Departamento de Química Inorgânica
Química Inorgânica (IQG-244) - Química Inorgânica I (IQG-354)
Prof. Roberto Faria

última atualização: 17/12/2023

1ª Lista de Exercícios - Estrutura Atômica

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.

1) Defina e descreva o que é o método científico, explicando também, o mais claramente possível, a distinção entre lei, hipótese e teoria.
2) Usando a Teoria Atômica de Bohr, descreva o que acontece quando um átomo absorve luz.
3) Do que consiste o espectro de emissão de um elemento? Como esse espectro é explicado pela Teoria Atômica de Bohr?
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). a) Aplicando a equação de Rydberg, calcule o valor de λ para cada transição eletrônica, e faça a atribuição de cada linha espectral; utilize o valor teórico de 1,096 775 8 × 10^7 m^{-1} para a constante de Rydberg (R_H^{λ}); b) Usando os valores experimentais das linhas espectrais e as atribuições das transições feitas por você, calcule você mesmo a constante de Rydberg, R_H^{λ}, 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 × 10^5 cm^{-1}).
5) Considere as raias conhecidas para o íon Li^{2+} e as respectivas atribuições segundo o Modelo Atômico de Bohr (veja em www.iq.ufrj.br/~faria). a) Aplicando a Eq. de Rydberg, calcule a constante de Rydberg, (R_{Li}^{λ}), para cada uma das séries equivalentes às séries de Lyman e de Balmer no átomo de H, pelo coeficiente angular do gráfico $1/\lambda$ *versus* $((1/n_1^2) - (1/n_2^2))$; b) Calcule R_{Li}/R_H utilizando os valores calculados no item (a); c) Considerando a expressão teórica, obtida por Bohr, $R^{\lambda} = \mu Z^2 e^4/(8\epsilon_o^2 h^3 c)$, onde μ é a massa reduzida do átomo, Z é o número atômico, e é a carga do elétron, ϵ_o é a permissividade do vácuo, h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz, explique o resultado obtido para R_{Li}/R_H. Massas: próton = 1,672 621 898 × 10^{-27} kg; nêutron = 1,674 927 471 × 10^{-27} kg; elétron = 9,109 383 56 × 10^{-31} kg; $^6_3$Li = 6,015 122 795 g mol^{-1}; N_A = 6,022 140 857 × 10^{23} mol^{-1}.
6) Utilizando 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 em www.iq.ufrj.br/~faria as linhas espectrais do deutério e do H (baixa resolução)). Massas: próton = 1,672 621 777 × 10^{-27} kg; nêutron = 1,674 927 351 × 10^{-27} kg; elétron = 9,109 382 91 × 10^{-31} kg; dêuteron, D^+ = 3,34358348 × 10^{-27} kg.
7) Considere as linhas do espectro de emissão do deutério para a série de Lyman (veja no sítio do professor). a) 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^{λ} obtidos para o hidrogênio em questão anterior, calcule a razão R_H/R_D; c) Explique porque as linhas para o deutério são diferentes das linhas do hidrogênio. Massas: próton = 1,672 621 777 × 10^{-27} kg; nêutron = 1,674 927 351 × 10^{-27} kg;

elétron = 9,109 382 91 × 10^{-31} kg; dêuteron, D^+ = 3,34358348 × 10^{-27} kg.
8) O que é uma figura de difração? Qual deve ser a abertura de uma fenda para que um elétron, a uma velocidade de 10 m/s, possa difratar por essa fenda?
9) 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)
10) Deduza a Eq. de De Broglie a partir das Eqs. de Einstein e de Planck. Descreva o experimento que prova a natureza ondulatória do elétron.
11) Utilizando a equação de De Broglie, calcule o comprimento de onda (em metros e em nanômetros) de um grão de poeira de 1,00 μg de massa, a uma velocidade de 1,00 km/h. (h = 6,626 070 040 × 10^{-34} J s) Resp.: 2,39 × 10^{-24} m; 2,39 × 10^{-15} nm.
12) Utilizando a equação de De Broglie, calcule o comprimento de onda (em metros e em nanômetros) de um elétron, a uma velocidade de 1,00 km/h. (h = 6,626 070 040 × 10^{-34} J s; massa do elétron = 9,109 383 56 × 10^{-31} kg) Resp.: 2,62 × 10^{-3} m; 2,62 × 10^{6} nm.
13) 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 (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.):

