

## Soluções

### Questão 1: Mundo do Fósforo

#### Item a)

i)

$$\frac{30,97 \text{ g(P)}}{94,97 \text{ g(PO}_4^{3-})} = \frac{5,16 \text{ mg(P)}}{x \text{ mg(PO}_4^{3-})} \Rightarrow x = 15,82 \text{ mg dm}^{-3}$$

ii)

$$m_{\text{PO}_4^{3-}} = (15,82 \text{ mg dm}^{-3}) \times (50 \text{ cm}^3) \times \left( \frac{1 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \right) = 0,791 \text{ mg}$$

iii)

$$1 \text{ g de solo contém PO}_4^{3-} = \frac{0,791 \text{ mg}}{5 \text{ g}} = \boxed{0,158 \text{ mg/g}} \quad (1 \text{ ponto})$$

#### Item b)

O fosfato é determinado pelo método do azul de molibdênio, e a absorvância total é aditiva:

$$A_{\text{total}} = A_{\text{ajuste}} + A_{\text{amostra}}$$

i) Expressão da Lei de Beer-Lambert em termos aditivos (em transmitância  $T$  ou absorvância  $A$ ):

$$A_{\text{total}} = A_{\text{ajuste}} + A_{\text{amostra}}$$

ou

$$-\log_{10}(T_{\text{total}}) = -\log_{10}(T_{\text{ajuste}}) - \log_{10}(T_{\text{amostra}})$$

(1 ponto)

ii) Cálculo da Transmitância de Ajuste ( $T_{\text{ajuste}}$ ):

$$A_{\text{ajuste}} = \varepsilon b c_{\text{ref}} = (6720 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}) \times (1 \text{ cm}) \times (7,5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}) = 0,504$$

$$T_{\text{ajuste}} = 10^{-0,504} = 0,3133 \quad (1 \text{ ponto})$$

iii) Método 1 (Cálculo via Transmitância Total):

- Transmitância total:  $T_{\text{total}} = T_{\text{ajuste}} \times T_{\text{medido}} = 0,3133 \times 0,55 = 0,1723$  (1 ponto)
- Concentração:

$$C_{\text{amostra}} = \frac{-\log_{10}(0,1723)}{6720 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \times 1 \text{ cm}} = \boxed{1,136 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}} \quad (1 \text{ ponto})$$

iv) Ou Método 2 (Cálculo via Absorvância Total):

- Absorvância total:  $A_{\text{total}} = -\log_{10}(0,55) + 0,504 = 0,2596 + 0,504 = 0,7636$  (1 ponto)
- Concentração:

$$C_{\text{amostra}} = \frac{0,7636}{6720 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \times 1 \text{ cm}} = \boxed{1,136 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}} \quad (1 \text{ ponto})$$

**Item c)**

i)

$$C_o = \frac{A}{\varepsilon_o b} = \frac{0,200}{5000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \times 1 \text{ cm}} = 4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$n_o = C_o \cdot V_o = (4 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3) \times (5,0 \text{ cm}^3) \times \left( \frac{1 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \right) = 2 \times 10^{-7} \text{ mol} \quad (0,5 \text{ ponto})$$

ii)

$$C_w = \frac{C_o}{K_{ow}} = \frac{4 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3}{5,0} = 8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \quad (0,5 \text{ ponto})$$

iii)

$$n_w = C_w \cdot V_w = (8 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3) \times (100 \text{ cm}^3) \times \left( \frac{1 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \right) = 8 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

$$n_{\text{total}} = n_o + n_w = 2 \times 10^{-7} \text{ mol} + 8 \times 10^{-7} \text{ mol} = 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \quad (0,5 \text{ ponto})$$

iv)

$$m_P = n_{\text{total}} \times M_P = (1 \times 10^{-6} \text{ mol}) \times (30,97 \text{ g/mol}) \times (1000 \text{ mg/g}) = \boxed{0,031 \text{ mg}} \quad (0,5 \text{ ponto})$$

