



**PROGRAMA NACIONAL OLIMPÍADAS DE QUÍMICA
XXXI OLIMPÍADA NORTE-NORDESTE DE QUÍMICA
Edição 2025**



INFORMAÇÕES

Prezados estudantes, estamos felizes em recebê-los para essa etapa regional do Programa Nacional Olimpíadas de Química referente a XXXI Olimpíada Norte-Nordeste de Química.

DA PROVA PRESENCIAL

DIA DA PROVA: 30 DE MAIO DE 2025

HORÁRIO: DAS 14 ÀS 18 H, HORÁRIO DE BRASÍLIA

- Tolerância de 30 min para ingresso em sala (14:30 h)
- Saída somente 1 h após o início da prova (15:00 h)

DA PROVA

Constará de 5 questões analítico-expositivas, onde, cada questão terá 4 itens associados a diferentes conteúdos correlatos a ideia exposta ou a um único assunto explorado.

Você, aluno, receberá no mínimo 5 folhas para resposta, em que:

1. irá se identificar a partir do número de inscrição (não colocar seu nome ou qualquer outra marca)
2. poderá ser usado o verso da mesma para continuar o desenvolvimento da resposta
3. não poderá ter respostas de mais de uma questão na mesma folha de resposta

Verifique a prova observando se há falhas ou imperfeições gráficas que lhe causem dúvidas.

QUALQUER RECLAMAÇÃO SERÁ ACEITA SOMENTE DURANTE OS 30 MINUTOS INICIAIS.

É permitido o uso de calculadoras, inclusive, científicas. Porém, não é permitido o uso de calculadoras programáveis de qualquer tipo e o uso de demais equipamentos eletrônicos como smartphones, tablets e notebooks.

QUESTÕES ANALÍTICO EXPOSITIVAS

Questão 01: Um composto orgânico contendo carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O), de massa molar aproximada de 150 g/mol, foi completamente queimado em excesso de oxigênio. A massa da amostra utilizada foi de 0,1152 g.

Todo o C presente no composto original é convertido em CO_2 , todo o H em H_2O e todo o N em N_2 . Os produtos gasosos formados foram analisados em etapas distintas:

- A água formada foi retida por um tubo secante contendo $\text{CaCl}_2(\text{s})$ que apresentou um aumento de massa de 0,09912 g.
- O CO_2 formado foi borbulhado em água, que resultou em H_2CO_3 , o qual foi titulado com 28,81 mL de $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 0,3283 mol/L até o segundo ponto de equivalência.
- O excesso de O_2 foi removido com cobre metálico e o N_2 restante foi recolhido em um bulbo de 225,0 mL, sob pressão de 65,12 mmHg, à temperatura de 25 °C.

Utilize os dados abaixo:

- Massa Atômica (u): C = 12,0; H = 1,0; N = 14,0; O = 16,0
- Constante dos gases: $R = 62,4 \text{ L.Torr.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- Temperatura: 25 °C = 298 K

Com base nessas informações:

- Calcule o número de mols de dióxido de carbono (CO_2) formados a partir da titulação com NaOH.
- Determine o número de mols de água formada e, conseqüentemente, a massa em gramas de hidrogênio presente no composto.
- Calcule o número de mols de gás nitrogênio (N_2) e a massa em gramas presente com base nas condições experimentais fornecidas.
- Utilizando os dados obtidos, determine a fórmula empírica e, considerando a massa molar aproximada de 150 g/mol, determine a fórmula molecular do composto.

Resposta Esperada Comentada:

a) Cálculo do número de mols de CO_2 formados a partir da titulação com NaOH.

Reações envolvidas:



Dados:

Volume de NaOH = 28,81 mL = 0,02881 L

Concentração = 0,3283 mol/L

$$n_{(\text{NaOH})} = 0,3283 \times 0,02881 = 9,462 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{(\text{CO}_2)} = n_{(\text{NaOH})} / 2 = 4,731 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

b) Determinação da quantidade de água e massa de hidrogênio.

Massa de água absorvida = 0,09912 g

Massa molar da água = 18 g/mol

$$n_{(\text{H}_2\text{O})} = 0,09912 / 18 = 5,507 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Cada mol de H_2O tem 2 mols de H:

$$n_{(\text{H})} = 2 \times 5,507 \times 10^{-3} = 1,101 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$m_{(\text{H})} = 1,101 \times 10^{-2} \times 1 = 0,01101 \text{ g}$$

c) Cálculo do número de mols de N_2 e a massa de nitrogênio.