$\psi_{1,0,0} = \psi(1s) = A_0 \exp(-r/a_o)$;
$\psi_{2,0,0} = \psi(2s) = A_1 (2 - (r/a_o)) \exp(-r/(2a_o))$;
$\psi_{3,0,0} = \psi(3s) = A_2 (27 - 18(r/a_o) + 2(r/a_o)^2) \exp(-r/(3a_o))$;
$\psi_{2,1,0} = \psi(2p_z) = A_3 (r/a_o) \exp(-r/(2a_o)) \cos\theta$;
$\psi_{2,1,\pm1} = \psi(2p_x) = A_4 (r/a_o) \exp(-r/(2a_o)) \operatorname{sen}\theta \cos\varphi$;
$\psi_{3,1,0} = \psi(3p_z) = A_6 (6 - r/a_o)(r/a_o) \exp(-r/(3a_o)) \cos\theta$;
$\psi_{3,1,\pm1} = \psi(3p_x) = A_6 (6 - r/a_o)(r/a_o) \exp(-r/(3a_o)) \operatorname{sen}\theta \cos\varphi$;
$\psi_{3,2,0} = \psi(3d_{z2}) = A_7 (r/a_o)^2 (3\cos^2\theta - 1) \exp(-r/(3a_o))$;
$\psi_{3,2,\pm1} = \psi(3d_{xz}) = A_7 (r/a_o)^2 \exp(-r/(3a_o)) \operatorname{sen}\theta \cos\theta \cos\varphi$;
$\psi_{3,2,\pm2} = \psi(3d_{x2-y2}) = A_7 (r/a_o)^2 \exp(-r/(3a_o)) \operatorname{sen}^2\theta \cos 2\varphi$;

onde a_o é o raio de Bohr e A_n é uma constante.
14) Dê a configuração eletrônica dos elementos de número atômico 19 ao 54 e indique quais desses elementos são paramagnéticos. Explique a razão de ser das configurações eletrônicas tidas como exceções, ou seja, aquelas que, com exceção dos metais alcalinos, apresentam um ou nenhum elétron no orbital s.
15) Utilizando o diagrama das energias dos orbitais 4*d* e 5*s* para elétrons com spin α e β (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).
16) 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+}.
17) Faça um esboço do gráfico de raio atômico contra n° atômico para os elementos de número atômico 3 ao 18 e explique a razão de ser do formato dessas curvas.
18) Faça um esboço do gráfico da primeira energia de ionização, P.I., contra n° 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 P.I. do O é menor do que o do N; c) porque o P.I. do C é maior que o do B; d) porque o P.I. do Na é menor do que o do Li.

19) Considere os seguintes valores para a primeira energia de ionização, em eV, para os elementos dos grupos 15 e 16: $_{7}$N(14,53414), $_{8}$O(13,61806), $_{15}$P(10,48669), $_{16}$S(10,36001), $_{33}$As(9,8152), $_{34}$Se(9,75238), $_{51}$Sb(8,64), $_{52}$Te(9,0096), $_{83}$Bi(7,2855), $_{84}$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, α e β, dependendo do spin do elétron; b) Utilizando os termos espectroscópicos para os estados de menor energia dos átomos, segundo o acoplamento Russell-Saunders (*LS*).

20) 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 porque: a) A.E. do Cl é maior do que a do S; b) A.E. do Cl é maior do que a do F; c) A.E. do Cl é maior do que a do Br; d) A.E do N é menor do que a do C; e) A.E. do S é maior que a do S^-; f) A.E. do S é maior que a do O.

21) 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, α e β, dependendo do spin do elétron; b) Utilizando os termos espectroscópicos, segundo o acoplamento Russell-Saunders (*LS*). Valores de ΔH em eV: N(0,07), P(−0,74651), As(−0,8140), Sb(−1,047418), Bi(−0,942).

22) 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: $_{49}$In(558,299), $_{81}$Tl(589,360), $_{50}$Sn(708,570), $_{82}$Pb(715,60), $_{51}$Sb(834), $_{83}$Bi(702,94), $_{52}$Te(869,29), $_{84}$Po(812,089), $_{53}$I(1008,393), $_{85}$At(890). a) Explique porque para os grupos 13 e 14 o elemento mais pesado tem energia de ionização maior; b) Explique porque para os grupos 15 a 17 o elemento mais pesado tem energia de ionização menor.

