

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
IQU-708 - QUÍMICA INORGÂNICA AVANÇADA  
Prof. Roberto Faria

última atualização 20/09/2024

1ª Lista de Exercícios - Teoria Atômica e Termos Espectrais

ATENÇÃO: Nas provas presenciais, não será permitido o uso de Tabela Periódica, *tablet*, celular e nem calculadora gráfica, somente calculadora com mostrador apenas numérico.

1) Defina e descreva o que é o método científico, explicando também, o mais claramente possível, a distinção entre lei, hipótese e teoria.

2) Como funciona o sol?

3) Como se formaram os elementos químicos?

4) Considere todas as raias conhecidas para o hidrogênio (use a lista de linhas indicadas como de baixa resolução em [www.iq.ufrj.br/~faria](http://www.iq.ufrj.br/~faria)). a) Aplicando a equação de Rydberg, calcule o valor de  $\lambda$  para cada transição eletrônica, permitindo fazer a atribuição de cada linha espectral; utilize o valor teórico de  $1,096\,775\,8 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$  para a constante de Rydberg ( $R_H^\lambda$ ); b) Uma vez feitas as atribuições, calcule você mesmo a constante de Rydberg,  $R_H^\lambda$ , para cada uma das séries do espectro de emissão do hidrogênio pelo coeficiente angular do gráfico  $1/\lambda$  versus  $((1/n_1^2) - (1/n_2^2))$ ; c) Aplicando a equação de Rydberg, calcule a energia de ionização do H (valor experimental  $1,096\,787\,717 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ).

5) Considere as raias conhecidas para o íon  $\text{Li}^{2+}$  e as respectivas atribuições segundo o Modelo Atômico de Bohr (veja em [www.iq.ufrj.br/~faria](http://www.iq.ufrj.br/~faria)). a) Aplicando a Eq. de Rydberg, calcule a constante de Rydberg,  $R_{\text{Li}}^\lambda$ , pelo coeficiente angular do gráfico  $1/\lambda$  versus  $((1/n_1^2) - (1/n_2^2))$ , para cada uma das séries que equivalem às de Lyman e Balmer no átomo de H; b) Calcule  $R_{\text{Li}}/R_{\text{H}}$ ; c) Considerando a expressão teórica, obtida por Bohr,  $R^\lambda = \mu Z^2 e^4 / (8h^3 \epsilon_0^2 c)$ , onde  $\mu$  é a massa reduzida do átomo,  $Z$  é o número atômico,  $e$  é a carga do elétron,  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $h$  é a constante de Planck e  $c$  é a velocidade da luz), explique o resultado obtido para  $R_{\text{Li}}/R_{\text{H}}$ . (Massas: próton =  $1,672\,621\,898 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ; nêutron =  $1,674\,927\,471 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ; elétron =  $9,109\,383\,56 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ;  ${}^6_3\text{Li} = 6,015\,122\,795 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $N_A = 6,022\,140\,857 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ).

6) Aplicando a Eq. de Rydberg, proponha quais são as transições correspondentes às raias 121,5 e 142,4 nm do espectro de emissão do  $\text{Li}^{2+}$ .

7) Testando o Modelo Atômico de Bohr: considerando o Modelo Atômico de Bohr, preveja se as linhas espectrais do deutério são deslocadas para o vermelho ou para o azul, em relação às linhas espectrais do H? Justifique sua resposta. Verifique se a sua previsão concorda com os valores experimentais (veja as linhas espectrais do deutério e do H (baixa resolução) em [www.iq.ufrj.br/~faria](http://www.iq.ufrj.br/~faria)). O Modelo Atômico de Bohr explica a diferença (deslocamento para o azul ou para o vermelho) entre as linhas do H e do deutério? Massas: próton =  $1,672\,621\,777 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ;

nêutron =  $1,674\ 927\ 351 \times 10^{-27}$  kg; elétron =  $9,109\ 382\ 91 \times 10^{-31}$  kg; dêuteron,  $D^+ = 3,34358348 \times 10^{-27}$  kg.

8) Testando novamente o Modelo Atômico de Bohr: Considere as linhas do espectro de emissão do deutério para a série de Lyman (veja no site do professor) e calcule a constante de Rydberg para esta série pelo coeficiente angular do gráfico  $1/\lambda$  versus  $((1/n_1^2) - (1/n_2^2))$ ; b) utilizando os valores de  $R_H^\lambda$  obtidos para o hidrogênio no Exercício 4 acima, calcule a razão  $R_H/R_D$ ; c) Explique porque as linhas para o deutério são diferentes das linhas do hidrogênio. d) O Modelo Atômico de Bohr explica a diferença (deslocamento para o azul ou para o vermelho) entre as linhas do H e do deutério? Massas: próton =  $1,672\ 621\ 777 \times 10^{-27}$  kg; nêutron =  $1,674\ 927\ 351 \times 10^{-27}$  kg; elétron =  $9,109\ 382\ 91 \times 10^{-31}$  kg; dêuteron,  $D^+ = 3,34358348 \times 10^{-27}$  kg.