**Item d)**

i)

$$c_{\text{CePO}_4} = \frac{m_{\text{CePO}_4}}{M_{\text{CePO}_4} \cdot V} \approx 1,226 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{Ce}^{3+}] = c_{\text{CePO}_4} = 1,226 \times 10^{-7} \text{ M}$$

ii)

$$c_{P_{\text{total}}} = c_{P, \text{ inicial}} + c_{P, \text{ da monazita}} \approx 1,872 \times 10^{-7} \text{ M}$$

iii)

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \alpha_{\text{PO}_4^{3-}} \cdot c_{P_{\text{total}}} = (2,34 \times 10^{-5}) \cdot (1,872 \times 10^{-7} \text{ M}) \approx 4,38 \times 10^{-12} \text{ M}$$

iv)

$$K_{\text{sp}}^{\text{monazita}} = [\text{Ce}^{3+}] \cdot [\text{PO}_4^{3-}] \approx \boxed{5,37 \times 10^{-19}}$$

(total: 2 pontos; penalidade de -0,5 pontos por erros de cálculo; falha em considerar a protonação de  $\text{PO}_4^{3-}$  4 ou fósforo inorgânico inicial - 0 pontos)

### Item e)

Denotando a solubilidade molar por  $s$ :

i)

$$c_0^{\text{Ca}^{2+}} = 9,54s, \quad c_0^{\text{PO}_4^{3-}} = 4,8s, \quad c_0^{\text{CO}_3^{2-}} = 1,4s, \quad c_0^{\text{F}^-} = 2,48s, \dots$$

ii)

$$[\text{Ca}^{2+}] = 9,54s, \quad [\text{PO}_4^{3-}] = \alpha_{\text{PO}_4^{3-}} \cdot 4,8s, \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \alpha_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot 1,4s, \quad [\text{F}^-] = \alpha_{\text{F}^-} \cdot 2,48s, \dots$$

iii)

$$K_{\text{sp}}^{\text{francolita}} = (9,54s)^{9,54} (0,33s)^{0,33} (0,13s)^{0,13} (\alpha_{\text{PO}_4^{3-}} \cdot 4,8s)^{4,8} (\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot 1,4s)^{1,4} (\alpha_{\text{F}^-} \cdot 2,48s)^{2,48}$$

(Total: 2 pontos)

### Item f)

i) Solubilidade no Lago Turgoyak (pH 7,46):

$$K_{\text{sp}}^{\text{francolita}} \approx 1,70 \times 10^{-13} \cdot s^{18,68}.$$

$$s = \sqrt[18,68]{\frac{10^{-94,7}}{1,70 \times 10^{-13}}} \approx 4,11 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$S_p \approx s \cdot (4,8 \cdot 30,97 \text{ g/mol}) \cdot 1000 \frac{\text{mg}}{\text{g}} \approx \boxed{6,12 \text{ mg/L}}$$

ii) Solubilidade na Mina Leviatã (pH 3,83):

$$K_{\text{sp}}^{\text{francolita}} \approx 5,28 \times 10^{-55} \cdot s^{18,68}.$$

$$s = \sqrt[18,68]{\frac{10^{-94,7}}{5,28 \times 10^{-55}}} \approx 6,64 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$S_p \approx s \cdot (4,8 \cdot 30,97 \text{ g/mol}) \cdot 1000 \frac{\text{mg}}{\text{g}} \approx \boxed{988 \text{ mg/L}}$$

(1,5 pontos para cada item (a) e (b), -0,5 pontos de penalidade por erros de cálculo, -0,5 pontos de penalidade por frações molares incorretas; **total: 3 pontos**)

### Item g)

Já que a francolita tem a composição  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,4}(\text{CO}_3)_{0,75}\text{F}_{2,3}$ ,  $x = 0,75$  (coeficiente em  $\text{CO}_3^{2-}$  na composição geral  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,83-0,57x}(\text{CO}_3)_x\text{F}_{2,52-0,3x}$ ).