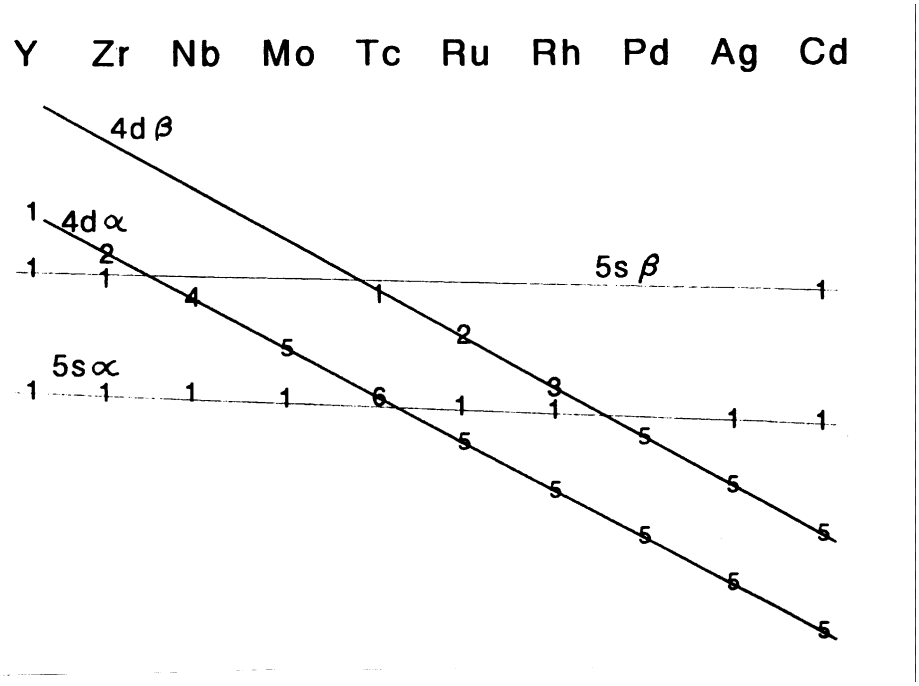
23) Deduza os termos espectrais válidos segundo o acoplamento LS (que não violam o Princípio de Exclusão de Pauli) que se originam de uma configuração d^2.

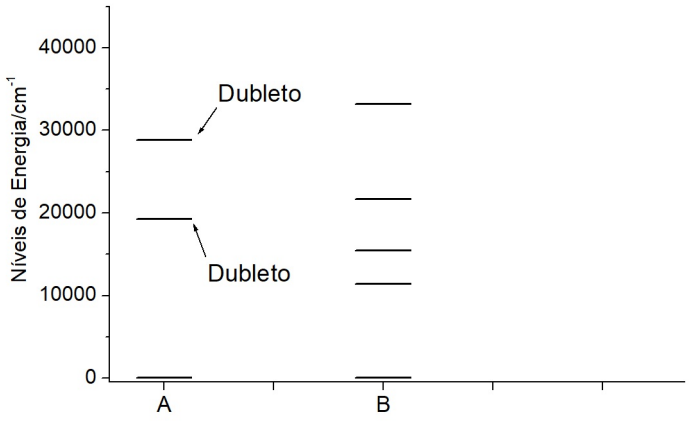
24) Considere o espectro de emissão do hidrogênio e o modelo de acoplamento *LS* (Russel-Saunders): **a)** construa um diagrama das energias possíveis para o átomo de hidrogênio e rotule todos os estados com os seus respectivos termos espectroscópicos; **b)** Indique neste diagrama as transições que 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 (656,2709699; 656,2724827; 656,2771534; 656,285175 nm).

25) 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_α (31816,615 eV; 32193,262 eV) e quatro linhas K_β (36303,35 eV; 36377,445 eV; 36643,2 eV; 36666,0 eV).

26) Sabendo que o termo de menor energia do $_{21}$Sc é um dubleto e do $_{29}$Cu é um singleto, deduza a configuração eletrônica desses elementos com base no acoplamento *LS*.

27) 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, indicando o termo mais estável em cada caso; 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 suas atribuições.

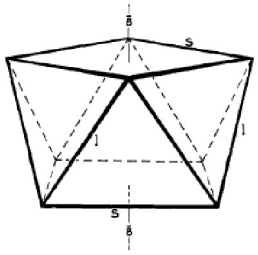

Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd
4d β
4d α
5s β
5s α


Níveis de Energia/cm-1
40000
30000
20000
10000
0
Dubleto
Dubleto
A
B

Departamento de Química Inorgânica
Química Inorgânica (IQG-244) - Química Inorgânica I (IQG-354)
Prof. Roberto Faria
2ª Lista de Exercícios - Determinação do grupo de pontos

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) *cis*-1,2-dicloroetileno
2) *trans*-1,2-dicloroetileno
3) $[PtFCl_3]^{2-}$ (quadrático plano)
4) 1,2-dicloroetano eclipsado com os átomos de cloro também eclipsados
5) 1,2-dicloroetano eclipsado com os átomos de cloro não eclipsados
6) 1,2-dicloroetano estrelado com os átomos de cloro em posição "*trans*"
7) 1,2-dicloroetano estrelado com os átomos de cloro em posição quase próxima
8) *cis*-$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ (considere o grupo NH_3 como um grupo pontual)
9) *trans*-$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ (considere o grupo NH_3 como um grupo pontual)
10) *fac*-$[RuCl_3(H_2O)_3]$ (considere o grupo H_2O como um grupo pontual)
11) *mer*-$[RuCl_3(H_2O)_3]$ (considere o grupo H_2O como um grupo pontual)
12) 2,5-dicloro-*p*-quinona
13) *m,m*'-diclorobifenil na conformação "*cis*" com os anéis coplanares
14) *m,m*'-diclorobifenil na conformação "*trans*" com os anéis coplanares
15) *m,m*-diclorobifenil com os anéis coplanares
16) íon β-naftalenato
17) *trans*-1,2-diclorociclopropano
18) clorociclobutano
19) 1,1-diclorociclobutano
20) $H_2C=C=CH_2$ (atenção: a molécula não é plana pois o plano dos hidrogênios da direita é perpendicular ao plano dos hidrogênios da esquerda)
21) bifenil com os dois anéis coplanares
22) bifenil com os dois anéis perpendiculares
23) *m,m*'-diclorobifenil com os anéis perpendiculares (atenção: não é $\mathbf{C}_1$)
24) *m,m*-diclorobifenil com os anéis perpendiculares
25) ciclo-hexano nas conformações cadeira e bote
26) $[Mo(CN)_8]^{4-}$ (figura ao lado)