9) a) Defina e descreva o que é difração; b) Escreva as equações de Einstein e de Planck e deduza, a partir destas, a equação de De Broglie, explicando cada um dos seus termos; c) Descreva como é uma figura de difração, qual o arranjo experimental necessário para que seja obtida, qual a explicação para a sua formação e o que ela evidencia; d) Considerando que um feixe de elétrons forma uma figura de difração, o que isto evidencia sobre a natureza desta partícula?

10) Considere o experimento da fenda dupla de Young com luz. Se a distância entre as fendas for de 0,5 mm, a distância das fendas ao anteparo (detector) for de 5 m, qual a distância que deve ser observada entre os máximos de cada região iluminada se for usada luz verde monocromática com comprimento de onda de 500 nm? (Resp.: 0,5 cm)

11) A partir das expressões matemáticas das funções de onda dos orbitais atômicos, dadas a seguir, esboce o gráfico de cada uma dessas funções contra distância ao núcleo do átomo ao longo dos eixos (a) z; (b) x; (c) y; (d) no plano xy ao longo da direção a  $45^\circ$  e  $135^\circ$  do sentido positivo do eixo x (linha vermelha na figura abaixo) (Obs. 1: considere sempre as direções positivas e negativas dos eixos; Obs. 2: No caso dos orbitais s, mostre também o formato do orbital do ponto de vista de um diagrama de contorno que englobe, por exemplo, 99% da onda estacionária, indicando as regiões de fase positiva e negativa.):

$$\Psi_{1,0,0} = \Psi(1s) = A_0 \exp(-r/a_0);$$

$$\Psi_{2,0,0} = \Psi(2s) = A_1 (2 - (r/a_0)) \exp(-r/2a_0);$$

$$\Psi_{3,0,0} = \Psi(3s) = A_2 (27 - 18(r/a_0) + 2(r/a_0)^2) \exp(-r/3a_0);$$

$$\Psi_{2,1,0} = \Psi(2p_z) = A_3 (r/a_0) \exp(-r/2a_0) \cos \theta;$$

$$\Psi_{2,1,\pm 1} = \Psi(2p_x) = A_4 (r/a_0) \exp(-r/2a_0) \sin \theta \cos \varphi;$$

$$\Psi_{3,1,0} = \Psi(3p_z) = A_6 (6 - r/a_0)(r/a_0) \exp(-r/3a_0) \cos \theta;$$

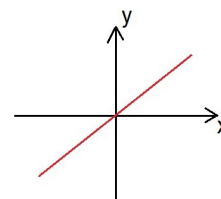
$$\Psi_{3,1,\pm 1} = \Psi(3p_x) = A_7 (6 - r/a_0)(r/a_0) \exp(-r/3a_0) \sin \theta \cos \varphi;$$

$$\Psi_{3,2,0} = \Psi(3d_{z^2}) = A_8 (r/a_0)^2 (3\cos^2 \theta - 1) \exp(-r/3a_0);$$

$$\Psi_{3,2,\pm 1} = \Psi(3d_{xz}) = A_9 (r/a_0)^2 \exp(-r/3a_0) \sin \theta \cos \theta \cos \varphi;$$

$$\Psi_{3,2,\pm 2} = \Psi(3d_{x^2-y^2}) = A_{10} (r/a_0)^2 \exp(-r/3a_0) \sin^2 \theta \cos 2\varphi;$$

onde  $a_0$  é o raio de Bohr e  $A_n$  é uma constante.



12) A partir das expressões matemáticas dos orbitais atômicos  $2p$  para  $m_l = 1$  e  $-1$  para o átomo de hidrogênio, dadas a seguir, obtenha as expressões para os orbitais reais  $p_x$  e  $p_y$ .  $\Psi_{2,1,1} = A (r/a_0) \exp(-r/2a_0) (x + iy)/r$ ;  $\Psi_{2,1,-1} = A (r/a_0) \exp(-r/2a_0) (x - iy)/r$ , onde  $a_0$  é o raio atômico de Bohr e  $A$  é uma

constante.

13) Discuta a interpretação de Born de que o quadrado da função de onda que descreve um elétron pode ser tomada como a probabilidade de se encontrar o elétron num elemento de volume  $dv$ .

14) Utilizando o diagrama das energias dos orbitais  $4d$  e  $5s$  para elétrons com spin  $\alpha$  e  $\beta$  (veja Figura ao final desta lista de exercícios, adaptada do artigo de Rich, R. L. & Suter, R. W. *J. Chem. Educ.* **1988**, 65(8), 702), dê a configuração eletrônica dos elementos de número atômico 39(Y) até 48(Cd).

