ kJ/mol C}$.

Balanco: $n_{\text{queimado}} \times 393,5 = n_{\text{gaseificado}} \times 131,3$.

Razão = $\frac{n_{\text{queimado}}}{n_{\text{gaseificado}}} = \frac{131,3}{393,5} = 0,3336$.

Resposta: 0,334 mol de C queimado por mol de C gaseificado.

- 6 pontos para a escrita correta do balanço energético;

- 6 pontos para o cálculo correto da razão.

1.9 (4 Pontos)

- ☐ I. A razão calculada no item anterior permaneceria a mesma, pois os ΔH de reação são independentes da temperatura.
- ☐ II. A razão necessária seria maior do que a calculada a 298 K, pois a reação (1) se torna mais endotérmica com o aumento da temperatura.
- ☐ III. A razão necessária seria menor, pois a combustão do carbono libera mais calor a altas temperaturas.
- ☒ **IV. Para um cálculo preciso, seria necessário integrar as capacidades caloríficas para determinar os ΔH a 1100 K.**

Resolução: Análise das afirmativas:

I. Incorreta (os ΔH variam com a temperatura).

II. Incorreta (não é possível afirmar isso com os dados fornecidos).

III. Incorreta (a variação de ΔH da combustão é pequena; o efeito dominante é o aumento da demanda de calor da reação 1).

IV. Correta (para precisão, é necessário integrar as capacidades caloríficas).

Resposta: Alternativa correta: IV.

- 4 pontos para cada alternativa correta identificada;
- -1 ponto para cada alternativa incorreta identificada.

Questão 2: Complexos metal-oxos

20% do total									
Questão	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	Total
Pontuação	-	20	5	17	8	25	6	10	91
Nota									

2.1 (9 Pontos)

Resolução: Anulada

2.2 (20 Pontos)

Resolução: $E = hc/\lambda$

$$c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}, h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}, \lambda = 450 \text{ nm} = 4,5 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$E = \frac{6,626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{4,5 \times 10^{-7}} \text{ J} = 4,42 \times 10^{-19} \text{ J/fóton (5 pontos)}$$

1 mol de fótons azuis:

$$4,42 \times 10^{-19} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ J/mol} = 265,9 \text{ kJ/mol}$$

Considerando $5 \times 10^{-4} \text{ mol}$

$$\text{Se o rendimento fosse 100\%: } 265,9 \times 5 \times 10^{-4} = 0,13295 \text{ kJ (5 pontos)}$$

Considerando o rendimento de 0,5%:

$$0,13295/0,005 = 26,29 \text{ kJ necessários (5 pontos)}$$

Resposta correta com outros passos ou pulando etapas mas mostrando o raciocínio completo pontua 20 pontos.

2.3 (5 Pontos)

- ☒ O campo cristalino aumentou com a oxidação, conforme esperado para metais de número de oxidação maior.
- ☐ O campo cristalino aumentou com a oxidação, sendo o contrário do esperado para metais de número de oxidação maior.
- ☐ O campo cristalino diminuiu com a oxidação, conforme esperado para metais de número de oxidação maior.
- ☐ O campo cristalino diminuiu com a oxidação, sendo o contrário do esperado para metais de número de oxidação maior.

2.4 (17 Pontos)

Resolução: Usando os tempos 2,5 min (A 0,19) e 7,5 min (A 0,125), logo $\Delta A = 0,065$ e $\Delta t = 300 \text{ s}$

Para ordem zero, velocidade $v = k_{obs} = \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$

$$\Delta A = \varepsilon c \Delta []$$

$$0,065 = 3,2 \times 10^4 \times 1 \times \Delta []$$

$$\Delta [] = \frac{0,065}{3,2 \times 10^4} = 2,03 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

$$v = k_{obs} = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\varepsilon c \Delta []}{\Delta t}$$

$$v = k_{obs} = \frac{3,2 \times 10^4 \times 1 \times 2,03 \times 10^{-6}}{300}$$

$$k_{obs} = 6,7 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

os 17 pontos são atribuídos para resposta coerente com os pontos escolhidos. Mau uso da fórmula de Beer-Lambert desconta 7 pontos. Outros erros de conta ou unidade tem punição de 5 pontos.

2.5 (8 Pontos)

Resolução: Para O_2 : Se o gráfico tem um comportamento linear, a ordem é 1 sendo $k_{obs} = k_1[O_2]$

Para S é similar. Portanto ordem para S é 1 e a ordem global = 2.

Equação de velocidade: $v = k[O_2][S]$

2 pontos para cada ordem de reagentes, 2 pontos para a equação de velocidade.

2.6 (25 Pontos)

Resolução: Usando, por exemplo o ponto onde $[O_2] = 8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ temos $k_{obs} = 17,5 \times 10^{-9}$.

Usando a equação dada: $k_{obs} = k_1[O_2]$, $k_1 = 17,5 \times 10^{-9} / 8 \times 10^{-3} = 2,19 \times 10^{-6}$

Dada a equação global: $v = k[O_2][S]$ e, considerando que S está em excesso, $k[S] = k_1$.

Logo $k = k_1/[S] = 2,19 \times 10^{-6} / 0,1 = 2,19 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Contas usando delta como utilizando valores pontuais do gráfico serão pontuadas igualmente, sem descontos. Outras resoluções utilizando etapas diferentes também serão pontuadas completamente desde que coerentes com a ordem determinada pelo candidato e com os valores escolhidos no gráfico.

Erro na unidade da constante desconto de 2 pontos

Erro de leitura do gráfico (valores incoerentes com o apresentado na figura): desconto de até 15 pontos.

Erro de uso da equação de velocidade global: desconto de 10 pontos

2.7 (6 Pontos)

Resolução: M = Mn (3 pontos)

Cor: Pelo disco de Newton é Roxa (3 pontos)

2.8 (10 Pontos)

Resolução: Pela tabela periódica disponível, Mn: $[Ar]4s^23d^5$ (2 pontos)

No reagente, o estado de oxidação é 3+, logo $3d^4$, $EECC = -0,6\Delta_O$ (1 ponto pela configuração e 3 pelo EECC)

No produto, o estado de oxidação é 5+, logo $3d^2$, $EECC = -0,8\Delta_O$ (1 ponto pela configuração e 3 pelo EECC)

Não haverá dupla penalização caso o candidato tenha escolhido outro elemento químico, desde que a configuração eletrônica seja coerente.