Para  $x = 0,75$ , temos  $\log_{10} k_{\text{sp}}^{\text{francolite}} = 12,2 \cdot 0,75 - 124,3 = -115,15$

$$k_{\text{sp}}^{\text{francolite}} = 10^{-115,15} = 7,08 \cdot 10^{-116}$$

(0,5 pontos)

$$\begin{aligned}
k_{\text{francolite}} &= [Ca^{2+}]^{10} [PO_4^{3-}]^{5,4} [CO_3^{2-}]^{0,75} [F^-]^{2,3} \\
&= (10x)^{10} (5,4x \cdot \alpha_{PO_4^{3-}})^{5,4} (0,75x \cdot \alpha_{CO_3^{2-}})^{0,75} (2,3x \cdot \alpha_{F^-})^{2,3} \\
&= (10x)^{10} (5,4x \cdot 3,56 \cdot 10^{-12})^{5,4} (0,75x \cdot 9,52 \cdot 10^{-10})^{0,75} (2,3x \cdot 0,817)^{2,3} \\
&= 8,000 \cdot 10^{-55} \cdot x^{18,45} = 10^{-115,15}
\end{aligned}$$

$$x = \sqrt[18,45]{\frac{10^{-115,15}}{8,000 \cdot 10^{-55}}} = \sqrt[18,45]{\frac{10^{-99}}{8,000 \cdot 10^{-55}}} \cdot 10^{-16,15} = 4,908 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$s_{\text{francolite}} = x \cdot M_{\text{francolite}} = 4,908 \cdot 10^{-4} \cdot 1002,32 = 0.4919 \text{ g/L}$$

Vamos calcular o volume de água no qual 50 toneladas de mineral podem se dissolver:

$$V_{H_2O} = \frac{50 \cdot 10^6 \text{ g}}{0,4919 \text{ g/L}} = 1,016 \cdot 10^8 \text{ L}$$

$$t = \frac{V_{H_2O}}{V_{H_2O}^{\text{year}}} = \frac{1,016 \cdot 10^8}{15 \cdot 10^6} = 6,77 \approx 7 \text{ anos}$$

(1,5 pontos; 2 pontos no total; -0,5 pontos de penalidade por erros de cálculo)

## Questão 2: Equilíbrios em Soluções de Ácido Arsênico

a) (2 pontos, 0,5 pontos cada)

**I:**  $H_3AsO_4$

**II:**  $H_2AsO_4^-$

**III:**  $HAsO_4^{2-}$

**IV:**  $AsO_4^{3-}$

b) (3 pontos, 1 ponto cada)

**pK<sub>1</sub>:** Intersecção de **I** ( $H_3AsO_4$ ) e **II** ( $H_2AsO_4^-$ ).

$$\text{pK}_1 \approx 2,25$$

**pK<sub>2</sub>:** Intersecção de **II** ( $H_2AsO_4^-$ ) e **III** ( $HAsO_4^{2-}$ ).

$$\text{pK}_2 \approx 7,0$$

**pK<sub>3</sub>:** Intersecção de **III** ( $HAsO_4^{2-}$ ) e **IV** ( $AsO_4^{3-}$ ).

$$\text{pK}_3 \approx 11,5$$

c) (4 pontos)

$$\alpha(H_3A) = \frac{[H_3A]}{[H_3A] + [H_2A^-] + [HA^{2-}] + [A^{3-}]} \quad (1 \text{ ponto})$$

$$\alpha(\text{H}_3\text{A}) = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_1 K_2 K_3}{[\text{H}^+]^3}} \quad (1 \text{ ponto})$$