15) Explique, com base nos diagramas de Rich e Suter, porque os elementos do primeiro período de transição perdem os dois elétrons  $4s$  ao formarem íons  $M^{2+}$ .

16) Com base no ordenamento energético dos orbitais  $6s$  e  $5d$ , explique a razão de ser das configurações eletrônicas dos elementos seguintes: a)  ${}_{77}\text{Ir} = [\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^7$ ; b)  ${}_{78}\text{Pt} = [\text{Xe}]6s^1 4f^{14} 5d^9$ .

17) Com base no ordenamento energético dos orbitais  $5d$  e  $4f$ , explique a razão de ser das configurações eletrônicas dos seguintes elementos: a)  ${}_{63}\text{Eu} = [\text{Xe}]6s^2 4f^7$ ; b)  ${}_{64}\text{Gd} = [\text{Xe}]6s^2 5d^1 4f^7$ ; c)  ${}_{65}\text{Tb} = [\text{Xe}]6s^2 4f^9$ ; d)  ${}_{58}\text{Ce} = [\text{Xe}]6s^2 5d^1 4f^1$ .

18) Considere o espectro de emissão do hidrogênio e o modelo de acoplamento  $LS$  (Russell-Saunders):

**a)** construa um diagrama dos níveis de energia possíveis para o átomo de hidrogênio e rotule todos os níveis de energia com os seus respectivos termos espectroscópicos;

**b)** Indique neste diagrama as transições que correspondem à série de Lyman;

**c)** Construa um outro diagrama igual ao do item (a) e indique neste diagrama as transições correspondentes à primeira linha da série de Balmer, que na verdade se apresenta como uma linha quádrupla (656,270970; 656,272483; 656,277153; 656,285175 nm);

**d)** Consultando o site do NIST (<https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database> → LINES → Spectrum [H I] → “Retrieve Data”), indique os termos espectroscópicos envolvidos nas transições que produzem as linhas 93,074815048; 93,07482418; 93,0749 nm.

19) No espectro de emissão do lítio neutro observam-se séries de linhas, conforme indicado a seguir (são mostradas apenas as duas primeiras linhas das séries, exceto para a série *fundamental*):

série *sharp* (linhas duplas): (4971,665; 4971,748), (8126,232; 8126,453)

série *principal* (linhas duplas): (3232,633; 3232,643), (6707,775; 6707,926)

série *diffuse* (linhas triplas): (4602,831; 4602,898; 4602,902), (6103,542; 6103,654; 6103,667)

série *fundamental* (linhas triplas): (1870,301; 1870,311; 1870,314)

Explique como é possível haver duas séries de dupletos e duas de tripleto usando a linguagem dos termos espectroscópicos segundo o acoplamento  $LS$  para o átomo de Li que tem a configuração  $1s^2 2s^1$  no estado fundamental. (Ajuda: considere apenas o elétron mais externo, como num átomo hidrogenóide, mas lembre que pelo fato do átomo ter mais elétrons que o H, os níveis dos orbitais  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ , etc. não são mais degenerados).

20) Faça um esboço do gráfico da primeira energia de ionização, E.I., contra  $n^\circ$  atômico para os elementos de número atômico 3 ao 18 e explique: a) porque a energia de ionização do B é menor que

o do Be; b) porque o E.I. do O é menor do que o do N; c) porque o E.I. do C é maior que o do B; d) porque o E.I. do Na é menor do que o do Li.

21) Considere os seguintes valores para a primeira energia de ionização, em eV, para os elementos dos grupos 15 e 16: N(14,53414), O(13,61806), P(10,48669), S(10,36001), As(9,8152), Se(9,75238), Sb(8,64), Te(9,0096), Bi(7,2855), Po(8,41671). Explique, de duas maneiras diferentes, a inversão da sequência a seguir, que ocorre a partir do par Te/Sb:  $O < N$ ;  $S < P$ ;  $Se < As$ ;  $Te > Sb$ ;  $Po > Bi$ . a) Utilizando o conceito de separação dos orbitais atômicos em dois níveis de energia,  $\alpha$  e  $\beta$ , dependendo do spin do elétron; b) Utilizando os termos espectroscópicos para os estados de menor energia dos átomos, segundo o acoplamento Russell-Saunders (*LS*).

22) Considerando a afinidade ao elétron, A.E., de um elemento químico igual ao  $-\Delta H$  do processo de adição de um elétron a esse elemento, em fase gasosa, explique de duas maneiras diferentes a sequência  $N < P < As < Sb > Bi$ . a) Utilizando o conceito de separação dos orbitais atômicos em dois níveis de energia,  $\alpha$  e  $\beta$ , dependendo do spin do elétron; b) Utilizando os termos espectroscópicos, segundo o acoplamento Russell-Saunders (*LS*). Valores de  $\Delta H$  em eV: N(0,07), P(-0,74651), As(-0,8140), Sb(-1,047418), Bi(-0,942).