Questão 3: Aminoácidos Aromáticos e Polímeros de Coordenação

20% do total										
Questão	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	Total
Pontuação	24	8	-	8	8	24	8	10	10	100
Nota										

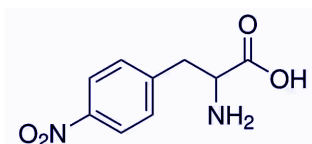
3.1 (24 Pontos)

Resolução: A = Tyr B = Trp C = Phe

Identificação correta de C: +12,0 pontos Identificação correta de A: +6,0 pontos Identificação correta de B: +6,0 pontos Para cada composto identificado incorretamente: -3,0 pontos Obs.: Justificativas não são necessárias.

3.2 (8 Pontos)

Resolução:

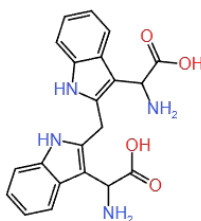


Produto mononitrado para (4-nitrofenilalanina): +8,0 pontos Produto mononitrado orto: +2,0 pontos

Visando evitar a dupla penalização do candidato, a banca atribuirá a pontuação integral (+8,00 pontos) para estruturas de produtos mononitrados quimicamente coerentes com o Composto C identificado pelo aluno no item 3.1; especificamente, a nitração em posição orto à hidroxila (caso Tirosina) ou na posição para o grupo ativante (caso Triptofano).

3.3 (0 Pontos)

Resolução:



Anulada

3.4 (8 Pontos)

- ☒ A protonação do oxigênio da carbonila diminui a energia do orbital π^* (LUMO), aumentando o caráter eletrofílico do carbono carbonílico.
- ☐ A protonação converte o formaldeído em um nucleófilo mais forte.
- ☐ A protonação elimina o sistema π da carbonila, tornando o carbono radicalar.

- ☒ A protonação da carbonila aumenta a polarização da ligação C=O, intensificando a deficiência eletrônica no carbono carbonílico.
- ☐ O ácido sulfúrico promove a homólise da ligação C–H do formaldeído, gerando um radical metileno altamente reativo.

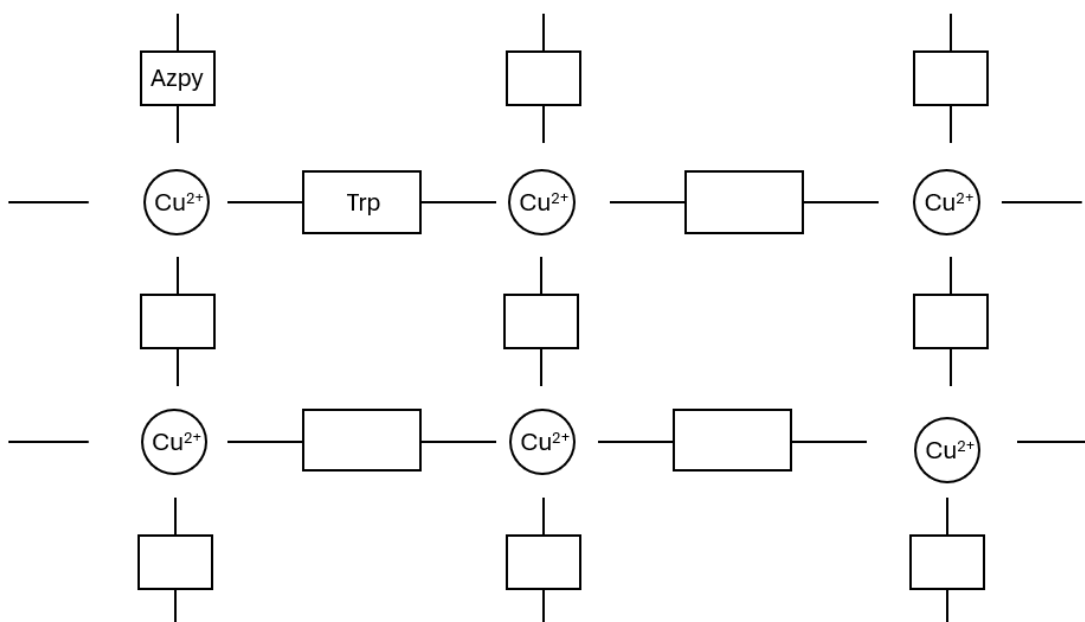
Resolução: Para cada alternativa correta assinalada: +4,0 pontos Para cada alternativa incorreta assinalada: -4,0 pontos

3.5 (8 Pontos)

- ☒ A reação ocorre por um mecanismo de substituição eletrofílica aromática.
- ☐ A espécie eletrofílica responsável pela reação é o íon (NO^+).
- ☒ A etapa determinante da velocidade corresponde à formação do complexo σ (íon arenônio) resultante do ataque do sistema π aromático ao eletrófilo nitrante.
- ☐ A reação ocorre por adição nucleofílica direta ao anel aromático.
- ☐ A reação ocorre por um mecanismo concertado no qual formação do intermediário σ e desprotonação acontecem simultaneamente.