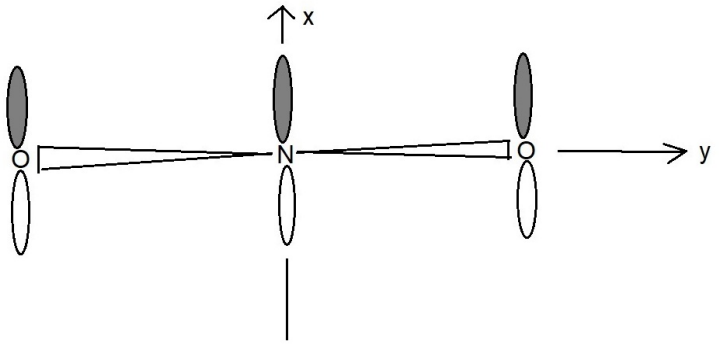


Departamento de Química Inorgânica
Química Inorgânica (IQG-244) - Química Inorgânica I (IQG-354)
Prof. Roberto Faria
3ª Lista de Exercícios

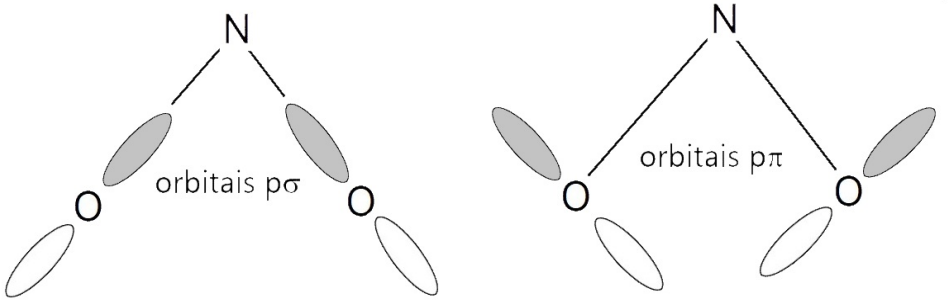
Simetria e orbitais moleculares

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.

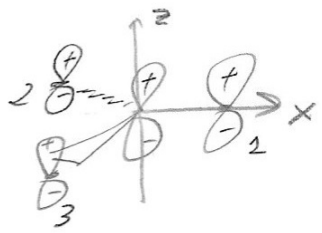
- Para as moléculas indicadas abaixo, aplicando os seus conhecimentos de simetria:
a) construa o diagrama das energias dos orbitais moleculares, indicando no diagrama as representações irredutíveis de todos os orbitais atômicos e moleculares.
b) Empregando o Método do Operador Projeção, faça um esboço dos orbitais moleculares ocupados.
1) H_2O (C_{2v})
2) H_3O^+ (C_{3v})*
3) NO_2^- (C_{2v}) Somente o sistema π formado, pelos orbitais $2p_x$ do N e dos O, perpendiculares ao plano da molécula, e que tem 4 elétrons.



4) NO_2^- (C_{2v}) Somente o sistema σ formado pelos orbitais 2s, $2p_y$ e $2p_z$ do N e os orbitais 2p-σ dos átomos de O que apontam em direção ao N, que tem 6 elétrons.
5) NO_2^- (C_{2v}) Somente o sistema π no plano da molécula e formado pelos orbitais $2p_y$ e $2p_z$ do N e os orbitais 2p-π dos átomos de O situados no plano da molécula e perpendiculares às ligações N–O, que tem 4 elétrons.