23) Explique, de duas maneiras diferentes, a) utilizando o conceito de Rich e Suter que separa os orbitais atômicos em dois níveis de energia,  $\alpha$  e  $\beta$ ; b) Utilizando os termos espectroscópicos dos átomos, segundo o acoplamento Russell-Saunders (*LS*): porque a Energia de Ionização dos metais alcalino-terrosos segue a sequência  $Be > Mg > Ca > Sr > Ba < Ra$  (valores de  $\Delta H$  em kJ/mol: 899,497; 737,750; 589,830; 549,468; 502,852; 509,338) e a Afinidade ao Elétron segue a sequência  $Be < Mg < Ca < Sr < Ba$  (valores de  $\Delta H$  em kJ/mol: 31,2; 14; -2,37; -5,03; -13,95).

24) Considere os valores para a primeira energia de ionização, em kJ/mol, para os elementos mais pesados (quinto e sexto períodos da Tabela Periódica) dos grupos 13 ao 17:  ${}_{49}\text{In}(558,299)$ ,  ${}_{81}\text{Tl}(589,360)$ ,  ${}_{50}\text{Sn}(708,570)$ ,  ${}_{82}\text{Pb}(715,60)$ ,  ${}_{51}\text{Sb}(834)$ ,  ${}_{83}\text{Bi}(702,94)$ ,  ${}_{52}\text{Te}(869,29)$ ,  ${}_{84}\text{Po}(812,089)$ ,  ${}_{53}\text{I}(1008,393)$ ,  ${}_{85}\text{At}(890)$ . a) Explique, utilizando tanto o conceito de Rich e Suter que separa os orbitais atômicos em dois níveis de energia,  $\alpha$  e  $\beta$ , quanto pelos termos espectroscópicos dos átomos, segundo o acoplamento Russell-Saunders (*LS*), porque para os grupos 13 e 14 o elemento mais pesado tem energia de ionização maior; b) Da mesma forma que no item a, explique porque para os grupos 15 a 17 o elemento mais pesado tem energia de ionização menor.

25) Considerando que o  ${}_{29}\text{Cu}$  pode ter uma das seguintes configurações eletrônicas,  $4s^2 3d^9$  ou  $4s^1 3d^{10}$ , com base no acoplamento *LS*, qual a configuração eletrônica deste elemento, sabendo que o termo de menor energia é um singlete.

26) Considerando que o  ${}_{21}\text{Sc}$  pode ter uma das seguintes configurações eletrônicas,  $4s^2 4p^1$ ,  $4s^2 3d^1$ ,  $4s^1 3d^2$  ou  $4s^0 3d^3$ , com base no acoplamento *LS*, qual a configuração eletrônica deste elemento, sabendo que o termo de menor energia é um dublete.

27) Supondo que o  $\text{Sc}^+$  possa ter uma das seguintes configurações eletrônicas,  $4s^2 3p^6$ ,  $4s^1 3p^6 3d^1$ , ou  $3p^6 3d^2$ , determine os termos espectroscópicos segundo o acoplamento *LS* para estas configurações eletrônicas. Sabendo que os quatro primeiros termos espectroscópicos determinados

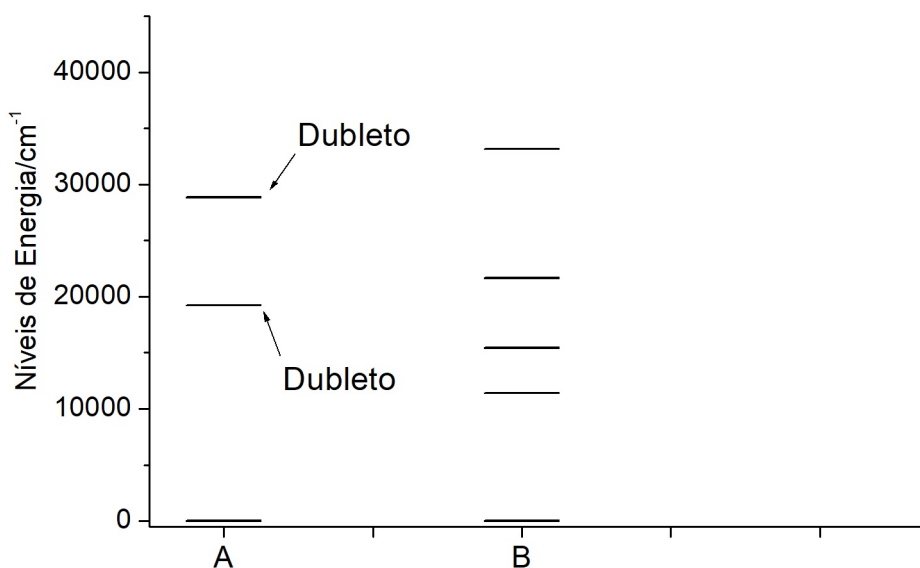
experimentalmente, em ordem crescente de energia, são  ${}^3D_{1,2,3} < {}^1D_2 < {}^3F_{2,3,4} < {}^1D_2$ , determine qual a configuração eletrônica do  $Sc^+$ ,  $4s^2 3p^6, 4s^1 3p^6 3d^1$  ou  $3p^6 3d^2$ .