Dados:

Volume = 0,2250 L, Pressão = 65,12 mmHg, Temperatura = 298 K

Constante dos gases $R = 62,4 \text{ Torr} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$n = (P \times V) / (R \times T) = (65,12 \times 0,2250) / (62,4 \times 298) \approx 7,882 \times 10^{-4} \text{ mol } (\text{N}_2)$$

$$n_{(\text{N})} = 2 \times 7,882 \times 10^{-4} = 1,576 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_{(\text{N})} = 1,576 \times 10^{-3} \times 14 = 0,0221 \text{ g}$$

d) Determinação da fórmula empírica e molecular.

Massa da amostra = 0,1152 g

Massa de oxigênio:

$$\text{O: por diferença} = 0,1152 - (0,05677 + 0,01101 + 0,0221) = 0,0253 \text{ g}$$

Quantidade de matéria (n° de mols):

$$\text{C: } 0,05677 \text{ g} \rightarrow n(\text{C}) = 0,05677 / 12 = 4,73 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{H: } 0,01101 \text{ g} \rightarrow n(\text{H}) = 0,01101 / 1 = 1,101 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{N: } 0,0221 \text{ g} \rightarrow n(\text{N}) = 0,0221 / 14 = 1,579 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{O} = 0,0253 / 16 = 1,581 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Para achar a fórmula empírica dividindo o n° de mols de cada elemento pelo menor valor entre eles, obtendo:

$$\text{C} \approx 3, \text{H} \approx 7, \text{N} \approx 1, \text{O} \approx 1$$

Fórmula empírica: $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$

Massa molar da empírica = 73 g/mol

A fórmula molecular é obtida achando a razão entre a massa molar da substância e a massa molar da fórmula empírica, depois multiplicamos os índices dos elementos pelo valor achado dessa razão.

Massa molar experimental $\approx 150 \text{ g/mol} \rightarrow$ razão ≈ 2

Fórmula molecular: $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$

Questão 02: Na Química Inorgânica, os compostos de coordenação — também chamados de complexos metálicos — são estruturas formadas pela interação entre um íon metálico central e um conjunto de moléculas ou íons doadores de pares de elétrons, denominados ligantes, interpretada pela teoria ácido-base de Lewis. A estabilidade, geometria e reatividade dos compostos de coordenação dependem de diversos fatores, como a natureza do íon metálico, o tipo e número de ligantes (chamado de número de coordenação) e a força do campo elétrico gerado em torno do metal.

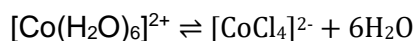
Além do interesse na geometria e nas diversas reações que estes compostos de coordenação podem sofrer, muitos desses complexos apresentam propriedades ópticas e magnéticas bastante características. Uma grande variedade de complexos metálicos são coloridos, o que os torna úteis como indicadores químicos, pigmentos, sensores ambientais e até mesmo em dispositivos de uso cotidiano, como: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (hexacianoferrato II), empregado na identificação de íons metálicos e na formação do conhecido azul da Prússia; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (tetraamincobre II), utilizado em testes qualitativos e demonstrações experimentais em escolas; $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (tetracarbonilníquel), utilizado na purificação industrial de níquel, um exemplo importante de metal com ligantes do tipo carbono-monóxido.

Uma aplicação é o princípio químico por trás do funcionamento do chamado “galinho do tempo”, um artefato que muda de cor conforme a umidade e a temperatura do ambiente conforme a reação:



Com base nesses conceitos:

- Escreva as configurações eletrônicas dos íons Fe^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} e do átomo neutro de Ni, dado os números atômicos dos elementos no estado fundamental ($_{26}\text{Fe}$; $_{27}\text{Co}$; $_{28}\text{Ni}$; $_{29}\text{Cu}$).
- Com base na teoria ácido-base de Lewis, identifique quem atua como ácido e quem atua como base nos complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Explique a interação entre os participantes dessas ligações coordenadas.
- De acordo com a regra de Hund, justifique se o íon Fe^{2+} é paramagnético ou diamagnético, considerando sua distribuição eletrônica.
- Considerando o equilíbrio químico representado a seguir, indique qual espécie predominará em um ambiente frio (8°C) e úmido. Justifique sua resposta com base no Princípio de Le Châtelier.



Resposta Esperada Comentada:

a) Configurações eletrônicas no estado fundamental

Para determinar as configurações eletrônicas, devemos considerar o número atômico e a perda de elétrons nos íons metálicos.