Resolução: Para cada alternativa correta assinalada: +4,0 pontos Para cada alternativa incorreta assinalada: -4,0 pontos

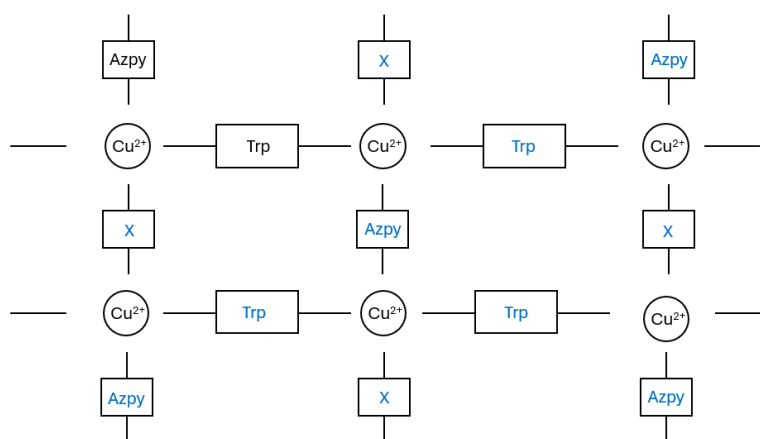
3.6 (24 Pontos)



Resolução: Cada centro Cu^{2+} apresenta geometria aproximadamente octaédrica alongada, mas no esquema solicitado considera-se apenas o plano equatorial. No plano equatorial, três posições são ocupadas por ligantes triptofanato (Trp) e uma posição por azpy. Um dos ligantes Trp coordena ao Cu^{2+} de forma bidentada, formando um quelato através do nitrogênio da amina e de um oxigênio do grupo carboxilato. Um segundo ligante Trp, que também forma um quelato com outro centro metálico da rede, utiliza o outro oxigênio do

grupo carboxilato para coordenar ao Cu^{2+} representado, estabelecendo uma ponte entre dois centros metálicos. A quarta posição equatorial é ocupada por azpy (4,4'-azopiridina), que coordena através de um nitrogênio piridínico e conecta dois centros Cu^{2+} , propagando a estrutura polimérica. Assim, no diagrama:

- As conexões horizontais correspondem às pontes formadas pelos ligantes Trp;
- As conexões verticais correspondem às pontes formadas pelo ligante azpy;
- As posições indicadas por X representam direções onde não há ligação entre centros metálicos no fragmento representado.



Identificação correta das 3 posições de Trp: +6,0 pontos (Pontuação total apenas se e somente se as 3 posições forem corretamente assinaladas). Identificação correta das 4 posições Azpy: +9,0 pontos (Pontuação total apenas se e somente se as 4 posições forem corretamente assinaladas). Identificação correta das 4 posições X: +9,0 pontos (Pontuação total apenas se e somente se as 4 posições forem corretamente assinaladas).

3.7 (8 Pontos)

- ☒ A configuração d^9 do Cu^{2+} resulta em uma ocupação eletrônica assimétrica nos orbitais do conjunto e_g ; a elongação axial reduz a simetria do sistema, estabilizando o orbital d_{z^2} e desestabilizando o orbital $d_{x^2-y^2}$.
- ☐ A distorção ocorre porque os orbitais do conjunto t_{2g} do Cu^{2+} interagem mais fortemente com os ligantes axiais do que com os ligantes situados no plano equatorial.
- ☐ A elongação axial promove a estabilização simultânea de ambos os orbitais do conjunto e_g , eliminando a degenerescência entre eles sem alterar suas energias relativas.
- ☐ A distorção é uma consequência direta de que todos os complexos octaédricos com número ímpar de elétrons nos orbitais d são intrinsecamente instáveis e sofrem distorção estrutural.
- ☐ Este tipo de distorção geométrica é uma propriedade exclusiva de complexos octaédricos que possuem configuração eletrônica d^9 .

Resolução: Alternativa correta assinalada: +8,0 pontos

3.8 (10 Pontos)

Resolução: Na etapa de ativação, cada molécula de H_2O liberada gera um sítio catalítico ativo. Assim, a quantidade de matéria de sítios ativos é igual à quantidade de matéria de água liberada.

$$n(H_2O) = 0,00901 / 18,015$$

$$n(H_2O) = 5,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Logo,

$$n(\text{sítios ativos}) = 5,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{Resposta} = 5,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Resposta correta: +10,0 pontos

3.9 (10 Pontos)

Resolução: Primeiro calcula-se a quantidade de matéria de produto (bifenil).

$$n(\text{produto}) = 0,563 / 154,21$$

$$n(\text{produto}) = 3,65 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

O número médio de moléculas de produto formadas por sítio catalítico (TON) é dado por:

$$\text{TON} = n(\text{produto}) / n(\text{sítios ativos})$$

Usando o valor obtido no item anterior:

$$\text{TON} = (3,65 \times 10^{-3}) / (5,00 \times 10^{-4})$$

$$\text{TON} = 7,30$$

Caso o aluno utilize o valor hipotético fornecido no enunciado:

$$\text{TON} = (3,65 \times 10^{-3}) / (4,50 \times 10^{-4}) \quad \text{TON} = 8,11$$

Resposta = 7,30

Resposta aceitável usando o valor hipotético = 8,11

Resposta correta: +10,0 pontos Pontuação parcial: +5,0 pontos pelo cálculo correto da quantidade de matéria do produto, $n(\text{produto})$.

Problema 4: Eletroquímica e Equilíbrio no Tratamento de Piscinas

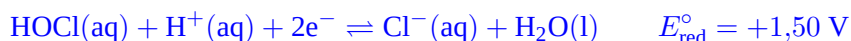
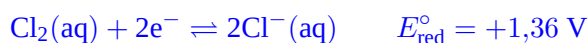
20% do total								
Questão	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	Total
Pontuação	16	16	10	10	12	18	18	100
Nota								

4.1 (16 Pontos)

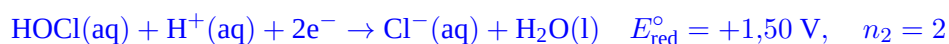
Resolução: A equação global é:



Semirreações de redução (tabeladas):



Para obter a reação global escrita, a semirreação de menor potencial de redução (Cl_2/Cl^-) é invertida (oxidação):



Usando $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, as energias livres padrão das semirreações são:

$$\Delta G_1^\circ = -n_1FE_1^\circ = -(2F)(-1,36 \text{ V}) = +2,72 F$$

$$\Delta G_2^\circ = -n_2FE_2^\circ = -(2F)(1,50 \text{ V}) = -3,00 F$$

Somando:

$$\Delta G_{\text{global}}^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ = -0,28 F$$

Na equação global, o número efetivo de mols de elétrons transferidos é $n = 1$. Assim,

$$\Delta G_{\text{global}}^\circ = -nFE_{\text{global}}^\circ = -FE_{\text{global}}^\circ$$

e, portanto,

$$-0,28 F = -FE_{\text{global}}^\circ \Rightarrow E_{\text{global}}^\circ = +0,28 \text{ V}.$$

Logo,

$$\boxed{\Delta E^\circ = +0,28 \text{ V}}$$

para a reação $\text{HOCl(aq)} + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)}$.