28) Considerando a configuração eletrônica do estado excitado  $2s^2 2p^1 4f^1$  do carbono, determine os termos segundo o acoplamento  $JK$  para o caso em que o  $J_{\text{caroço}}$  é igual a  $3/2$ .

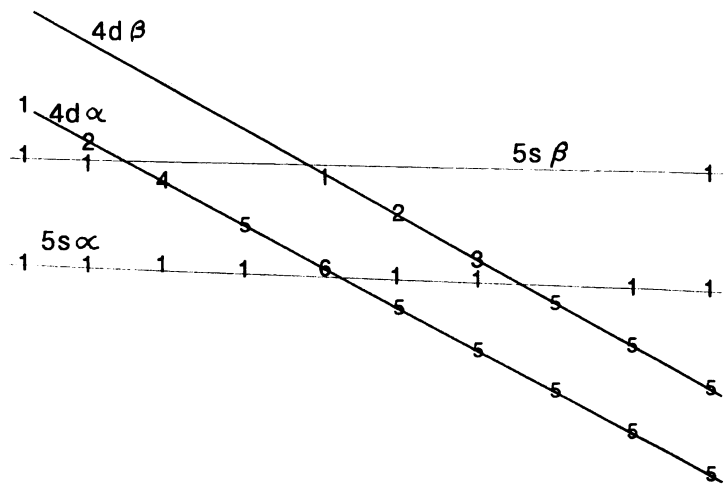
29) Utilizando as linhas de raios X dos elementos de número atômico 10 a 92 disponíveis na página eletrônica sob a forma de planilha, faça um gráfico da raiz quadrada do valor de energia das linhas de raios X contra o número atômico e verifique o comportamento linear. Como se pode explicar este comportamento linear? Faça um ajuste linear utilizando os dados para os elementos mais leves,  $Z = 10$  até  $Z = 50$ . Prolongue a reta obtida até  $Z = 82$  e observe que ocorre um pequeno desvio da linearidade para os elementos mais pesados. Explique este desvio.

30) Utilizando a linguagem dos termos espectroscópicos segundo o acoplamento  $LS$ , explique porque o espectro de emissão de raios X do  ${}_{56}Ba$  apresenta duas linhas  $K_{\alpha}$  (31816,615 eV; 32193,262 eV) e quatro linhas  $K_{\beta}$  (36303,35 eV; 36377,445 eV; 36643,2 eV; 36666,0 eV).

31) No gráfico abaixo, são apresentados os diferentes níveis de energia para os átomos de nitrogênio e bismuto, ambos com configuração eletrônica  $p^3$ . a) Determine todos os termos espectroscópicos para esta configuração segundo os acoplamentos  $LS$  e  $jj$ . b) Faça a correlação entre os átomos A e B com o N e o Bi, e atribua para cada nível de energia os termos espectroscópicos correspondentes. Justifique as suas atribuições.



Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd



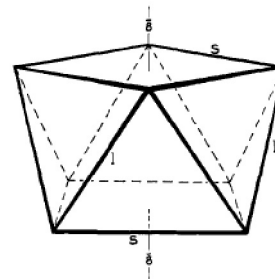
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
IQU-708 - QUÍMICA INORGÂNICA AVANÇADA  
Prof. Roberto Faria

2ª Lista de Exercícios - Determinação do grupo de pontos

ATENÇÃO: Nas provas, não será permitido o uso de calculadora gráfica, somente calculadora com mostrador apenas numérico; também não será permitido o uso de *tablet*, celular e Tabela Periódica.

Para cada uma das moléculas ou íons indicados abaixo: a) Identifique todas as operações de simetria; b) Especifique os eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ ; c) Determine o grupo de pontos da molécula ou íon.

