

Olimpíada Brasileira Online de Química

3ª Fase - 22 de Novembro de 2025

Nome: _____

Série: _____

Nível SHF
Prova única

Instruções de Prova

- Este caderno apresenta 9 páginas, incluindo capa, enunciado para problemas objetivos e créditos para a equipe responsável pela prova.
- A prova possui 20 questões objetivas, cada uma com pontuação, se correta, de 1 ponto. Assim, a pontuação máxima é 20 pontos.
- É permitido o uso de calculadora científica **não programável**. Utilize caneta azul ou preta para marcar o gabarito.
- Esta prova tem duração de 90 minutos.

Caderno de Problemas

Tabela Periódica com massas atômicas relativas

1 H 1.008																	18 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 Ac -	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Constantes consideradas

Volume molar do gás ideal: 22,4 L (CNTP)

Constante dos gases: $0,0821 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

1 atm = 1,01325 bar = $1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ torr}$

Massa do elétron: $9,109 \times 10^{-31} \text{ Kg}$

Constante de Planck: $6,626 \times 10^{-34} \text{ J/s}$

1 eV = $1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$

Curiosidades: Sergio Henrique Ferreira (1934-2016) foi um médico e farmacologista brasileiro de destaque, cuja pesquisa teve um impacto fundamental na medicina. Ele ficou mais conhecido por sua descoberta do fator de potenciação da bradicinina (BPF), um peptídeo encontrado no veneno da cobra jararaca. Essa descoberta foi crucial para o desenvolvimento do captopril, um dos primeiros e mais importantes medicamentos usados para tratar a hipertensão arterial. Além disso, Ferreira fez outras contribuições significativas para a ciência, como a descoberta de que a inibição da síntese de prostaglandinas por drogas como a aspirina é o mecanismo por trás de sua ação analgésica. Ao longo de sua carreira, ele atuou como professor na Universidade de São Paulo (USP) e recebeu inúmeros prêmios e homenagens, sendo reconhecido como um dos cientistas brasileiros mais influentes de sua geração.



QUESTÕES DE MÚLTIPLA ESCOLHA

Questão 1: Mundo do Fósforo

O fósforo é um elemento essencial para os seres vivos, presente em DNA, ATP e membranas celulares. No ambiente, ele participa de processos geológicos e biogeoquímicos, sendo fundamental para o crescimento das plantas e a formação de minerais como os fosfatos de cálcio. Além disso, seu comportamento químico, como a solubilidade e a tendência a formar diferentes minerais, é frequentemente explorado.

Parte A

A distribuição e a mobilidade do fósforo no solo são geralmente estudadas por extração sequencial. A extração sequencial é realizada pelo uso de reagentes ácidos ou alcalinos para fracionar o fósforo inorgânico no solo.

a) **Determinação do fosfato total (PO_4^{3-})**

Uma amostra de 5,00 gramas de solo que contém fósforo é dissolvida para obter um volume final de 50,0 cm^3 de solução, dissolvendo o fósforo totalmente. A concentração encontrada foi de 5,16 mg dm^{-3} . Determine a massa de PO_4^{3-} em mg por 1,00 g de solo. (1 ponto)

b) **Determinação de PO_4^{3-} disponível em um extrato ácido**

O fosfato pode ser analisado utilizando o método do azul de molibdênio. Um mol de fosfato é convertido em um mol do composto azul de molibdênio. Este método é usado para a determinação de fosfato em um extrato ácido. A absorvância (A) e a transmitância (T) são registradas a 800 nm. A absorptividade molar do composto azul de molibdênio é $6720 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, e todas as medições são realizadas em uma cubeta de 1,00 cm. As grandezas são definidas por:

$$T = I/I_0 \quad A = \log_{10}(I_0/I)$$

I é a intensidade da luz transmitida e I_0 a intensidade da luz incidente.

$$\text{Lei de Lambert-Beer : } A = \epsilon \cdot l \cdot C_A \quad A_{A+B} = A_A + A_B$$

ϵ = absorvidade molar, l = caminho óptico, C_A = Concentração de A

Para analisar uma amostra contendo alta concentração de fosfato, foram preparadas duas alíquotas idênticas com o extrato. A primeira alíquota foi preparada com uma solução de referência do composto azul de molibdênio de concentração $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ e utilizada para **ajustar o zero da absorvância no espectrofotômetro**. Em seguida, a segunda alíquota (que contém o fosfato da amostra) foi analisada. A

transmitância medida (T_{medido}) pelo aparelho foi de 0,55. Calcule a concentração de fosfato (mol dm^{-3}) na solução da amostra. (4 pontos)

c) **Pré-concentração de fosfomolibdato de amônio**

Uma amostra aquosa de 100 cm^3 do composto fosfomolibdato de amônio $((\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ é extraída com $5,0 \text{ cm}^3$ de um solvente orgânico. O coeficiente de partição (K_{ow}) é definido como a razão entre a concentração do composto na fase orgânica (c_o) e aquela na fase aquosa (c_w). K_{ow} do fosfomolibdato de amônio é 5,0. A absorptividade molar do fosfomolibdato de amônio na fase orgânica é $5000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Se a absorbância na fase orgânica é 0,200, calcule a massa total de fósforo (em mg) na solução aquosa original. O caminho óptico da cubeta é 1,00 cm. (2 pontos)