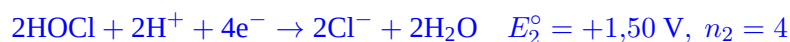
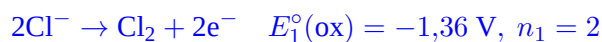
- montagem correta das semirreações: +4 pts;
- cálculo correto da energia livre padrão de cada semirreação: +4 pts;
- cálculo correto da energia livre padrão da reação global: +2 pts;
- valor correto do potencial padrão da reação global: +6 pts.

4.2 (16 Pontos)

Resolução: Semirreações fornecidas (redução):



Invertamos a primeira e duplicamos a segunda:



Somando:



Usando $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$:

$$\Delta G_1^\circ = -(2F)(-1,36) = +2,72F$$

$$\Delta G_2^\circ = -(4F)(1,50) = -6,00F$$

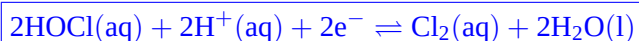
$$\Delta G^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ = -3,28F$$

Para a semirreação resultante, $n = 2$:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \Rightarrow -3,28F = -(2F)E^\circ$$

$$E^\circ = +1,64 \text{ V}$$

Logo, a semirreação pedida é:



com

$$E^\circ = +1,64 \text{ V}$$

- montagem correta das semirreações: +2 pts;
- cálculo correto da energia livre padrão de cada semirreação: +2 pts;
- cálculo correto da energia livre padrão da semirreação final: +2 pts;
- valor correto do potencial padrão de redução da semirreação: +4 pts.
- semirreação final correta: +6 pts.

4.3 (10 Pontos)

Resolução: Para a fase gasosa, usando a lei dos gases ideais,

$$n = \frac{PV}{RT}.$$

Dados:

$$P_{Cl_2} = 0,0010 \text{ atm}, \quad V_{ar} = 1000 \text{ m}^3 = 1,0 \times 10^6 \text{ L},$$

$$T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}, \quad R = 0,08206 \text{ L atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}.$$

Assim,

$$n_{Cl_2(g)} = \frac{(0,0010 \text{ atm})(1,0 \times 10^6 \text{ L})}{0,08206 \text{ L atm mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} \approx \frac{1000}{24,5} \approx 40,8 \text{ mol}.$$

Portanto, o número de mols de cloro gasoso liberado no ambiente é

$$n_{Cl_2(g)} \approx 40,8 \text{ mol}.$$

- montagem correta da equação dos gases ideais: +4 pts;
- cálculo correto da quantidade de substância: +6 pts;

4.4 (10 Pontos)

Resolução: Pela lei de Henry, $C = K_H P$.

$$C_{Cl_2(aq)} = (0,062 \text{ mol L}^{-1}\text{atm}^{-1})(0,0010 \text{ atm}) = 6,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}.$$

Logo,

$$C_{Cl_2(aq)} = 6,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}.$$

- montagem correta da lei de Henry: +4 pts;
- cálculo correto da concentração de cloro dissolvido: +6 pts;

4.5 (12 Pontos)

Resolução: Vamos montar o balanço em termos de “cloro como átomo de Cl”, vindo apenas de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ e HCl , distribuído entre todas as formas possíveis após o equilíbrio.

Seja $n_{\text{Cl},\text{total}}$ o número total de mols de átomos de cloro introduzidos pelos reagentes (apenas $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ e HCl). Após o equilíbrio, esse total encontra-se distribuído entre:

- hipoclorito em solução, OCl^- ;
- ácido hipocloroso, HOCl ;
- cloro gasoso no ar, $\text{Cl}_2(\text{g})$;
- cloro dissolvido na água, $\text{Cl}_2(\text{aq})$;
- cloreto em solução, Cl^- .

Escrevendo o balanço de massas em termos de mols de átomos de cloro, temos:

$$n_{\text{Cl},\text{total}} = n_{\text{Cl em OCl}^-} + n_{\text{Cl em HOCl}} + n_{\text{Cl em Cl}_2(\text{g})} + n_{\text{Cl em Cl}_2(\text{aq})} + n_{\text{Cl em Cl}^-}.$$

Como cada espécie acima contém 1 átomo de Cl por unidade de fórmula, exceto Cl_2 , que contém 2, o balanço pode ser reescrito em termos dos mols das espécies químicas:

$$n_{\text{Cl},\text{total}} = n_{\text{OCl}^-} + n_{\text{HOCl}} + 2 n_{\text{Cl}_2(g)} + 2 n_{\text{Cl}_2(aq)} + n_{\text{Cl}^-}.$$

Sabendo que o volume total de água da piscina é $V_{\text{H}_2\text{O}}$, podemos escrever os números de mol de OCl^- e HOCl como produto de suas concentrações pelaquele volume:

$$n_{\text{OCl}^-} = [\text{OCl}^-] V_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{e} \quad n_{\text{HOCl}} = [\text{HOCl}] V_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Substituindo na equação de balanço:

$$n_{\text{Cl},\text{total}} = [\text{OCl}^-] V_{\text{H}_2\text{O}} + [\text{HOCl}] V_{\text{H}_2\text{O}} + 2 n_{\text{Cl}_2(g)} + 2 n_{\text{Cl}_2(aq)} + n_{\text{Cl}^-}.$$

Usando a relação de equilíbrio

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{OCl}^-]}{[\text{HOCl}]} \Rightarrow [\text{HOCl}] = \frac{[\text{H}^+][\text{OCl}^-]}{K_a},$$

podemos reescrever o balanço de cloro como

$$n_{\text{Cl},\text{total}} = [\text{OCl}^-] V_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{[\text{H}^+][\text{OCl}^-]}{K_a} V_{\text{H}_2\text{O}} + 2 n_{\text{Cl}_2(g)} + 2 n_{\text{Cl}_2(aq)} + n_{\text{Cl}^-}.$$