Fe (Z = 26): [Ar] 3d⁶ 4s² → Fe²⁺ perde 2e⁻ → [Ar] 3d⁶

Cu (Z = 29): [Ar] 3d¹⁰ 4s¹ → Cu²⁺ perde 2e⁻ → [Ar] 3d⁹

Co (Z = 27): [Ar] 3d⁷ 4s² → Co²⁺ perde 2e⁻ → [Ar] 3d⁷

Ni (Z = 28): [Ar] 3d⁸ 4s² → Ni → [Ar] 3d⁸ 4s²

b) Teoria ácido-base de Lewis aplicada aos complexos

Segundo Lewis:

- Ácido de Lewis: espécie que aceita um par de elétrons (íons metálicos centrais, como Fe²⁺ e Cu²⁺).
- Base de Lewis: espécie que doa um par de elétrons (ligantes como CN⁻ e NH₃).

Nos complexos:

- [Fe(CN)₆]⁴⁻: Fe²⁺ (ácido) coordena-se com seis CN⁻ (bases de Lewis).
- [Cu(NH₃)₄]²⁺: Cu²⁺ (ácido) coordena-se com quatro NH₃ (bases de Lewis).

As ligações formadas são do tipo coordenadas (dativas), com doação do par de elétrons pelo ligante ao metal.

c) Magnetismo do íon Fe²⁺ segundo a regra de Hund

Fe²⁺ possui a configuração [Ar] 3d⁶.

A subcamada 3d comporta até 10 elétrons.

Distribuindo 6 elétrons segundo a regra de Hund (um elétron por orbital antes de parear):



Como há elétrons desemparelhados, o Fe²⁺ é PARAMAGNÉTICO, ou seja, apresenta atração por campos magnéticos externos.

d) Equilíbrio químico no galinho do tempo

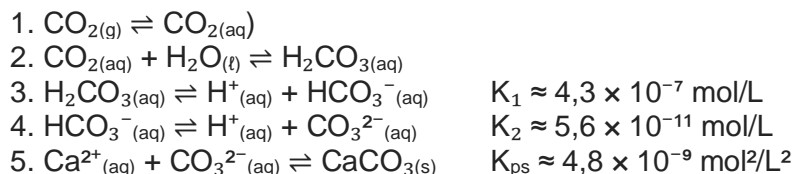
Equilíbrio envolvido:



Em ambiente frio e úmido:

- Baixa temperatura favorece a formação de espécies hidratadas.
- Alta umidade representa aumento de H₂O no sistema, deslocando o equilíbrio para a esquerda. Logo, predomina o complexo [Co(H₂O)₆]²⁺, de coloração **ROSA**.

Questão 03. O equilíbrio químico dos oceanos é mantido, em parte, pelo sistema carbonato, responsável por tamponar variações de pH e disponibilizar íons carbonato para organismos calcificantes. A dissolução de CO_2 atmosférico nos oceanos desencadeia uma série de reações de equilíbrio representadas a seguir:



A concentração de íons H^+ na água do mar em uma baía costeira aumentou de $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ para $6,3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ ao longo de 20 anos. Simultaneamente, observou-se a redução da massa calcificada de corais em 40% e a queda de densidade de larvas de moluscos.

Com base nas informações acima, responda:

- Explique detalhadamente como o aumento da concentração de H^+ afeta a distribuição relativa entre HCO_3^- e CO_3^{2-} . Mostre matematicamente essa relação com base no valor de K_2
- Sabendo que a concentração de CO_3^{2-} caiu de $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ para $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, determine o valor do produto iônico de CaCO_3 antes e depois da acidificação. Conclua se a solução está saturada, insaturada ou supersaturada em cada caso, considerando $[\text{Ca}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.
- Justifique, com base na termodinâmica e na modelagem de equilíbrio, por que o sistema de tamponamento $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ perde eficácia com a acidificação. O que isso implica para o pH oceânico no longo prazo?
- Um pesquisador propõe injetar carbonato de sódio (Na_2CO_3) diretamente nas águas de recifes para compensar a perda de CO_3^{2-} . Explique os efeitos esperados dessa intervenção sobre os equilíbrios 3, 4 e 5, e discuta dois riscos ambientais potenciais desse procedimento.

