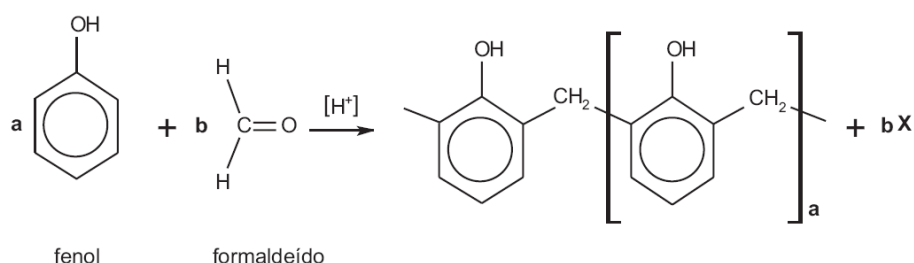


Comentário à prova 642 (Química para o 12º ano, 1ª fase) realizada em 23/06/2006

No Grupo II.3. é apresentado o seguinte enunciado (a formatação a negrito sublinhado de algumas passagens é da nossa autoria):

3. A *baquelite*, polímero usado como isolante eléctrico, faz parte da constituição de uma lâmpada fluorescente.

Polímeros lineares, conhecidos pela designação comum de *novolac*, são precursores da *baquelite*, e ambos podem ser produzidos através da reacção entre o fenol e o formaldeído (ou metanal), em meio ácido, traduzida pela equação química



em que **X** representa um produto da reacção que se liberta no processo de polimerização. A formação de polímeros de cadeia linear (*novolac*) ou reticulada (*baquelite*) depende das quantidades de fenol (a) e de formaldeído (b) usadas.

A *baquelite*, sólido não degradável, é obtida quando se faz reagir o fenol com excesso de formaldeído.

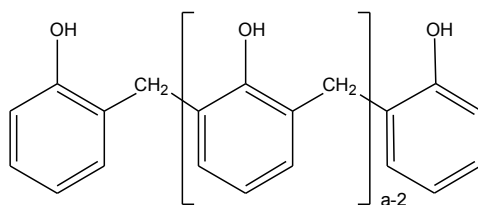
3.1. Relativamente à equação química acima referida, seleccione, de entre as alternativas indicadas de **(A)** a **(D)**, a **correcta**.

- (A)** O produto da reacção representado por **X** corresponde à molécula de oxigénio, O_2 .
- (B)** A reacção entre o fenol e o formaldeído dá-se em posições meta (ou 1,3) do anel benzénico.
- (C)** Para qualquer *novolac* formado, a relação entre **(a)** e **(b)** é traduzida pela expressão $a > b$.
- (D)** A unidade estrutural da família dos *novolac* tem fórmula química condensada, C_8H_7O .

Este enunciado enferma de dois erros formais que consideramos graves sobretudo no âmbito de um enunciado com a importância dramática que este tem para milhares de jovens:

1º) Como está escrita, a equação viola o princípio da conservação de massa. Repare-se que não se trata de um mero esquema cujo objectivo seja por exemplo ilustrar um mecanismo reaccional mas de algo que está classificado no próprio enunciado como equação química. Para que fosse observado, o índice **a** do 2º membro deveria ser $a-1$ e

no fenol escrito à esquerda não deveria existir o traço que lá está que, segundo a convenção da IUPAC representará um grupo CH_3 . Ou então representar a unidade estrutural do polímero apenas pela parte dentro do parêntesis recto e aí o índice seria **a**. Haveria ainda outras alternativas como, por exemplo, representar a unidade estrutural do polímero como está, dentro do parêntesis recto, e, de cada um dos lados, os grupos terminais. No caso do novolac aqui referido (há outros novolacs...) as espécies finais que se formam por reacção entre o fenol e o formaldeído (sem adição extra de terminadores ou iniciadores de reacção) são espécies terminadas por fenóis ligados entre si por grupos CH_2 e com um número médio de fenóis bastante pequeno (repare-se que no caso da pergunta de exame é de cerca de 10)¹. O que todos têm em comum é o facto de o número de moles de fenol que reage ser sempre igual ao número de moles de formaldeído + 1. Estamos longe da situação em que a cadeia pode ser considerada uma cadeia infinita. A importância relativa dos grupos terminais é assim grande, pelo que ganha sentido representá-los. Nesse caso, um dos produtos da reacção seria a estrutura representada dentro do parêntesis recto ladeada por dois grupos fenol, sendo o índice do parêntesis recto dado por **a-2**:

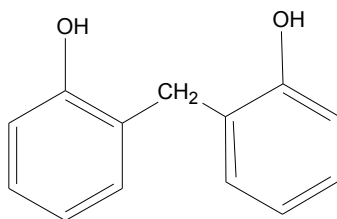


Portanto, embora não seja possível atribuir valores a **a** e **b** (que vão depender da composição da mistura reaccional como veremos mais à frente) o que está garantido é que $\mathbf{a=b+1}$. E o esquema apresentado tornar-se-ia digno do nome pelo qual os autores o baptizaram: equação química.