A partir da equação acima colocamos $[\text{OCl}^-]$ em evidência:

$$n_{\text{Cl},\text{total}} = [\text{OCl}^-] V_{\text{H}_2\text{O}} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right) + 2 n_{\text{Cl}_2(g)} + 2 n_{\text{Cl}_2(aq)} + n_{\text{Cl}^-}.$$

Mas:

$$1 = \frac{[\text{OCl}^-] V_{\text{H}_2\text{O}} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)}{n_{\text{Cl},\text{total}}} + \frac{2 n_{\text{Cl}_2(g)}}{n_{\text{Cl},\text{total}}} + \frac{2 n_{\text{Cl}_2(aq)}}{n_{\text{Cl},\text{total}}} + \frac{n_{\text{Cl}^-}}{n_{\text{Cl},\text{total}}}.$$

Reconhecendo que

$$\alpha \equiv \frac{[\text{OCl}^-] V_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{Cl},\text{total}}}$$

é a fração em mols de cloro presente na forma de hipoclorito (OCl^-), a equação anterior pode ser reescrita como

$$1 = \alpha \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right) + \frac{2 n_{\text{Cl}_2(g)}}{n_{\text{Cl},\text{total}}} + \frac{2 n_{\text{Cl}_2(aq)}}{n_{\text{Cl},\text{total}}} + \frac{n_{\text{Cl}^-}}{n_{\text{Cl},\text{total}}}.$$

Pelo enunciado, a fração de cloro presente como $\text{Cl}_2(g)$, $\text{Cl}_2(aq)$ e Cl^- é igual a 5%, isto é,

$$\frac{2 n_{\text{Cl}_2(g)}}{n_{\text{Cl},\text{total}}} + \frac{2 n_{\text{Cl}_2(aq)}}{n_{\text{Cl},\text{total}}} + \frac{n_{\text{Cl}^-}}{n_{\text{Cl},\text{total}}} = 0,05.$$

Substituindo na equação anterior,

$$1 = \alpha \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right) + 0,05,$$

Logo,

$$0,95 = \alpha \frac{K_a + [\text{H}^+]}{K_a}.$$

Da relação obtida,

$$0,95 = \alpha \frac{K_a + [\text{H}^+]}{K_a}, \Rightarrow \alpha = 0,95 \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]}.$$

Substituindo $K_a = 3,0 \times 10^{-8}$ e $[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-3}$:

$$\alpha = 0,95 \frac{3,0 \times 10^{-8}}{3,0 \times 10^{-8} + 1,0 \times 10^{-3}} \Rightarrow \alpha \approx 0,95 \frac{3,0 \times 10^{-8}}{1,0 \times 10^{-3}} = 2,85 \times 10^{-5}.$$

Portanto,

$$\alpha = 2,85 \times 10^{-3}\%.$$

- cada uma das 5 espécies consideradas no balanço de massas: +1 pt por cada espécie (total de +5 pts);
- cálculo de α apenas com o equilíbrio hipocloroso/hipoclorito: +2 pts;
- cálculo completo de α usando todas as espécies: +5 pts.

4.6 (18 Pontos)

Resolução: Do item 4.4, a concentração de cloro dissolvido é

$$C_{\text{Cl}_2(aq)} = 6,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}.$$

Para a alíquota de $V = 500,00 \text{ mL} = 0,50000 \text{ L}$,

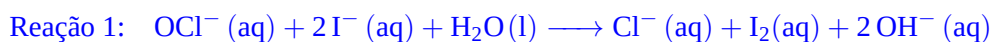
$$n_{\text{Cl}_2(aq)} = C_{\text{Cl}_2(aq)} V = (6,2 \times 10^{-5})(0,50000) = 3,1 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Como, na preparação da amostra, cada mol de $\text{Cl}_2(aq)$ foi convertido em 2 mols de ClO^- ,

$$n_{\text{ClO}^-}^{(\text{de Cl}_2(aq))} = 2 n_{\text{Cl}_2(aq)} = 2(3,1 \times 10^{-5}) = 6,2 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Na alíquota analisada, o hipoclorito titulado é a soma do hipoclorito proveniente do $\text{Cl}_2(aq)$ dissolvido e daquele originado do ácido hipocloroso.

As reações envolvidas na titulação são:



Da estequiometria, 1 mol de OCl^- produz 1 mol de I_2 , que consome 2 mols de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; logo:



Com $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,0128 \text{ mol L}^{-1}$ e $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 12,50 \text{ mL} = 0,01250 \text{ L}$,

$$n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = C V = 0,0128 \times 0,01250 = 1,60 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Assim, o número total de mols de hipoclorito titulado na alíquota vale:

$$n_{\text{OCl}^-}^{(\text{total, alíquota})} = \frac{1}{2} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = \frac{1}{2} (1,60 \times 10^{-4}) = 8,0 \times 10^{-5} \text{ mol.}$$

Esse valor corresponde a

$$n_{\text{OCl}^-}^{(\text{total})} = n_{\text{OCl}^-}^{(\text{de Cl}_2(\text{aq}))} + n_{\text{OCl}^-}^{(\text{de HOCl})},$$

com

$$n_{\text{OCl}^-}^{(\text{de Cl}_2(\text{aq}))} = 6,2 \times 10^{-5} \text{ mol.}$$

O número de mols de hipoclorito proveniente do ácido hipocloroso é, portanto,

$$n_{\text{OCl}^-}^{(\text{de HOCl})} = 8,0 \times 10^{-5} - 6,2 \times 10^{-5} = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Como a relação estequiométrica entre HOCl e OCl^- é 1:1

$$n_{\text{HOCl}} = n_{\text{OCl}^-}^{(\text{de HOCl})} = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

E assim, a concentração de ácido hipocloroso na alíquota é:

$$[\text{HOCl}] = \frac{n_{\text{HOCl}}}{0,50000 \text{ L}} = 3,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}.$$

$$[\text{HOCl}]_{\text{piscina}} = 3,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Alternativa (usando $C_{\text{Cl}_2(\text{aq})} = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$):