6) BF_3 (D_{3h}) Somente o sistema π formado pelos orbitais p_z perpendiculares ao plano da molécula que tem 6 elétrons.*



7) H_3^+ triangular (D_{3h})*
8) BeH_2 ($D_{\infty h}$)(considere os orbitais 2s e 2p do Be)
9) O_2 ($D_{\infty h}$)
10) CO ($C_{\infty v}$)
11) CO_2 ($D_{\infty h}$) (somente o sistema π que tem 2 orbitais p em cada átomo, perpendiculares ao eixo da molécula, e 8 elétrons)
*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)

- Para cada um dos pares de "moléculas" abaixo, considere ambas as geometrias indicadas e faça um gráfico "conectando" os orbitais de cada geometria, mostrando como estes se transformam à medida que a molécula tem a sua geometria alterada. Com base nesses diagramas justifique a geometria experimental observada em cada caso:
1) H_3^+ triangular e linear
2) H_2O angular e linear
3) NH_3 piramidal e plana
4) CH_4 tetraédrica e plana

Departamento de Química Inorgânica
Química Inorgânica (IQG-244) - Química Inorgânica I (IQG-354)
Prof. Roberto Faria
4ª Lista de Exercícios

Eletronegatividade; forças intermoleculares; ácidos e bases; oxirredução; sólidos

1. A energia de ligação H-X, onde X = F, Cl, Br e I, foi determinada experimentalmente como sendo igual a 570, 432, 366 e 298 kJ/mol, respectivamente. Sendo a energia de ligação nas moléculas de F_2, Cl_2, Br_2, I_2 e H_2 iguais a 159, 243, 193, 151 e 436 kJ/mol, respectivamente, explique como esses dados provam que a eletronegatividade dos halogênios decresce do F para o I.

2. Considerando as energias de ligação nas moléculas HBr, H_2 e Br_2 como sendo iguais a 366,299 kJ/mol, 435,998 kJ/mol e 192,81 kJ/mol, respectivamente, calcule a eletronegatividade do bromo assumindo que a eletronegatividade do hidrogênio é igual a 2,30. Resp.: 3,03

3. a) Considerando as energias de dissociação das moléculas H_2O, H_2 e O_2 como sendo iguais a 927,003 kJ/mol, 435,998 kJ/mol e 498,340 kJ/mol, respectivamente, calcule a eletronegatividade do oxigênio, na escala de Pauling, assumindo que a eletronegatividade do hidrogênio é igual a 2,30; Resp.: 3,42 b) Considerando o raio covalente do oxigênio igual a 73 pm, calcule a sua eletronegatividade na escala de Allred-Rochow. (Número atômico do O = 8)

4. Considerando o raio covalente do berílio como igual 89 pm, calcule a sua eletronegatividade na escala de Allred-Rochow. Resp.: 1,47

5. Descreva as diferenças conceituais entre as escalas de eletronegatividade de Pauling e de Allred-Rochow.

6. Faça um esboço de um gráfico de ponto de ebulição contra massa molecular para as seguintes séries de compostos: a) gases nobres (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn); b) hidretos do grupo 14 (CH_4, SiH_4, GeH_4, SnH_4, PbH_4); c) hidretos do grupo 16 (H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te). Explique a razão de ser de cada curva com base nas forças intermoleculares. Não se preocupe em explicar se as curvas dos itens (a), (b) ou (c) ficam em posição mais alta ou mais baixa umas em relação às outras.

7. a)Explique porque o nitrogênio tem ponto de ebulição mais baixo do que o oxigênio (P.E.(N_2) = 102,4 K; P.E.(O_2) = 115,224 K); b) Explique porque o SO_2 tem ponto de ebulição mais baixo do que o NO_2 (P.E.(SO_2) = -10 °C; P.E.(NO_2) = 21,2 °C); c) Explique porque o flúor tem ponto de ebulição menor do que o oxigênio (P.E.(F_2) = 110,01 K; P.E.(O_2) = 115,224 K).

8. Desenhe as estruturas de Lewis para as seguintes espécies incluindo: a) todas as estruturas de ressonância (quando necessário); b) a carga formal em cada átomo carregado eletricamente para cada estrutura desenhada; c) a carga formal média em cada átomo; d) a geometria molecular prevista para cada espécie; e) os orbitais híbridos que devem estar sendo utilizados pelo átomo central; f) quando houver ressonância, indique a ordem de ligação média entre o elementos envolvidos na ressonância: H_2S , O_3 , CO_3^{2-} , PCl_4^+ , NO_2^- , SF_6 , NO_3^- , SO_2 , ICl_4^- , XeF_4 , NO_2 , NH_4^+ , SO_3 , SO_4^{2-}, ClO_4^-,

ICl_2^- , HNO_3 , $SOCl_2$, BrO_2 , H_2SO_4, H_3PO_4, CO_2, oxalato ($OOCCOO^{2-}$), formiato ($HCOO^-$), BrO_2F

9. Considerando a geometria indicada para cada espécie, desenhe sua estrutura de Lewis, indicando: a) todas as estruturas de ressonância (quando necessário); b) a carga formal em cada átomo carregado eletricamente para cada estrutura desenhada; c) a carga formal média em cada átomo; d) os orbitais híbridos que devem estar sendo utilizados pelo átomo central; e) quando houver ressonância, indique a ordem de ligação média entre o elementos envolvidos na ressonância: (i) óxido nitroso, N_2O, é linear, com um átomo de nitrogênio central.

