

última atualização: 22/11/2021

1ª Lista de Exercícios - Estrutura Atômica

ATENÇÃO: Nas provas presenciais, 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 $1,096\,775\,8 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 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 $1,096\,787\,717 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$).
- 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 $R_{\text{Li}}/R_{\text{H}}$ utilizando os valores calculados no item (a); c) Considerando a expressão teórica, obtida por Bohr, $R^\lambda = \mu Z^2 e^4 / (8\epsilon_0^2 h^3 c)$, onde μ é a massa reduzida do átomo, Z é o número atômico, e é a carga do elétron, ϵ_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) 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 = $1,672\,621\,777 \times 10^{-27} \text{ kg}$; nêutron = $1,674\,927\,351 \times 10^{-27} \text{ kg}$; elétron = $9,109\,382\,91 \times 10^{-31} \text{ kg}$; dêuteron, D^+ = $3,34358348 \times 10^{-27} \text{ kg}$.
- 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 $R_{\text{H}}/R_{\text{D}}$; c) Explique porque as linhas para o deutério são diferentes das linhas do hidrogênio. Massas: próton = $1,672\,621\,777 \times 10^{-27} \text{ kg}$; nêutron = $1,674\,927\,351 \times 10^{-27} \text{ kg}$;

elétron = $9,109\ 382\ 91 \times 10^{-31}$ kg; dêuteron, $D^+ = 3,34358348 \times 10^{-27}$ 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) 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.):

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

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

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

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

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

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

$$\psi_{3,1,\pm 1} = \psi(3p_x) = A_6 (6 - r/a_0)(r/a_0) \exp(-r/(3a_0)) \sin \theta \cos \varphi;$$

$$\psi_{3,2,0} = \psi(3d_{z^2}) = A_7 (r/a_0)^2 (3\cos^2\theta - 1) \exp(-r/(3a_0));$$

$$\psi_{3,2,\pm 1} = \psi(3d_{xz}) = A_7 (r/a_0)^2 \exp(-r/(3a_0)) \sin \theta \cos \theta \cos \varphi;$$

$$\psi_{3,2,\pm 2} = \psi(3d_{x^2-y^2}) = A_7 (r/a_0)^2 \exp(-r/(3a_0)) \sin^2 \theta \cos 2\varphi;$$

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

10) Utilizando o diagrama das energias dos orbitais 4d e 5s 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).

11) 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+} .

12) 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.

13) Considerando a primeira energia de ionização 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.

14) Considere os seguintes valores para a primeira energia de ionização, em eV, para os elementos dos grupos 15 e 16: ${}_7\text{N}(14,53414)$, ${}_8\text{O}(13,61806)$, ${}_{15}\text{P}(10,48669)$, ${}_{16}\text{S}(10,36001)$, ${}_{33}\text{As}(9,8152)$, ${}_{34}\text{Se}(9,75238)$, ${}_{51}\text{Sb}(8,64)$, ${}_{52}\text{Te}(9,0096)$, ${}_{83}\text{Bi}(7,2855)$, ${}_{84}\text{Po}(8,41671)$. Explique, de duas maneiras diferentes, a inversão da sequência a seguir, que ocorre a partir do par Te/Sb: $\text{O} < \text{N}$; $\text{S} < \text{P}$; $\text{Se} < \text{As}$; $\text{Te} > \text{Sb}$; $\text{Po} > \text{Bi}$. 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).

15) 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.

16) Defina afinidade ao elétron. Para cada par a seguir, indique qual espécie tem a maior afinidade ao elétron explicando porque: a) S ou Cl; b) S ou S^- ; c) O ou S.

17) 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: $N(0,07)$, $P(-0,74651)$, $As(-0,8140)$, $Sb(-1,047418)$, $Bi(-0,942)$.

18) 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 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.