Na alíquota de $V = 0,50000 \text{ L}$,

$$n_{\text{Cl}_2(\text{aq})} = C_{\text{Cl}_2(\text{aq})} V = (3,0 \times 10^{-5})(0,50000) = 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.}$$

Cada mol de $\text{Cl}_2(\text{aq})$ origina 2 mols de ClO^- :

$$n_{\text{ClO}^-}^{(\text{de Cl}_2(\text{aq}))} = 2 n_{\text{Cl}_2(\text{aq})} = 2(1,5 \times 10^{-5}) = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol.}$$

Com o hipoclorito total titulado,

$$n_{\text{OCl}^-}^{(\text{total})} = 8,0 \times 10^{-5} \text{ mol,}$$

temos o hipoclorito proveniente apenas do ácido hipocloroso:

$$n_{\text{OCl}^-}^{(\text{de HOCl})} = 8,0 \times 10^{-5} - 3,0 \times 10^{-5} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.}$$

Como a relação HOCl : OCl^- é 1:1,

$$n_{\text{HOCl}} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol,}$$

e a concentração correspondente na alíquota de 500 mL é

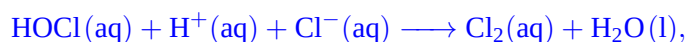
$$[\text{HOCl}] = \frac{5,0 \times 10^{-5}}{0,50000} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

$$[\text{HOCl}]_{\text{piscina}} \approx 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

- número de mols correto para o hipoclorito a partir do cloro dissolvido: +2 pts;
- cálculo correto do número de mols de hipoclorito total: +8 pts;
- cálculo correto do número de mols de ácido hipocloroso: +4 pts;
- cálculo correto da concentração de ácido hipocloroso: +4 pts.

4.7 (18 Pontos)

Resolução: Pela reação



cada mol de HOCl que reage com Cl^- forma 1 mol de Cl_2 .

Do item 4.3, o número de mols de cloro gasoso no ambiente foi

$$n_{\text{Cl}_2(\text{g})} \approx 40,8 \text{ mol.}$$

Do item 4.4, a concentração de $\text{Cl}_2(\text{aq})$ em equilíbrio vale

$$C_{\text{Cl}_2(\text{aq})} = 6,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}.$$

Com o volume de água da piscina $V_{\text{H}_2\text{O}} = 500 \text{ m}^3 = 5,0 \times 10^5 \text{ L}$,

$$n_{\text{Cl}_2(\text{aq})} = C_{\text{Cl}_2(\text{aq})} V_{\text{H}_2\text{O}} = (6,2 \times 10^{-5})(5,0 \times 10^5) \approx 31 \text{ mol.}$$

Assim, o total de Cl_2 formado é

$$n_{\text{Cl}_2}^{(\text{total})} = n_{\text{Cl}_2(\text{g})} + n_{\text{Cl}_2(\text{aq})} \approx 40,8 + 31 \approx 71,8 \text{ mol,}$$

o que corresponde a

$$n_{\text{HOCl, reagido}} \approx 71,8 \text{ mol.}$$

Do item 4.6, a concentração de HOCl em equilíbrio é

$$[\text{HOCl}] = 3,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1},$$

logo o número de mols de HOCl remanescente na piscina é

$$n_{\text{HOCl, rem}} = [\text{HOCl}] V_{\text{H}_2\text{O}} = (3,6 \times 10^{-5})(5,0 \times 10^5) \approx 18 \text{ mol.}$$

Portanto, o total de HOCl gerado a partir do hipoclorito de cálcio:

$$n_{\text{HOCl, total}} = n_{\text{HOCl, reagido}} + n_{\text{HOCl, rem}} \approx 71,8 + 18 \approx 89,8 \text{ mol.}$$

Cada mol de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ produz 2 mols de HOCl, de modo que

$$n_{\text{Ca}(\text{ClO})_2} = \frac{n_{\text{HOCl, total}}}{2} \approx \frac{89,8}{2} \approx 44,9 \text{ mol.}$$

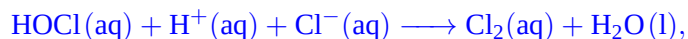
Com a massa molar $M(\text{Ca}(\text{ClO})_2) = 142,98 \text{ g mol}^{-1}$,

$$m_{\text{Ca}(\text{ClO})_2} = n_{\text{Ca}(\text{ClO})_2} M \approx 44,9 \times 142,98 \approx 6,4 \times 10^3 \text{ g} = 6,4 \text{ kg.}$$

$$m_{\text{Ca}(\text{ClO})_2} \approx 6,4 \text{ kg}$$

Resolução alternativa (usando os valores sugeridos):

Pela reação



cada mol de HOCl que reage forma 1 mol de Cl_2 .

Usando os valores sugeridos:

$$n_{\text{Cl}_2(\text{g})} = 20 \text{ mol}, \quad C_{\text{Cl}_2(\text{aq})} = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1},$$

$$[\text{HOCl}] = 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}, \quad V_{\text{H}_2\text{O}} = 5,0 \times 10^5 \text{ L}.$$

Mols de Cl_2 dissolvido:

$$n_{\text{Cl}_2(\text{aq})} = C_{\text{Cl}_2(\text{aq})} V_{\text{H}_2\text{O}} = (3,0 \times 10^{-5})(5,0 \times 10^5) = 15 \text{ mol}.$$

Total de Cl_2 formado:

$$n_{\text{Cl}_2}^{(\text{total})} = n_{\text{Cl}_2(\text{g})} + n_{\text{Cl}_2(\text{aq})} = 20 + 15 = 35 \text{ mol},$$

logo

$$n_{\text{HOCl, reagido}} = 35 \text{ mol}.$$

HOCl remanescente:

$$n_{\text{HOCl, rem}} = [\text{HOCl}] V_{\text{H}_2\text{O}} = (2,0 \times 10^{-5})(5,0 \times 10^5) = 10 \text{ mol}.$$

Assim,

$$n_{\text{HOCl, total}} = n_{\text{HOCl, reagido}} + n_{\text{HOCl, rem}} = 35 + 10 = 45 \text{ mol}.$$

Cada mol de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ produz 2 mols de HOCl, então

$$n_{\text{Ca}(\text{ClO})_2} = \frac{n_{\text{HOCl, total}}}{2} = \frac{45}{2} = 22,5 \text{ mol}.$$