10. Para cada item, está indicada a ordem de aumento da força ácida. Explique o porque de cada sequência: a) $HF < HCl < HBr < HI$; b) $H_2TeO_4 < H_2SeO_4 < H_2SO_4$; c) $H_2SO_3 < H_2SO_4$, d) $HOCl < HClO_2 < HClO_3 < HClO_4$; e) $HNO_3 < HClO_4$; f) H_3PO_4 ou $[PO(OH)_3]$ (ácido fosfórico) $\cong$ H_2PHO_3 ou $[PHO(OH)_2]$ (ácido fosfônico) $\cong$ HPH_2O_2 ou $[PH_2O(OH)]$ (ácido fosfínico); g) HCOOH (ácido fórmico, pKa = 3,74) $<\cong$ H_2CO_3 (pKa $\approx$ 3,6); h) $B(CH_3)_3 < BH_3 < BF_3$; i) $BF_3 < BCl_3 < BBr_3$; j) $HPO_4^{2-} < H_2PO_4^- < H_3PO_4$; k) $SiF_4 > SiCl_4 > SiBr_4 > SiI_4$.

11. Para cada item, está indicada a ordem de aumento da força básica. Explique o porque de cada sequência: a) $NF_3 < NH_3 < N(CH_3)_3$; b) $SbH_3 < AsH_3 < PH_3 < NH_3$ (Ajuda: os ângulos H–X–H são iguais a 91,3°; 91,8°; 93,6° e 107,8° para X = Sb, As, P e N, respectivamente); c) $(H_3Si)_3N < (H_3C)_3N$.

12. Usando estruturas de Lewis, escreva a reação entre as substâncias indicadas ao final e a água e responda: a) se for possível, usando a teoria de ácidos e bases de Arrhenius, indique quais espécies são ácidas e quais são básicas; b) se for possível, usando a teoria de ácidos e bases de Brφnsted, indique quais espécies são ácidas e quais são básicas (em ambos os sentidos); c) usando a teoria de ácidos e bases de Lewis, indique quais espécies são ácidas e quais são básicas (em ambos os sentidos); d) se for possível, usando a teoria de ácidos e bases de Lux e Flood, indique quais espécies são ácidas e quais são básicas; e) A reação (no sentido da esquerda para a direita) consiste num deslocamento nucleofílico ou eletrofílico? Substâncias a considerar: CO_2; NH_3; MgO; H_3BO_3; CO_3^{2-}; HSO_3^- (pKa = 7,2, anfótero, ou seja, considere os dois casos possíveis, atuando como ácido e atuando como base).

13) Na presença de água, HCl e HBr se dissociam totalmente mas quando dissolvidos em ácido acético o HBr se dissocia mais do que o HCl. Explique essa observação analisando a acidez relativa dos dois solventes empregados (água e ácido acético) e indicando qual é o solvente diferenciador e qual é o nivelador.

14. Considerando o conceito de ácido e base de Lux-Flood, temos os óxidos de metais alcalinos Li_2O, Na_2O, K_2O, Rb_2O e os óxidos de não-metais SO_2 e SO_3 que reagem como, por exemplo, $SO_3 + K_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2K^+$. a) Na série dos óxidos de metais alcalinos, ponha em ordem crescente de força básica e justifique. b) Na série dos óxidos de enxofre, ponha em ordem crescente de força ácida e justifique.

15. Identifique os ácidos e as bases:

a) $6\ CaO + P_4O_{10} \rightarrow 2\ Ca_3(PO_4)_2$
b) $SiO_2 + 2\ K_2O \rightarrow K_4SiO_4$
c) $5\ Na_2O + Al_2O_3 \rightarrow 2\ Na_5AlO_4$

16. Usando o conceito de ácidos e bases de Usanovich, identifique os ácidos e bases nas seguintes reações, justificando:
a) $SO_3 + Na_2O \rightarrow Na_2SO_4$
b) $Fe(CN)_2 + KCN \rightarrow K_4[Fe(CN)_6]$
c) $As_2S_5 + 3(NH_4)_2S \rightarrow 2(NH_4)_3[AsS_4]$
d) $H_2 + ½O_2 \rightarrow H_2O$
e) $½F_2 + Na \rightarrow NaF$
f) $Na(s) + H_2O \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq) + ½H_2$
g) $CoCl_2(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow [CoCl_4]^{2-} + 2H^+(aq)$
h) $Br_2 + H_2O \rightarrow Br^- + HOBr + H^+$
i) $HBr + C_2H_4 \rightarrow CH_3\text{-}CH_2^+ + Br^- \rightarrow CH_3\text{-}CH_2Br$
j) $Br_2 + C_2H_4 \rightarrow C(H_2Br)\text{-}CH_2^+ + Br^- \rightarrow CH_2Br\text{-}CH_2Br$
k) $Cl_2 + FeCl_3 \rightarrow FeCl_4^- + Cl^+$
l) $Cl^+ + C_6H_6 \rightarrow C_6H_6Cl^+$
m) $C_6H_6Cl^+ + FeCl_4^- \rightarrow C_6H_5Cl + HCl + FeCl_3$