Parte B

Nas proximidades dos sedimentos do fundo de corpos d'água com alta produtividade biológica surgem condições físico-químicas necessárias à formação de fosfatos de cálcio. Nesses locais relativamente rasos ocorre a bioconcentração de fósforo a partir da água marinha. O material biogênico, formado pelos organismos, contém quantidade significativa de fósforo e, devido à pequena profundidade, atinge rapidamente o fundo, perdendo minimamente o fósforo. Como resultado, nas proximidades dos sedimentos criam-se concentrações de fósforo mineral dissolvido que atingem 5–10 mg/L, suficientes para a formação da apatita amorfa mais solúvel. Entre os minerais fosfatados também podem ser incluídos o *monazita* (CePO_4) e o *francólito* – uma variedade rica em carbonatos de fluorapatita.

Observações sobre solubilidade A solubilidade de sais que contêm ânions de ácidos fracos depende do pH. Para o cálculo dessas solubilidades é necessário levar em conta a protonação dos ânions de ácidos fracos, o que desloca o equilíbrio de dissolução rumo aos produtos. Os valores das frações molares dos ânions a diferentes pHs são fornecidos ao final do problema. Despreze, em todos os itens subsequentes, a alteração do pH da água durante a dissolução, o conteúdo de íons estranhos e a hidrólise do cátion, salvo indicação em contrário.

d) **Monazita dos Urais**

A monazita foi descoberta nos arredores da cidade de Miass (Sul dos Urais). Em 1 m^3 de água de porosidade, com pH 7,46 e contendo inicialmente $2 \mu\text{g/L}$ de fósforo mineral (Fósforo na forma de fosfato), dissolvem-se 28,82 mg de monazita e a solução fica saturada. Calcule o produto de solubilidade da monazita, $K_{sp, \text{monazita}}$. (2 pontos)

e) **Francólito muito louco**

Denotando a solubilidade molar do francólito $\text{Ca}_{9,54}\text{Na}_{0,33}\text{Mg}_{0,13}(\text{PO}_4)_{4,8}(\text{CO}_3)_{1,4}\text{F}_{2,48}$ por s , escreva a expressão do produto de solubilidade $K_{sp, \text{francólito}}$ em função de s e das frações molares dos ânions $\alpha_{\text{PO}_4^{3-}}$, $\alpha_{\text{CO}_3^{2-}}$ e α_{F^-} . (2 pontos)

f) **Concentrações do francólito**

Determine a concentração total (mg/L) de fósforo mineral formada em decorrência da dissolução do francólito citado: na água de porosidade do lago Turgoyak (região de Chelyabinsk, Rússia), com pH 7,46; na água ácida da mina Leviaatã (Califórnia, EUA), com pH 3,83. Dado: $K_{sp, \text{francólito}} = 10^{-94,7}$. (3 ponto)

g) **Substituição isomórfica**

Sabe-se que a substituição isomórfica de PO_4^{3-} por CO_3^{2-} , em consequência do aumento da alcalinidade por carbonato, é acompanhada de aumento da solubilidade das apatitas. Para os francólitos de composição $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,83-0,57x}(\text{CO}_3)_x\text{F}_{2,52-0,3x}$ estabeleceu-se que existe uma relação linear entre $\log_{10} K_{sp}$ do francólito e a correspondente apatita ($x = 0$)

$$\log_{10} K_{sp}^{\text{francólito}} = -124,3 + 12,2x$$

Relatos mencionam que anualmente, na mina Leviatã, formam-se vários milhões de litros de água ácida. Durante primavera e outono o volume aumenta, de modo que o volume anual de águas ácidas pode atingir 15 milhões de litros. Para o francólito de composição $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,4}(\text{CO}_3)_{0,75}\text{F}_{2,3}$, calcule K_{sp} . Em quantos anos (t) na mina Leviatã podem se dissolver 50 toneladas desse mineral? (2 pontos)

Notas

a) Frações molares dos ânions a diferentes valores de pH:

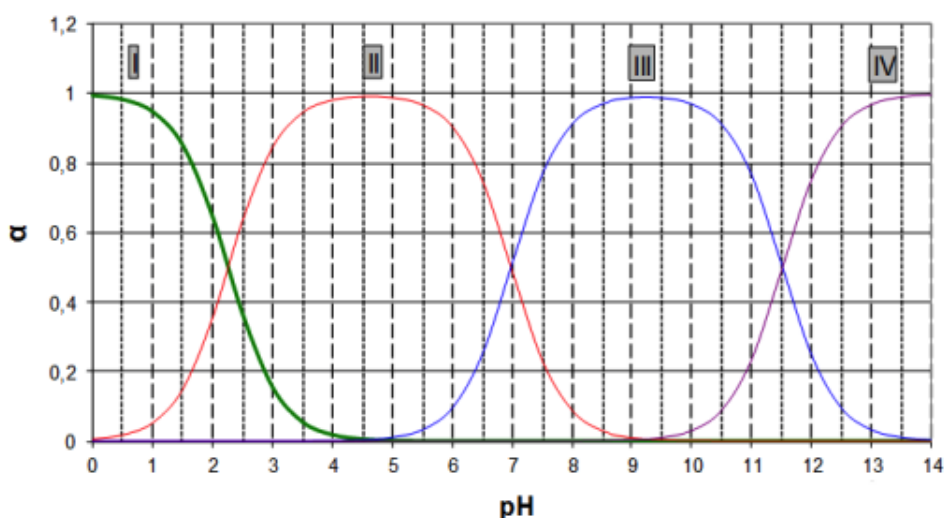
Fração molar	pH 3,83	pH 7,46	pH 11,74
$\alpha_{\text{PO}_4^{3-}}$	$3,56 \times 10^{-12}$	$2,34 \times 10^{-5}$	0,41
$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}}$	$9,52 \times 10^{-10}$	$1,25 \times 10^{-3}$	0,96
α_{F^-}	0,817	1	1

b) Fração molar para um ânion:

$$\alpha_{A^{n-}} = \frac{[A^{n-}]}{[A^{n-}] + [HA^{(n-1)-}] + \dots + [H_nA]} = \frac{[A^{n-}]}{[A_{\text{total}}]}$$

Questão 2: Equilíbrios em Soluções de Ácido Arsênico

Um diagrama de distribuição (gráfico da dependência da razão das espécies contendo As com o pH) para o ácido arsênico (H_3AsO_4) é fornecido no gráfico abaixo.



a) Determine a qual espécie contendo As correspondem as curvas I, II, III e IV. (2 pontos)

Curva	I	II	III	IV
Espécie				

b) Utilizando o gráfico, estime todas as constantes de dissociação para o ácido arsênico (pK_1 , pK_2 e pK_3). (3 pontos)

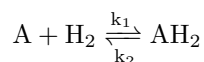
c) Escreva a equação matemática exata (em função das constantes e de $[H^+]$) para a curva I (verde). Como esta equação pode ser simplificada em $pH = 2$? (4 pontos)

d) Em que pH a concentração de íons hidroarsenato (HAsO_4^{2-}) será 2020 vezes maior do que a concentração de íons di-hidroarsenato (H_2AsO_4^-)? (2 pontos)

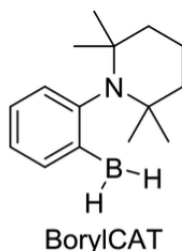
- e) Calcule o pH de soluções aquosas de di-hidroarsenato de sódio (NaH_2AsO_4) $0,2020 \text{ M}$ e 10^{-6} M . (6 pontos)
- f) A solução $\text{H}_3\text{AsO}_4 - \text{KH}_2\text{AsO}_4$ será um bom tampão? Explique. (1 ponto)
- g) Desenhe esquematicamente a curva de titulação de H_3AsO_4 com uma base ($\text{pH} = f(V_{\text{base}})$) e mostre no seu gráfico os valores de pH que correspondem a pK_3 e $(pK_1 + pK_2)/2$. (4 pontos)
- h) A existência do ácido metaarsênico (HAsO_3) é assumida. Compare $pK_1(\text{H}_3\text{AsO}_4)$ e $pK_1(\text{HAsO}_3)$ estimando a diferença entre eles. (2 pontos)
- i) Considere a amônia líquida como solvente. Quais partículas atuam como um ácido e uma base nesta substância? (2 pontos)
- j) Como a acidez de H_3AsO_4 mudará na amônia em comparação com a água? Explique. (2 pontos)

Questão 3: Pinças Moleculares de Aminoborano (BorylCAT)

Pinças moleculares são compostos químicos que podem aprisionar outras moléculas menores ligando-se a elas em dois lados opostos. Um dos muitos exemplos de compostos desse tipo são os aminoboranos com grupos funcionais espacialmente próximos que são capazes de ligar reversivelmente uma molécula de hidrogênio pela reação



onde A é um aminoborano. A fórmula estrutural de uma das substâncias desse tipo, 1-(2-borilfenil)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (BorylCAT), é mostrada na figura à direita.