Com $M(\text{Ca}(\text{ClO})_2) = 142,98 \text{ g mol}^{-1}$,

$$m_{\text{Ca}(\text{ClO})_2} = 22,5 \times 142,98 \approx 3,2 \times 10^3 \text{ g} = 3,2 \text{ kg}.$$

$$m_{\text{Ca}(\text{ClO})_2} \approx 3,2 \text{ kg} \quad (\text{usando os valores alternativos})$$

- cálculo correto do número de mols de cloro dissolvido: +2 pts;
- cálculo correto do número de mols de ácido hipocloroso dissolvido: +2 pts;
- cálculo correto do número de mols de ácido hipocloroso que gera todo o cloro (dissolvido e gasoso): +4 pts;
- cálculo correto da número de mols de ácido hipocloroso total: +2 pts.
- cálculo correto do número de mols de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$: +4 pts;
- cálculo correto da massa de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$: +4 pts

Problema 5: Epoxidação de alcenos

20% do total								
Questão	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	Total
Pontuação	15	15	14	6	16	16	18	100
Nota								

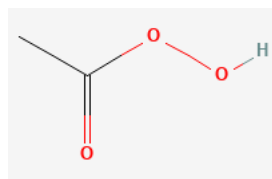
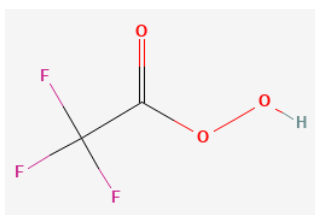
5.1 (15 Pontos)

- ☒ **A epoxidação por perácidos ocorre com adição *syn* ao alceno.**
- ☐ Um alceno *cis* sempre gera um único epóxido opticamente ativo.
- ☐ Um alceno *trans* pode gerar um epóxido *meso*.
- ☒ **Não há inversão de configuração em nenhum dos carbonos da dupla durante a epoxidação.**
- ☒ **A epoxidação por perácidos é uma reação estereoespecífica: um alceno *cis* gera apenas epóxido *cis*, e um alceno *trans* gera apenas epóxido *trans*.**

Resolução:

- **V** A formação simultânea das duas ligações C–O no mecanismo concertado faz com que o oxigênio seja adicionado pela mesma face da dupla (adição *syn*).
- **F** Um alceno *cis* simétrico gera epóxido *meso* (opticamente inativo) e alceno *cis* assimétrico pode gerar mistura racêmica, de modo que nem sempre o produto é único e opticamente ativo.
- **F** Alcenos *trans* simétricos ou assimétricos geram misturas racêmicas e não podem gerar epóxido *meso*.
- **V** Como não há carbocátion intermediário, a geometria relativa dos substituintes é preservada e não ocorre inversão de configuração nos carbonos da dupla.
- **V** A epoxidação é estereoespecífica porque alcenos *cis* e *trans* mantêm, respectivamente, relações *cis* e *trans* entre substituintes no epóxido formado.
- marcação correta de cada assertiva verdadeira: +15 pts;
- marcar assertiva falsa como verdadeira: -5 pts por marcação;
- marcar assertiva verdadeira como falsa: -5 pts por marcação;
- não há pontuação negativa;

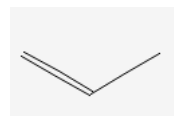
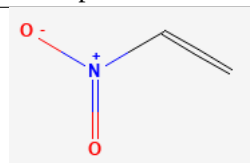
5.2 (15 Pontos)



ácido peroxitrifluoroacético



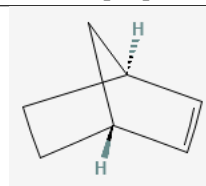
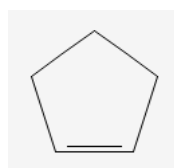
ácido peroxiacético



☐ nitroeteno



propeno



☐ ciclopenteno

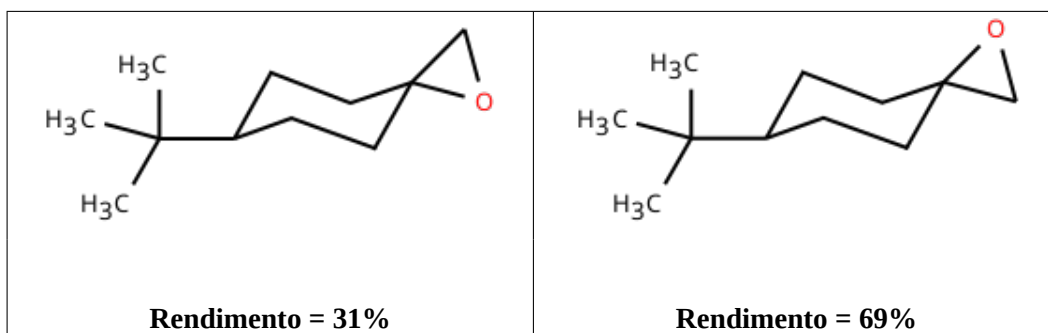


norborneno

Na adição eletrofílica aqui tratada, grupos retiradores no perácido tornam-o mais eletrofílico, enquanto grupos doadores na dupla aumentam a densidade de carga, favorecendo a reação. O grupo nitro é retirador de carga. A maior tensão no norborneno torna-o mais reativo do que o ciclopenteno.

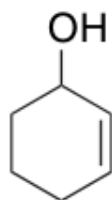
- cada acerto vale: +5 pts;
- cada erro retira: -5 pts;
- Não há pontuação negativa.