Observando o gráfico, em  $\text{pH} = 2$ , as formas predominantes são  $\text{H}_3\text{A}$  (I) e  $\text{H}_2\text{A}^-$  (II). O denominador pode ser simplificado, desprezando as espécies  $\text{HA}^{2-}$  e  $\text{A}^{3-}$ :

$$\alpha(\text{H}_3\text{A}) = \frac{[\text{H}_3\text{A}]}{[\text{H}_3\text{A}] + [\text{H}_2\text{A}^-]} = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]}} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_1} \quad (2 \text{ pontos})$$

d) (2 pontos)

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HAsO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}$$

$$[\text{H}^+] = K_2 \cdot \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}{[\text{HAsO}_4^{2-}]} \quad (1 \text{ ponto}) = 10^{-7,0} \cdot \frac{1}{2020} \approx 4,95 \times 10^{-11} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(4,95 \times 10^{-11}) \approx \boxed{10,31} \quad (1 \text{ ponto})$$

e) (6 pontos) O di-hidroarsenato é um anfiprótico, e o pH pode ser estimado por:

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_3 \cdot (K_2 C_0 + K_w)}{K_2 + C_0}}$$

**Para  $C_0 = 0,2020 \text{ M}$ :** Aproximação:  $\text{H}_1\text{AsO}_4^{2-}$  atua como um ácido fraco ( $K_1 C_0 \ll K_w$ ) e base fraca.

$$\text{pH} \approx \frac{pK_2 + pK_3}{2} = \frac{2,25 + 7,0}{2} = \mathbf{4,625}$$

(3 pontos)

**Para  $C_0 = 10^{-6} \text{ M}$ :**

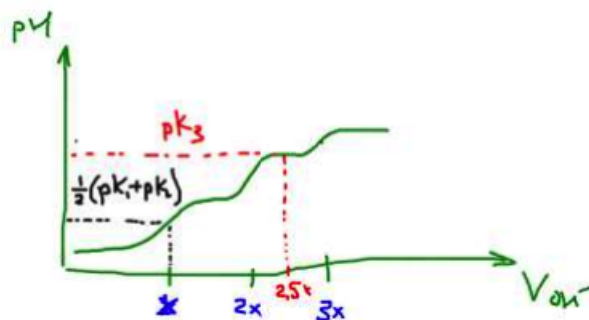
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_2}{K_2 + [\text{HAsO}_4^{2-}]}} \approx \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 10^{-7}}{10^{-7} + 10^{-6}}} \approx 3 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$\text{pH} \approx \mathbf{7,52}$$

(3 pontos)

f) O ácido arsênico é um ácido relativamente forte no primeiro estágio ( $\text{pK}_1 = 2,25$ ), portanto será um tampão fraco; é muito melhor usar um tampão no segundo ou terceiro estágio de dissociação.

g)



- O ponto  $\frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$  corresponde ao pH do primeiro Ponto de Equivalência (onde a espécie predominante é  $H_2AsO_4^-$ ).
- O ponto  $pK_3$  corresponde ao volume  $2,5x$ , ou  $\frac{1}{2}$  do volume entre os Ponto de Equivalência 2 e 3.

2 pontos por um gráfico coerente e dois pontos pela justificativa dos pontos.

h) (2 pontos) O ácido metaarsênico tem a fórmula ( $HAsO_3$ ): Usando as regras de Pauling para a acidez de ácidos oxigenados ( $XO_n(OH)_m$ ), onde  $pK_1 \approx 8 - 5n$ :

- $H_3AsO_4 = AsO(OH)_3$ :  $n = 1$ .  $pK_1 = 2,25$ .
- $HAsO_3 = AsO_2(OH)$ :  $n = 2$ .

O  $HAsO_3$  seria um ácido muito forte ( $pK \approx -2$ ), o que é 4 a 5 unidades de  $pK$  mais baixo do que o  $H_3AsO_4$ .

i) (2 pontos)



ácido é o íon  $NH_4^+$  (amônio).

base é o íon  $NH_2^-$  (amideto).

j) (2 pontos)

A amônia é mais básica que a água, portanto o ácido arsênico presente nela será mais forte do que na água.