Resolução Comentada

a) Efeito do aumento de H^+ sobre o equilíbrio HCO_3^-/CO_3^{2-}

$$K_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} \rightarrow \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{K_2}{[H^+]}$$

Se $[H^+]$ aumenta, a razão $[CO_3^{2-}]/[HCO_3^-]$ diminui.

Portanto, o aumento de H^+ desloca o equilíbrio para a esquerda, reduzindo a concentração de carbonato e prejudicando a calcificação marinha.

b) Produto iônico de $CaCO_3$ antes e depois da acidificação

Antes:

$$Q = [Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}] = 1,0 \times 10^{-3} \times 2,0 \times 10^{-4} = 2,0 \times 10^{-7}$$

Depois:

$$Q = 1,0 \times 10^{-3} \times 8,0 \times 10^{-5} = 8,0 \times 10^{-8}$$

Como $K_{ps} = 4,8 \times 10^{-9}$:

- Antes: $Q > K_{ps} \rightarrow$ solução supersaturada, favorecendo precipitação.

- Depois: Q ainda $> K_{ps}$, mas mais próxima do equilíbrio \rightarrow precipitação menos favorecida.

c) Perda de eficácia do sistema tamponante

Com o aumento de H^+ , há deslocamento dos equilíbrios para a formação de H_2CO_3 e redução de CO_3^{2-} . A menor disponibilidade de base conjugada (CO_3^{2-}) compromete o tamponamento. No longo prazo, isso permite quedas mais acentuadas de pH, agravando a acidificação.

d) Injeção de Na_2CO_3 : efeitos e riscos

Efeitos esperados:

- Aumento de $[CO_3^{2-}]$ desloca o equilíbrio da reação 4 para a esquerda, consumindo H^+ e elevando o pH.

- O equilíbrio da reação 5 é deslocado para a direita, favorecendo a precipitação de $CaCO_3$.

Riscos ambientais:

1. Alcalinização localizada pode afetar espécies sensíveis a pH elevado.

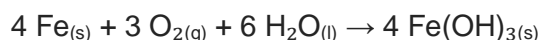
2. Desequilíbrio iônico pode afetar a microbiota marinha e os ciclos biogeoquímicos locais.

Questão 04. Em estruturas metálicas expostas ao ambiente marinho, como navios, dutos, plataformas e píeres, a corrosão do ferro e de suas ligas constitui um dos principais desafios operacionais e de segurança. A água do mar é um meio altamente condutor, com elevada concentração de íons (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , SO_4^{2-}), além de oxigênio dissolvido, favorecendo reações de oxirredução.

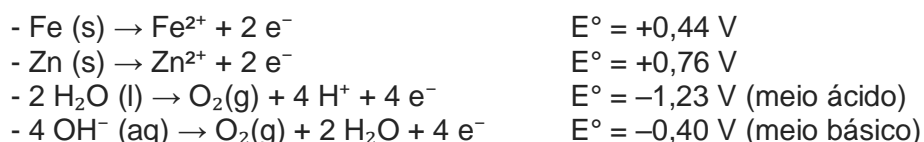
Na presença de O_2 e H_2O , o ferro sofre oxidação espontânea, formando hidróxidos ou óxidos hidratados, o que é intensificado quando há contato com metais mais reativos, como o zinco, formando pares galvânicos.

Considere as seguintes informações:

- Reação global de corrosão do ferro em meio básico:



- Potenciais padrão de oxidação (E° vs. SHE):



Com base nas informações acima e em seus conhecimentos:

a) Calcule a força eletromotriz (ΔE°) da pilha espontânea formada entre o ferro e o oxigênio em meio básico. Identifique o ânodo, o cátodo e o agente oxidante.

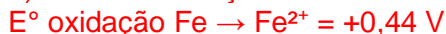
b) Em uma estrutura submersa metálica feita de aço (ferro), forma-se um par galvânico com zinco metálico. Sabendo que o íon Zn^{2+} tem maior tendência de oxidação, explique com base nos potenciais padrão e na eletroquímica por que o zinco se desgasta preferencialmente. Qual é a função desse processo na proteção catódica?

c) A equação simplificada da corrosão envolve múltiplas etapas. Reescreva as semi-reações de oxidação e redução ocorridas na água do mar (meio básico) e indique o número de mols de elétrons trocados. Balanceie a reação global com os menores coeficientes inteiros.

d) Considere que o oxigênio dissolvido na água do mar caiu de 6,0 mg/L para 2,5 mg/L por ação de matéria orgânica em decomposição. Qual o impacto dessa redução sobre a corrosão? Use o Princípio de Le Châtelier e fundamente sua resposta com argumentos eletroquímicos e ambientais.