- 1) etileno
- 2) *cis*-1,2-dicloroetileno
- 3) *trans*-1,2-dicloroetileno
- 4)  $[\text{PtFCl}_3]^{2-}$  (quadrático plano)
- 5) 1,2-dicloroetano eclipsado com os átomos de cloro também eclipsados
- 6) 1,2-dicloroetano eclipsado com os átomos de cloro não eclipsados
- 7) 1,2-dicloroetano estrelado com os átomos de cloro em posição "*trans*"
- 8) 1,2-dicloroetano estrelado com os átomos de cloro em posição quase próxima
- 9) *cis*- $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$  (considere o grupo  $\text{NH}_3$  como um grupo pontual)
- 10) *trans*- $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$  (considere o grupo  $\text{NH}_3$  como um grupo pontual)
- 11) *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  (considere o grupo  $\text{H}_2\text{O}$  como um grupo pontual)
- 12) *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  (considere o grupo  $\text{H}_2\text{O}$  como um grupo pontual)
- 13) 2,5-dicloro-*p*-quinona
- 14) *m,m'*-diclorobifenil na conformação "*cis*" com os anéis coplanares
- 15) *m,m'*-diclorobifenil na conformação "*trans*" com os anéis coplanares
- 16) *m,m*-diclorobifenil com os anéis coplanares
- 17) íon  $\beta$ -naftalenato
- 18) *trans*-1,2-diclorociclopropano
- 19) clorociclobutano
- 20) 1,1-diclorociclobutano
- 21)  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$  (atenção: a molécula não é plana pois o plano dos hidrogênios da direita é perpendicular ao plano dos hidrogênios da esquerda)
- 22) bifenil com os dois anéis coplanares
- 23) bifenil com os dois anéis perpendiculares
- 24) *m,m'*-diclorobifenil com os anéis perpendiculares (atenção: não é  $\text{C}_1$ )
- 25) *m,m*-diclorobifenil com os anéis perpendiculares
- 26) ciclo-hexano nas conformações cadeira e bote
- 27)  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$  (figura ao lado)



Respostas dos grupos de pontos:

1)  $D_{2h}$ ; 2)  $C_{2v}$ ; 3)  $C_{2h}$ ; 4)  $C_{2v}$ ; 5)  $C_{2v}$ ; 6)  $C_2$ ; 7)  $C_{2h}$ ; 8)  $C_2$ ; 9)  $C_{2v}$ ; 10)  $D_{4h}$ ; 11)  $C_{3v}$ ; 12)  $C_{2v}$ ; 13)  $C_{2h}$ ;  
14)  $C_{2v}$ ; 15)  $C_{2h}$ ; 16)  $C_{2v}$ ; 17)  $C_S$ ; 18)  $C_2$ ; 19)  $C_S$ ; 20)  $C_S$ ; 21)  $D_{2d}$ ; 22)  $D_{2h}$ ; 23)  $D_{2d}$ ; 24)  $C_2$ ; 25)  $C_{2v}$ ;  
26) cadeira  $D_{3d}$ ; bote  $C_{2v}$ ; 27)  $D_{4d}$



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
IQU-708 - QUÍMICA INORGÂNICA AVANÇADA  
Prof. Roberto Faria  
3ª Lista de Exercícios - Simetria e orbitais moleculares

RECOMENDAÇÃO: Baixar a planilha que se encontra no material suplementar do artigo do Niece (2012), DOI:10.1021/ed300281d, para facilitar as operações com as tabelas de caracteres.

Para um melhor posicionamento dos orbitais atômicos nos diagramas de energia, considere as energias de ionização (eV) dos elementos, discriminadas por orbital atômico, disponíveis no site.

1) Para as moléculas indicadas abaixo, aplicando os seus conhecimentos de simetria:

a) construa o diagrama das energias dos orbitais moleculares, indicando no diagrama as representações irredutíveis de todos os orbitais atômicos e moleculares.

b) Empregando o Método do Operador Projeção, faça um esboço dos orbitais moleculares ocupados.

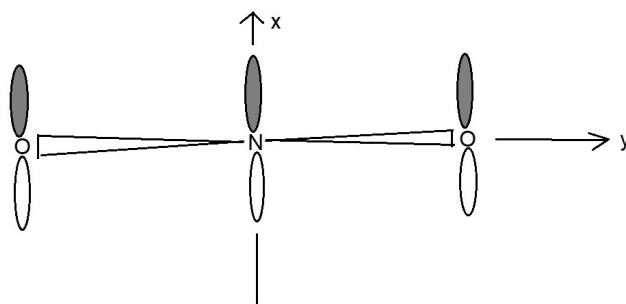
\*Quando indicado, oriente a molécula de forma que um dos átomos periféricos fique sobre o lado positivo do eixo  $x$  (ou no plano  $xz$  quando a molécula não for plana)

i)  $\text{H}_2\text{O}$  ( $C_{2v}$ )