### Questão 3: Pinças Moleculares de Aminoborano (Boryl-CAT)

- a) **Entropia ( $\Delta_r S^\circ$ ):** A reação combina duas moléculas ( $A + H_2$ ) em uma ( $AH_2$ ). Como há diminuição do número de espécies,  $\Delta_r S^\circ < 0$  (negativa).

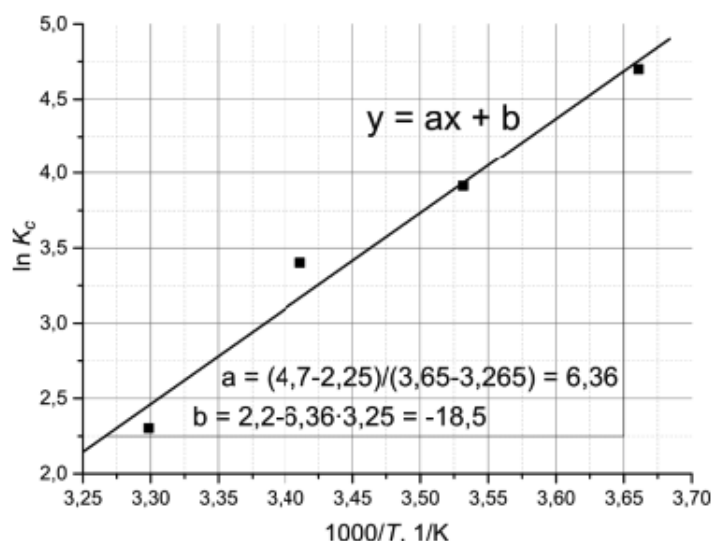
(0,5 ponto pelo sinal da entropia, 0,5 ponto pela justificativa)

**Entalpia ( $\Delta_r H^\circ$ ):** A constante de equilíbrio ( $K_c$ ) diminui com o aumento da temperatura, indicando que a reação direta é exotérmica (princípio de Le Chatelier). Logo,  $\Delta_r H^\circ < 0$  (negativa).

(0,5 ponto pelo sinal da entalpia, 0,5 ponto pela justificativa)

b) Equação de van't Hoff (Forma Linear):

$$\ln K_c = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (1 \text{ ponto})$$



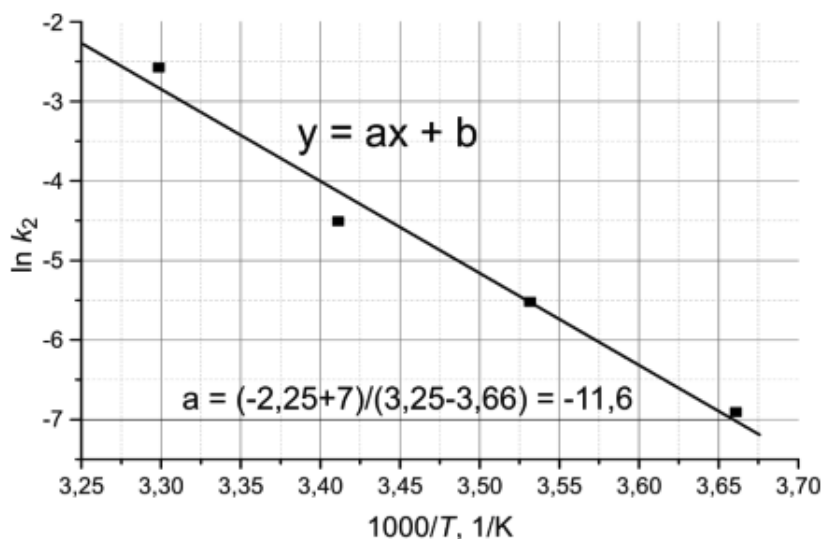
Coefficiente angular ( $a$ ) do gráfico de  $\ln K_c$  versus  $1000/T$ :  $a \approx 6,36$  (2 ponto pela equação da reta correta)

$$\Delta_r H^\circ = -a \cdot R \cdot 1000 \approx -6,36 \cdot 8,314 \cdot 1000 \approx -53 \text{ kJ/mol} \quad (2 \text{ pontos})$$

$$\Delta_r S^\circ = b \cdot R \approx -18,5 \cdot 8,314 \approx -154 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (2 \text{ ponto})$$

c)