A termodinâmica e a cinética da reação de BorylCAT com hidrogênio foram estudadas em solução de CD_2Cl_2 em temperaturas de 0 a 30°C usando espectroscopia de RMN. A tabela mostra os valores obtidos da constante de equilíbrio K_c para a reação direta (isto é, a reação de vínculo do hidrogênio) e as constantes de velocidade k_2 para a reação inversa de dissociação do complexo AH_2 .

$T, ^\circ\text{C}$	0	10	20	30
K_c, M^{-1}	110	50	30	10
k_2, s^{-1}	0,001	0,004	0,011	0,076

Parte A

- a) Sem realizar cálculos, determine os sinais da entalpia ($\Delta_r H^\circ$) e da entropia ($\Delta_r S^\circ$) para a reação de ligação de hidrogênio com o aminoborano BorylCAT. Justifique sua resposta. (2 pontos)
- b) Encontre os valores de $\Delta_r H^\circ$ e $\Delta_r S^\circ$ para a reação de ligação de hidrogênio com o aminoborano BorylCAT, considerando que esses valores são constantes no intervalo de temperatura usado nos experimentos. (6 pontos)

- c) Determine a energia de ativação para a dissociação do complexo BorylCAT-hidrogênio. (4 pontos)

Hidrogênio foi borbulhado na solução de BorylCAT em CD_2Cl_2 por 1 segundo a 0°C . Como nessas condições o BorylCAT está em grande excesso em relação ao hidrogênio, podemos assumir que a dependência de $[\text{H}_2]$ no tempo é descrita pela seguinte fórmula:

$$[\text{H}_2] = [\text{H}_2]_\infty \cdot (1 + K_c \cdot e^{-(K_c+1) \cdot k_2 \cdot t})$$

onde $[\text{H}_2]_\infty$ é a concentração de equilíbrio de hidrogênio.

- d) Estime após quanto tempo após o início do borbulhamento a concentração de hidrogênio livre na solução não será diferente da concentração de equilíbrio (nessas condições) em mais de 1%. (6 pontos)

Parte B

Em duas ampolas idênticas para espectroscopia de RMN, que podem suportar pressões elevadas, foram colocados 0,50 ml de uma solução de BorylCAT em CD_2Cl_2 a uma concentração de 0,05 M. Argônio foi passado através de ambas as soluções à pressão atmosférica por um minuto. Em seguida, através de uma solução na primeira ampola, usando um capilar fino que alcançava o fundo da ampola, o hidrogênio foi borbulhado a uma pressão de 5,0 bar em modo de fluxo até que o equilíbrio termodinâmico fosse estabelecido. No caso da segunda ampola, o hidrogênio foi rapidamente liberado na parte superior da ampola, originalmente preenchida com argônio, até que a pressão total na ampola atingisse 5,0 bar (a quantidade de hidrogênio dissolvido durante este tempo foi desprezível). Em seguida, o acesso do hidrogênio foi bloqueado, e a ampola foi deixada até o estabelecimento do equilíbrio termodinâmico.

- e) Para soluções em ambas as ampolas, calcule a fração molar de hidrogênio, φ , complexado com BorylCAT, do montante total de hidrogênio na solução (isto é, negligenciando o hidrogênio livre gasoso). (4 pontos)
- f) Os experimentos foram realizados a 0°C . Considere que as ampolas têm a forma de um cilindro com diâmetro externo de 5,0 mm, espessura da parede de 0,77 mm e altura de 20,3 cm. A dependência da solubilidade do hidrogênio na pressão obedece à Lei de Henry (veja os dados de referência). (10 pontos)

Dados de Referência

- Lei de Henry: $C = H \times P$
onde C é a concentração do gás na solução, H é a constante de Henry, P é a pressão parcial do gás acima da solução.
- Constante de Henry para H_2 a 0°C : $H = 2,10 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$.
- 1 bar = 100 kPa.

EQUIPE RESPONSÁVEL PELA PROVA

- Artur Galiza (Coordenador e escritor).
- Lucas Guimarães (escritor e fiscal de prova).
- Cristian Levi (escritor).
- Gabriel Renato (Fiscal de prova).

Crédito: Questões retiradas de olimpíadas russas, treinamentos russos e da Olimpíada Internacional Mendeleev de Química