ii)  $\text{H}_3^+$  triangular ( $D_{3h}$ )\*

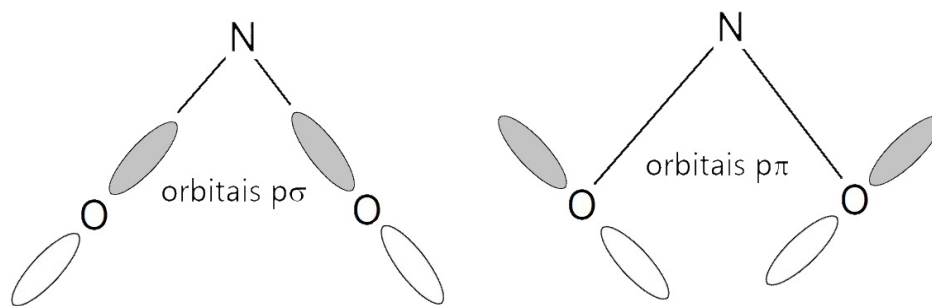
iii)  $\text{CH}_4$  ( $T_d$ )

iv)  $\text{NO}_2^-$  ( $C_{2v}$ ) Somente o sistema  $\pi$  formado, pelos orbitais  $2p_x$  do N e dos O, perpendiculares ao plano da molécula, e que tem 4 elétrons.



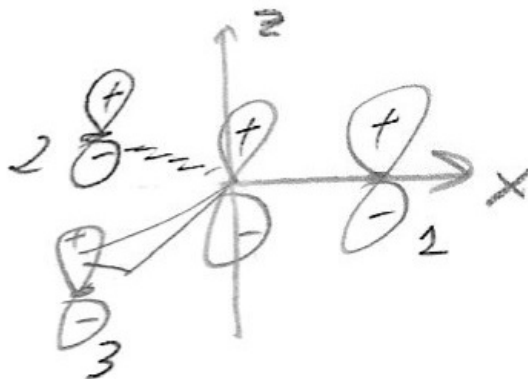
v)  $\text{NO}_2^-$  ( $C_{2v}$ ) Somente o sistema  $\sigma$  formado pelos orbitais  $2s$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$  do N e os orbitais  $2p-\sigma$  dos átomos de O que apontam em direção ao N, que tem 6 elétrons.

vi)  $\text{NO}_2^-$  ( $C_{2v}$ ) Somente o sistema  $\pi$  no plano da molécula e formado pelos orbitais  $2p_y$  e  $2p_z$  do N e os orbitais  $2p-\pi$  dos átomos de O situados no plano da molécula e perpendiculares às ligações N-O, que tem 4 elétrons.



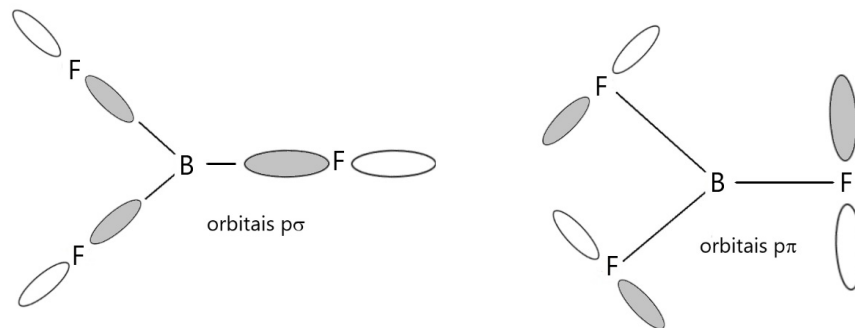
vii)  $\text{ClO}_2^{\cdot}$  e  $\text{ClO}_2^-$  (ambos  $C_{2v}$ ) (considere apenas o sistema  $\pi$  formado pelos orbitais p perpendiculares ao plano da molécula ou íon e 5 elétrons no  $\text{ClO}_2^{\cdot}$  e 6 elétrons no  $\text{ClO}_2^-$ ). Explique porque as ligações Cl-O no  $\text{ClO}_2^{\cdot}$  são mais fortes do que no clorito (Tevault, D.E.; Chi, F. K.; Andrews, L. *J. Mol. Spectrosc.* 51:450-457 (1974))

viii)  $\text{BF}_3$  ( $D_{3h}$ ) Somente o sistema  $\pi$  formado pelos orbitais  $p_z$  perpendiculares ao plano da molécula que tem 6 elétrons.\*



ix)  $\text{BF}_3$  ( $D_{3h}$ ) Somente o sistema  $\sigma$  formado pelos orbitais  $2s$ ,  $2p_x$  e  $2p_y$  do B e os orbitais  $2p$  dos átomos de F que apontam em direção ao átomo central, que tem 6 elétrons.\*

x)  $\text{BF}_3$  ( $D_{3h}$ ) Somente o sistema  $\pi$ , no plano xy, formado pelos orbitais  $2p_x$  e  $2p_y$  do B e os orbitais  $2p$  dos átomos de F situados no plano xy e perpendiculares às ligações B-F, que tem 6 elétrons.\*



xi) CO ( $C_{\infty v}$ )

xii) O<sub>2</sub> ( $D_{\infty h}$ )

xiii) FHF<sup>-</sup> ( $D_{\infty h}$ ) (considere os orbitais 2s e 2p da camada de valência dos átomos de F, o orbital 1s do H e 16 elétrons). Com base no seu diagrama de energia dos orbitais moleculares, estime a ordem de ligação entre qualquer um dos átomos de F e o H.