17. Sabendo a sequência de força básica $F^- < SO_3^{2-} < OH^-$ e usando o conceito de dureza e moleza de Pearson, explique porque as reações a seguir ocorrem na direção indicada:
a) $SO_3^{2-} + HF \rightarrow HSO_3^- + F^-$; b) $CH_3HgF + HSO_3^- \rightarrow CH_3HgSO_3^- + HF$; c) $OH^- + CH_3HgSO_3^- \rightarrow CH_3HgOH + SO_3^{2-}$; d) $CH_3HgOH + HSO_3^- \rightarrow CH_3HgSO_3^- + H_2O$; e) $HgF_2 + BeI_2 \rightarrow BeF_2 + HgI_2$; f) $BF_3H^- + BH_3F^- \rightarrow BF_4^- + BH_4^-$; g) AgF é mais solúvel em água do que AgI.

18. Considere a série de Irving-Williams (gráfico do log da constante de estabilidade de complexos no eixo vertical contra os elementos Ba, Sr, Ca, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn igualmente espaçados no eixo horizontal). Explique porque a constante de estabilidade dos complexos aumenta na sequência Ba < Sr < Ca < Mg < Mn < Fe < Ni < Cu e diminui para o Zn, independente do ligante.

19. Considere a série de Irving-Williams (gráfico do log da constante de estabilidade de complexos no eixo vertical contra os elementos Ba, Sr, Ca, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn igualmente espaçados no eixo horizontal). Explique porque a constante de estabilidade dos complexos com Ba, Sr, Ca e Mg obedece a seguinte sequência para os ligantes indicados: etilenodiamina ($H_2NCH_2CH_2NH_2$) < glicinato ($H_2NCH_2CO_2^-$) < oxalato ($^-O_2C\text{-}CO_2^-$).

20. Explique a ordem dos valores dos produtos de solubilidade *(K_{ps})* dos haletos de Cu^+, na faixa de 18 a 20 °C: CuCl ($1{,}02 \times 10^{-6}$) > CuBr ($4{,}15 \times 10^{-8}$) > CuI ($5{,}06 \times 10^{-12}$)

21. Explique a ordem dos valores dos produtos de solubilidade *(K_{ps})* dos hidróxidos de Fe, a 18 °C: $Fe(OH)_2$ ($1{,}64 \times 10^{-14}$) > $Fe(OH)_3$ ($1{,}1 \times 10^{-36}$)

22. Explique o que são superácidos e a escala empregada para comparar a acidez dessas substâncias.

23. Utilizando estruturas de Lewis, escreva a reação do ácido fluorossulfônico, HSO_3F, com o pentafluoreto de antimônio. Qual dos produtos é o superácido capaz de protonar até mesmo hidrocarbonetos?

24. Como se obtém o ácido fluorossulfônico?

25. A partir dos potenciais das reações de redução abaixo, construa: i) o diagrama de Latimer para o elemento, calculando os potenciais que estejam faltando; ii) faça um esboço do diagrama de Frost para o elemento; iii) indique as espécies que são instáveis, justificando.

a) $Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe(s)$ $E° = -0,036$ V
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe(s)$ $E° = -0,440$ V
$FeO_4^{2-} + 3e^- \rightarrow Fe^{3+}$ $E° = +2,20$ V

b) meio ácido
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O(l)$ $E° = +1,51$ V
$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow MnO_2(s) + 2H_2O(l)$ $E° = +2,27$ V
$MnO_4^{3-} + 4H^+ + e^- \rightarrow MnO_2(s) + 2H_2O(l)$ $E° = +4,27$ V
$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O(l)$ $E° = +1,23$ V
$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$ $E° = +1,5$ V
$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn(s)$ $E° = -1,18$ V

c) meio ácido
$I_2\,(aq) + 2\,e^- \rightarrow 2\,I^-\,(aq)$ $E° = +0,620$ V
$3\,I_2\,(aq) + 2\,e^- \rightarrow 2\,I_3^-\,(aq)$ $E° = +0,789$ V
$HOI\,(aq) + H^+ + 2\,e^- \rightarrow I^-\,(aq) + H_2O$ $E° = +0,983$ V
$2\,IO_3^- + 12\,H^+ + 10\,e^- \rightarrow I_2\,(aq) + 6\,H_2O$ $E° = +1,192$ V
$IO_4^-\,(aq) + 2\,H^+ + 2e^- \rightarrow IO_3^- + H_2O$ $E° = +1,306$ V

26. Considerando o diagrama de Pourbaix para o ferro:
a) qual o significado da linha horizontal que separa o Fe^{2+} do Fe^{3+} e como ela é calculada?
b) qual o significado da linha vertical que separa o Fe^{2+} do $Fe(OH)_2(s)$ e como ela é calculada?
c) quais fronteiras (linhas verticais, horizontais ou inclinadas) dependem da escolha arbitrária de uma concentração de Fe^{2+} em solução. Justifique sua resposta.
d) quais fronteiras (linhas verticais, horizontais ou inclinadas) dependem da escolha arbitrária de uma concentração de Fe^{3+} em solução. Justifique sua resposta.