Resolução Comentada

a) Cálculo da força eletromotriz e identificação de eletrodos



$$\Delta E^\circ = E^\circ \text{ânodo} - E^\circ \text{cátodo} = 0,44 - (-0,40) = 0,84 \text{ V}$$

Ânodo: ferro (Fe se oxida)

Cátodo: oxigênio (reduzido)

Agente oxidante: oxigênio (O_2)

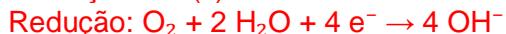
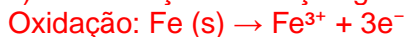
b) Explicação da proteção catódica com zinco

O zinco possui maior E° de oxidação (+0,76 V) comparado ao ferro (+0,44 V), portanto é mais facilmente oxidado.

Quando conectado ao ferro, o zinco atua como ânodo de sacrifício, corroendo-se no lugar do ferro.

Isso mantém o ferro como cátodo, impedindo sua oxidação e protegendo a estrutura metálica.

c) Semi-reações e reação global balanceada



Multiplicando para igualar os elétrons:



Reação global balanceada:



d) Impacto da queda de O_2 dissolvido na corrosão

A redução de O_2 diminui a disponibilidade do agente oxidante na reação redox.

Pelo Princípio de Le Châtelier, o equilíbrio se desloca para a esquerda, reduzindo a taxa de corrosão.

Contudo, a decomposição da matéria orgânica também pode acidificar o meio, o que pode reativar formas diferentes de corrosão.

Logo, a corrosão por oxigênio tende a diminuir, mas o risco de corrosão ácida pode aumentar localmente.

Resposta Esperada Comentada:

a) Funções orgânicas presentes na semaglutida

Na estrutura química da semaglutida, podem ser identificadas as seguintes funções orgânicas:

- Amida (presente nas ligações peptídicas entre aminoácidos)
- Amina (grupos amins livres nas cadeias laterais e aminoácido terminal)
- Ácido carboxílico (grupos terminais e laterais de alguns aminoácidos)
- Álcool (grupos hidroxila em resíduos como serina ou treonina)
- Éter (em modificações estruturais do peptídeo)
- Fenol (anel aromático em resíduos como tirosina)

b) Número de aminoácidos e ligações peptídicas

A semaglutida possui 32 aminoácidos em sua estrutura, sendo 31 na cadeia peptídica linear e um na cadeia lateral. Como cada ligação peptídica une dois aminoácidos, o número de ligações peptídicas é sempre igual ao número de aminoácidos menos um, entretanto existem um aminoácido Lys se ligando pela cadeia lateral e o Glu da cadeia lateral faz duas ligações peptídicas, totalizando 33 ligações peptídicas.

Portanto:

- Aminoácidos: 32
- Ligações peptídicas: 33

c) Centros de assimetria

O C- α dos aminoácidos é um centro de assimetria, com exceção da Glicina e do aminoácido modificado Aib. Já a treonina e a isoleucina possuem um centro de assimetria extra cada. A estrutura possui 32 aminoácidos, menos 1 Aib e 4 Gli dá 27 carbonos assimétricos, como possui 2 Thr e 1 Ile totaliza 30 C assimétricos.

d) Justificativa da degradação no estômago com base em reação

A semaglutida é degradada no estômago por ser um peptídeo, ou seja, uma cadeia de aminoácidos unida por ligações peptídicas. Essas ligações são suscetíveis à ação de enzimas digestivas como a pepsina e à ação do pH ácido do suco gástrico (pH \approx 1,5–2,0).

A quebra da ligação peptídica ocorre por hidrólise. A reação simplificada é:
$$R_1-CO-NH-R_2 + H_2O \rightarrow R_1-COOH + H_2N-R_2$$

Essa reação representa a ruptura da ligação amida (peptídica) entre dois aminoácidos por ação da água (hidrólise), catalisada por enzimas como a pepsina e ocorre mais rapidamente no meio ácido do estômago.

Mahapatra, M. K., Karuppasamy, M., & Sahoo, B. M. (2022). Semaglutide, a glucagon like peptide-1 receptor agonist with cardiovascular benefits for management of type 2 diabetes. *Reviews in endocrine & metabolic disorders*, 23(3), 521–539. <https://doi.org/10.1007/s11154-021-09699-1>.