2º) No mesmo enunciado, e após a escrita da “equação química”, os autores decidem designar a composição da mistura reaccional pelas mesmas letras **a** e **b** o que é uma opção grave. Deveriam ter escolhido outros símbolos, por exemplo: **x** e **y** (ou α e β ou $\mathbf{a'}$ e $\mathbf{b'}$ ou qualquer dos outros milhares, se não milhões de alternativas que haveria). Para o que se segue e para os autores da prova e os consultores acreditados pelo Ministério, cuja opinião continua a ser a de que a questão não tem erros, poderem entender a diferença entre proporções de combinação (**a** e **b**, no caso presente) e proporções na mistura reaccional, vou escolher o par **x** e **y** para representar, respectivamente, o número de moles² de fenol e de formaldeído na mistura reaccional. Quando $\mathbf{x/y=10}$, por exemplo, praticamente só se formam entidades com 2 fenóis (o composto di-hidroxi-di-fenilmetano) sendo, por isso o $\bar{\mathbf{a}} \approx 2$ e o $\bar{\mathbf{b}} \approx 1$ ($\mathbf{a/b} \approx 2$ muitíssimo diferente de $\mathbf{x/y}$) ficando na mistura reaccional muito fenol por reagir.

¹ Ver, por exemplo, Malcom P. Stevens, “Polymer Chemistry. An introduction”, Oxford Univ. Press, New York, 1999, pág. 399-401.

² Optámos aqui por falar em número de moles e não de quantidade de substância, como agora é adoptado no ensino secundário, para evitar ambiguidades.



di-hidroxi-di-fenilmetano

Já quando $x/y=10/9$, por exemplo, $\bar{a} \sim 10$ e $\bar{b} \sim 9$ reagindo praticamente todo o fenol (e todo o formaldeído, é claro, senão, haveria reticulação e deixaríamos de ter um polímero linear). O **a** e o **b** variam muito de uma situação para outra pelo que não deverá explicitar-se o seu valor na equação química mas a relação entre **a** e **b** mantém-se: $\mathbf{a=b+1}$. Ou seja, a equação poderá escrever-se sem qualquer perda de generalidade com o coeficiente **a** a preceder o fenol, com **a-1** a preceder o formaldeído e com as mudanças acima sugeridas no 2º membro da equação. E então sim: chamar-lhe, com propriedade, uma equação química. E esses coeficientes não têm nada a ver com a composição da mistura reaccional!

Nenhuma destas questões aqui levantadas, embora relatem a existência de erros conceptuais graves nos levaria a pedir a anulação da pergunta 3.1 se estes erros não tivessem consequências para o desempenho do aluno nesta questão. Acontece que uma das afirmações (que é SÓ a afirmação que deve ser seleccionada pelo aluno como certa...) tem a ver com **a** e com **b**. E aqui começa verdadeiramente o problema: a que **a** e **b** se referem? Ao da “equação química”, ou ao do texto? Se for ao do texto, o aluno é informado de que para $\mathbf{a < b}$ obteria baquelite e por isso pode deduzir que o novolac seria obtido nas restantes situações ou seja $\mathbf{a \geq b}$ (o que é falso: para $\mathbf{a=b}$ já ocorre alguma reticulação mas essa informação não está contida no enunciado³). Mas a afirmação (C) só contempla a hipótese $\mathbf{a > b}$. Logo concluiria que também a frase (C) estaria incorrecta (as restantes frases também estão indubitavelmente erradas). Mas se considerar o **a** e o **b** da equação química, a situação é ainda pior: 1) se o aluno comparar os dois membros, fica baralhado porque não há conservação de massa e sentir-se-á incapaz de raciocinar sobre **a** e **b**; 2) se olhar apenas para o segundo membro da equação, fará o seguinte balanço: número de moles de CH₂ (que provêm integralmente do formaldeído, e por isso tem de ser igual a **b**) é dado por $\mathbf{a+1}$ (**a** dentro do parêntesis recto mais um fora dele). Vem, por isso, $\mathbf{a+1=b}$ e, portanto $\mathbf{a < b}$. Em qualquer dos casos será incapaz de seleccionar a hipótese (C) como certa. Como se vê, em nenhuma das opções, um aluno que raciocine escorreitamente pode concluir que a afirmação (C) esteja correcta. Quem acertou então nesta questão? Algum aluno que tenha respondido à questão como quem joga no totoloto. Como o aluno sabe que não perde nada em responder errado, pode arriscar responder numa qualquer opção e ter sorte. O GAVE está no seu direito de neutralizar ou não a questão. Não pode é argumentar que não a neutraliza porque considera que a questão está bem formulada.

Lisboa, 29 de Junho de 2006
A SPQ

³ Ainda me ocorreu que o aluno tivesse estudado este sistema em particular e tivesse um conhecimento profundo do mecanismo reaccional que o levasse a saber que só com excesso de fenol (com grande disponibilidade de posições orto) não ocorresse a reticulação e portanto se obtivesse a forma linear – o novolac. Mas nesse caso não se entende preâmbulo tão longo no enunciado. Mais tarde, pela reacção de alguns professores de liceu, vim a perceber que está longe de ser esse o caso.