xiv) BeH<sub>2</sub> ( $D_{\infty h}$ ) (considere os orbitais 2s e 2p do Be)

xv) [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> ( $D_{4h}$ ) (somente o sistema σ formado pelos orbitais  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$  da platina e os orbitais 3p dos quatro átomos de cloro direcionados para o átomo de Pt, supondo que desse sistema participam apenas 4 elétrons)

xvi) [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> ( $D_{4h}$ ) (somente o sistema π formado pelos orbitais  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  da platina e os orbitais 3p<sub>z</sub> dos quatro átomos de cloro, supondo que desse sistema participam apenas 4 elétrons)

xvii) [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> ( $D_{4h}$ ) (somente o sistema π formado pelo orbital  $d_{xy}$  da platina e os orbitais p dos ligantes que formam o sistema π no plano da molécula, supondo que desse sistema participam apenas 2 elétrons)

xviii) [CoF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> (somente o sistema σ formado pelos orbitais  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$  do cobalto e os seis orbitais 2p de cada um dos seis átomos de flúor direcionados para o átomo de Co, supondo que desse sistema participam 14 elétrons; desenhe apenas o orbital eg com o orbital  $d_{x^2-y^2}$  do Co)

xix) [CoF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> (somente o sistema π formado pelos orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  do cobalto e os 12 orbitais 2p dos seis átomos de flúor perpendiculares às ligações F-Co, supondo que desse sistema participam 28 elétrons; desenhe apenas um dos orbitais moleculares  $t_{2g}$ )

2- Para cada um dos pares de “moléculas” abaixo, considere ambas as geometrias indicadas e construa os diagramas de orbitais moleculares para ambas as moléculas. Com base nesses diagramas justifique a geometria experimental observada em cada caso:

a) H<sub>2</sub>O angular e linear

b) NH<sub>3</sub> piramidal e plana

c) CH<sub>4</sub> tetraédrico e quadrático plano

d) CO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>, ambos na geometria linear ( $D_{\infty h}$ ). Considere apenas o sistema π com 8 elétrons para o

CO<sub>2</sub> e 10 elétrons para o ozônio. Com base nos seus diagramas, supondo ambas as moléculas lineares, explique porque o ozônio é angular.

3- Para cada uma das moléculas abaixo, indique os termos espectroscópicos dos estados de menor energia oriundos da configuração eletrônica mais estável.

i) O<sub>2</sub> (D<sub>∞h</sub>)

ii) B<sub>2</sub> (D<sub>∞h</sub>)

4- Para cada uma das séries a seguir, indique as espécies que podem apresentar isomeria óptica, justificando:

a) CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>ClBr, CHCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>2</sub>Br, CHClBrI

b) ciclo-hexano (cadeira), 1-clorociclo-hexano (cadeira), 1,2-diclorociclo-hexano (cadeira), 1,3-diclorociclo-hexano (cadeira), 1,4-diclorociclo-hexano (cadeira), 1,2,3-triclorociclo-hexano (cadeira), 1,2,4-triclorociclo-hexano (cadeira), 1,3,5-triclorociclo-hexano (cadeira), 1,2,3,4-tetraclorociclo-hexano (cadeira)

c) [Fe(CN)<sub>5</sub>Cl], *cis*-[Fe(CN)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>], *trans*-[Fe(CN)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>], *fac*-[Fe(CN)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>], *mer*-[Fe(CN)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>], *fac*-[Fe(CN)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>Br], *mer*-[Fe(CN)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>Br], *fac*-[Fe(CN)<sub>3</sub>ClBrI], *mer*-[Fe(CN)<sub>3</sub>ClBrI].

5- Mostre que para a simetria octaédrica, o conjunto dos orbitais σ dos ligantes produz uma representação redutível que contém as representações irredutíveis A<sub>1g</sub>, E<sub>g</sub> e T<sub>1u</sub>.

6- Mostre que para a simetria octaédrica, o conjunto dos orbitais π dos ligantes produz uma representação redutível que contém as representações irredutíveis T<sub>1u</sub>, T<sub>2u</sub>, T<sub>1g</sub> e T<sub>2g</sub>.