27. Considerando um diagrama de Pourbaix e os potencias de redução fornecidos, indique a faixa de pH em que os metais abaixo são estáveis em água:
a) Fe ($Fe^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Fe(s)$; $E°$ = -0,44 V)
a) Ru ($Ru^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Ru(s)$; $E°$ = +0,8 V)
b) Os ($OsO_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightarrow Os(s) + 2\,H_2O$; $E°$ = +0,65 V)

28. Considerando um diagrama de Pourbaix e os potencias de redução em meio ácido e meio básico, indique a faixa de pH em que os metais abaixo são estáveis em água:
a) Ni

Potencial em meio ácido: $Ni^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Ni(s)$; $E° = -0{,}257$ V
Potencial em meio alcalino: $Ni(OH)_2 + 2\ e^- \rightarrow Ni(s) + 2\ OH^-$; $E° = -0{,}72$ V
Produto de solubilidade do $Ni(OH)_2$ a 25 °C, $K_{ps} = 6 \times 10^{-16}$
b) Cu
Potencial em meio ácido: $Cu^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)$; $E° = +0{,}340$ V
Potencial em meio alcalino: $Cu_2O + H_2O + e^- \rightarrow Cu(s) + 2\ OH^-$; $E° = -1{,}37$ V
Produto de solubilidade do Cu_2O a 25 °C ($Cu_2O(s) + H_2O \rightleftharpoons 2Cu^+ + 2\ OH^-$), $K_{ps} = 2 \times 10^{-15}$

29. Faça um esboço do diagrama de Ellingham indicando as linhas para as reações do carbono formando CO, CO_2 e para o CO formando CO_2. Inclua também no diagrama uma linha correspondente à redução de um óxido metálico. Indique, de maneira genérica, qual a temperatura a partir da qual o óxido metálico pode ser reduzido pelo carbono formando CO e qual a temperatura a partir da qual forma-se CO_2.

30. O Na cristaliza numa rede cúbica de corpo centrado. Sendo a sua densidade igual a 0,97 g cm^{-3}, calcule a aresta da cela unitária.

31. a) Prove que as estruturas do tipo NaCl são aquelas para as quais a razão ρ = raio menor/raio maior, se situa entre 0,414 (estrutura cúbica com o cátion coordenado tetraedricamente) e 0,732 (estrutura do NaCl, onde o cátion tem número de coordenação igual a 6); b) Calcule ρ para os fluoretos de metal alcalino e verifique se eles obedecem esta previsão; c) Repita para os haletos de potássio. [valores de raios iônicos (pm) de Shannon* (1976) para NC = 6: $Li^+ = 90$; $Na^+ = 116$; $K^+ = 152$; $Rb^+ = 166$; $Cs^+ = 181$; $F^- = 119$; $Cl^- = 167$; $Br^- = 182$; $I^- = 206$]
* Shannon, R. D. Acta Cryst. A32:751-767 (1976)

32. O Ge cristaliza na mesma estrutura do diamante (ver figura a seguir) numa cela unitária com 565,76 pm de lado. Desenvolva uma expressão para o comprimento da ligação Ge-Ge em função da aresta da cela unitária e calcule o raio covalente do Ge.

33. Usando o mesmo tipo de argumento de Pauling para determinar os raios iônicos dos íons sódio e do fluoreto, calcule os raios iônicos do K^+ e do Cl^- sabendo que o KCl cristaliza numa estrutura de NaCl com cela unitária de 627,8 pm e aresta. A partir destes valores, calcule os raios iônicos dos outros halogênios sabendo que as distâncias interatômicas no KF, KBr e KI são de 266,4, 329,3 e 352,6, respectivamente. Compare com os valores de Shannon* (1976), todos para número de coordenação 6: F^- (119 pm), Cl^- (167 pm), Br^- (182 pm), I^- (206 pm).

34. Sabendo-se que os raios iônicos de Pauling para Rb^+ e Cl^- são de 148 e 181 pm, respectivamente, calcule a energia do retículo cristalino do RbCl, através do modelo iônico, para o caso dele cristalizar nas estruturas: a) do tipo NaCl; b) do tipo CsCl; c) repita o cálculo para as duas estruturas, considerando a existência das repulsões entre as nuvens eletrônicas dos íons, sendo $n = 9{,}5$. Compare com o valor experimental de 682,4 kJ/mol e comente o fato de que o RbCl cristaliza na estrutura do NaCl.