5.3 (14 Pontos)

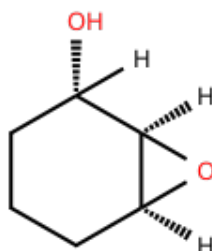


Resolução:

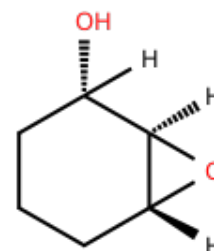
- cada estrutura correta associada ao seu rendimento correto: +7 pts por estrutura;
- inversão da associação dos rendimentos, porém estruturas corretas: +8 pts;
- estruturas parcialmente corretas: +2 pts por estrutura;



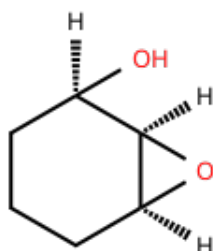
ciclohex-2-en-1-ol



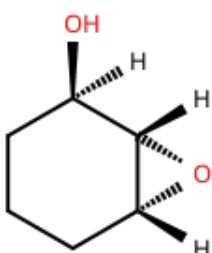
☐ (a)



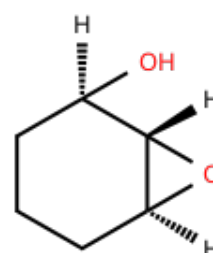
☐ (b)



☒ (c)



☐ (d)



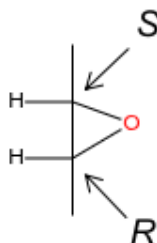
☐ (e)

5.4 (6 Pontos) **Resolução:**

- letra C é a correta: +6 pts;

5.5 (16 Pontos)

Resolução:

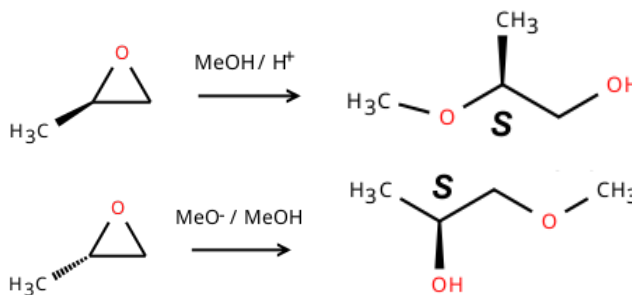


As metilas na vertical estão para trás e os hidrogênios na horizontal estão para frente. Assim, o giro 1 - 2 - 3 horário corresponde ao centro quiral S e o giro 1 - 2 - 3 anti-horário corresponde ao centro quiral R.

- estrutura correta: +10 pts;
- cada configuração correta: +3 pts por configuração;

5.6 (16 Pontos)

Resolução:



- estrutura correta: +5 pts por estrutura;
- estrutura parcialmente correta: +2 pts por estrutura;
- cada configuração de carbono quiral correta: +3 pts por configuração;

5.7 (18 Pontos)

- ☒ Na abertura nucleofílica de um epóxido assimétrico em meio ácido aquoso, o ataque nucleofílico ocorre preferencialmente no carbono mais substituído, levando predominantemente ao produto de orientação Markovnikov.
- ☒ Em meio básico, por exemplo na reação de um epóxido com metóxido de sódio em metanol, o nucleófilo ataca preferencialmente o carbono menos substituído do anel epóxido, gerando um produto de orientação anti-Markovnikov.
- ☒ A abertura nucleofílica do óxido de estireno em presença de um ácido de Lewis como SnCl_4 ocorre preferencialmente no carbono benzílico, devido à estabilização da carga positiva por ressonância, resultando em um produto do tipo Markovnikov.
- ☐ A abertura do óxido de estireno catalisada por SnCl_4 ocorre majoritariamente no carbono menos substituído do epóxido, pois o fator estérico domina o processo, levando ao produto anti-Markovnikov.
- ☒ A abertura nucleofílica do epóxido derivado de 1-arilciclohexeno em meio ácido pode envolver um intermediário carbocatiônico relativamente estável, o que pode levar à formação de misturas de produtos estereoisoméricos.
- ☐ A observação de produtos *cis* e *trans* na abertura nucleofílica de um epóxido em meio ácido é consistente com um mecanismo concertado estritamente do tipo $\text{S}_\text{N}2$, no qual não há formação de intermediários carbocatiônicos.

Resolução:

- (V) Na abertura nucleofílica de um epóxido assimétrico em meio ácido aquoso, o ataque nucleofílico ocorre preferencialmente no carbono mais substituído, levando predominantemente ao produto de orientação Markovnikov.
Em meio ácido há ativação por protonação e caráter carbocatiônico no carbono mais substituído, favorecendo ataque nesse centro.
- (V) Em meio básico, por exemplo na reação de um epóxido com metóxido de sódio em metanol, o nucleófilo ataca preferencialmente o carbono menos substituído do anel

epóxido, gerando um produto de orientação anti-Markovnikov.

Em meio básico a abertura é SN2 pura, controlada por impedimento estérico e favorecendo o carbono menos substituído.

- (V) A abertura nucleofílica do óxido de estireno em presença de um ácido de Lewis como SnCl_4 ocorre preferencialmente no carbono benzílico, devido à estabilização da carga positiva por ressonância, resultando em um produto do tipo Markovnikov.

A coordenação ao ácido de Lewis gera forte caráter carbocatiônico benzílico, estabilizado por ressonância, favorecendo o ataque nesse carbono.

- (F) A abertura do óxido de estireno catalisada por SnCl_4 ocorre majoritariamente no carbono menos substituído do epóxido, pois o fator estérico domina o processo, levando ao produto anti-Markovnikov.

Nessas condições o controle é eletrônico (carbocátion benzílico estabilizado) e não estérico, dando produto Markovnikov.

- (V) A abertura nucleofílica do epóxido derivado de 1-arilciclohexeno em meio ácido pode envolver um intermediário carbocatiônico relativamente estável, o que pode levar à formação de misturas de produtos estereoisoméricos.

O carbocátion alílico/benzílico intermediário é estabilizado, permitindo rearranjos ou recombinações que geram mistura estereoisomérica.

- (F) A observação de produtos *cis* e *trans* na abertura nucleofílica de um epóxido em meio ácido é consistente com um mecanismo concertado estritamente do tipo SN2, no qual não há formação de intermediários carbocatiônicos.

A formação de produtos cis e trans indica perda de memória esterequímica, compatível com intermediários carbocatiônicos e não com SN2 concertado.

- marcação correta de cada assertiva verdadeira: +18 pts;
- marcar assertiva falsa como verdadeira: -5 pts por marcação;
- marcar assertiva verdadeira como falsa: -5 pts por marcação;
- não há pontuação negativa;