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$



Coefficiente angular ( $a'$ ) do gráfico de  $\ln k_2$  versus  $1000/T$ :  $a' \approx -11,6$

$$E_a = -a' \cdot R \cdot 1000 \approx -(-11,6) \cdot 8,314 \cdot 1000 \approx \mathbf{96 \text{ kJ/mol}}$$

(2 pontos pela equação da reta e 2 pontos pelo valor correto da  $E_a$ )

d)  $[\text{H}_2] = 1,01 \cdot [\text{H}_2]_\infty \Rightarrow 0,01 = K_c \cdot e^{-(K_c+1) \cdot k_2 \cdot t}$  (2 pontos)

$t$  (a  $0^\circ\text{C}$ ,  $K_c = 110$ ,  $k_2 = 0,001 \text{ s}^{-1}$ ):

$$t = \frac{\ln(100 \cdot K_c)}{(K_c + 1) \cdot k_2} = \frac{\ln(100 \cdot 110)}{(110 + 1) \cdot 0,001 \text{ s}^{-1}} \approx \mathbf{84 \text{ s}}$$
 (4 pontos)

e) **Ampola 1 (Equilíbrio com  $P(\text{H}_2) = 5,0 \text{ bar}$ )**

$$[\text{H}_2]_\infty = H \cdot P(\text{H}_2) = 2,10 \times 10^{-3} \cdot 5,0 = \mathbf{0,0105 \text{ mol/L}}$$
 (1 ponto)

Concentração do complexo ( $\text{AH}_2$ ):  $[\text{AH}_2] = y$ .  $y = \frac{0,05 \cdot K_c \cdot [\text{H}_2]_\infty}{1 + K_c \cdot [\text{H}_2]_\infty} \approx \mathbf{0,027 \text{ mol/L}}$  (1 ponto)

Fração molar ( $\varphi$ ):

$$\varphi = \frac{[\text{AH}_2]}{[\text{H}_2]_{\text{livre}} + [\text{AH}_2]} \approx \mathbf{0,72 \approx 72\%}$$
 (2 pontos)

f) **Ampola 2 (Sistema Fechado)**

$$P_0(\text{H}_2) = 5,0 - 1,0 = \mathbf{4,0 \text{ bar}}$$
 (1 ponto)

$$V_{\text{gás}} = V_{\text{ampola}} - V_{\text{solução}} = 1,91 \text{ mL} - 0,50 \text{ mL} = \mathbf{1,41 \text{ mL}}$$
 (1,5 pontos)

$$\nu_{\text{total}} = \frac{P_0 V_{\text{gás}}}{RT} \approx \mathbf{2,52 \times 10^{-4} \text{ mol}}$$
 (1 ponto)

Balanço de Massa no Equilíbrio (em função de  $P$ ):  $\nu_{\text{total}} = \nu(\text{H}_2)_{\text{gás}} + \nu(\text{H}_2)_{\text{solução}} + \nu(\text{AH}_2)$ .

$$\mathbf{P^2 + 0,79 \cdot P - 17,0 = 0} \Rightarrow P \approx 3,75 \text{ bar}$$
 (1,5 pontos)

Fração molar ( $\varphi$ ):

$$\varphi = \frac{\nu(\text{AH}_2)}{\nu(\text{H}_2)_{\text{solução}} + \nu(\text{AH}_2)} \approx \mathbf{0,75 \approx 75\%}$$
 (5 pontos)