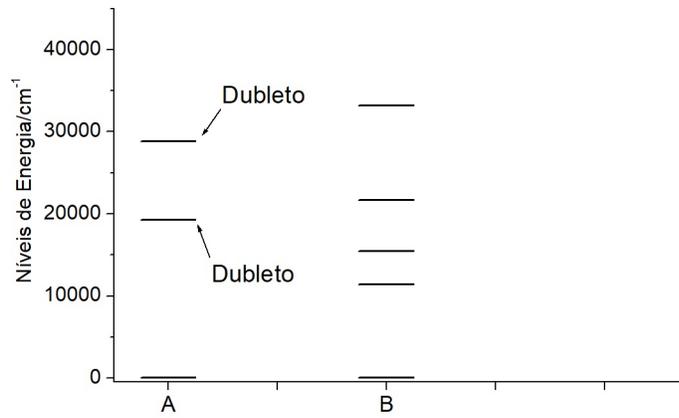
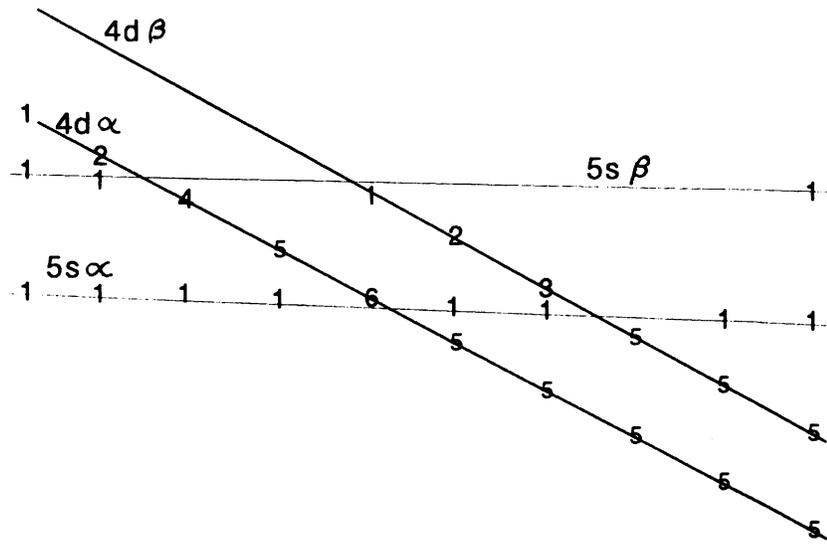
19) Considere o espectro de emissão do hidrogênio e o modelo de acoplamento LS (Russell-Saunders): **a)** construa um diagrama das energias possíveis para o átomo de hidrogênio e rotule todos os estados com os seus respectivos termos espectroscópicos; **b)** Indique neste diagrama as transições que correspondem 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).

20) Utilizando a linguagem dos termos espectroscópicos segundo o acoplamento LS , explique porque o espectro de emissão de raios X do ${}_{56}\text{Ba}$ 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).

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

22) 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.

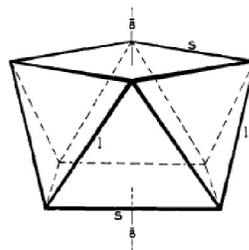
Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd



Departamento de Química Inorgânica
Química Inorgânica Estrutural (IQG-232) 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) $[\text{PtFCl}_3]^{2-}$ (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*- $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ (considere o grupo NH_3 como um grupo pontual)
- 9) *trans*- $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ (considere o grupo NH_3 como um grupo pontual)
- 10) *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (considere o grupo H_2O como um grupo pontual)
- 11) *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (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) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ (atenção: a molécula não é plana pois o plano dos hidrogênios da direita é perpendicular ao plano dos hidrogênios da esquerda)
- 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 C_1)
- 24) *m,m*-diclorobifenil com os anéis perpendiculares
- 25) ciclo-hexano nas conformações cadeira e bote
- 26) $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ (figura ao lado)



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.

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

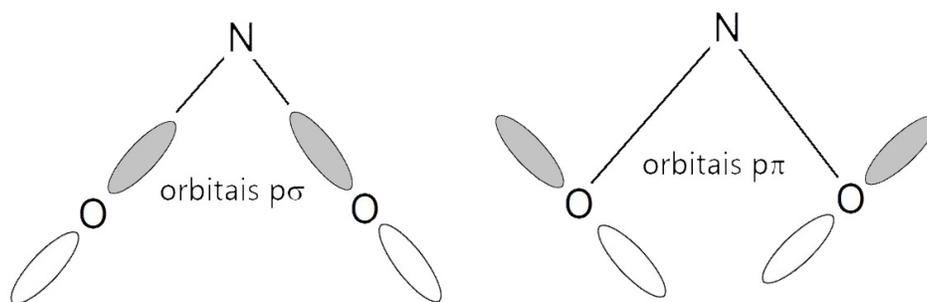
1) H_2O (C_{2v})

2) H_3O^+ (C_{3v})*

3) NO_2^- (C_{2v}) (somente o sistema π formado, pelos orbitais p do N e dos O, perpendiculares ao plano da molécula, que tem 4 elétrons)

4) NO_2^- (C_{2v}) (somente o sistema σ formado pelos orbitais 2s e 2p do N e os orbitais 2p 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 do N e os orbitais 2p 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 do B e dos F, 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 Estrutural (IQG-232) Prof. Roberto Faria
4ª Lista de Exercícios

Eletronegatividade e ácidos e bases

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 F₂, Cl₂, Br₂, I₂ e H₂ 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, H₂ e Br₂ 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 H₂O, H₂ e O₂ 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. 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: H₂S, O₃, CO₃²⁻, PCl₄⁺, NO₂⁻, SF₆, NO₃⁻, SO₂, ICl₄⁻, XeF₄, NO₂, NH₄⁺, SO₃, SO₄²⁻, ClO₄⁻, ICl₂⁻, HNO₃, SOCl₂, BrO₂, H₂SO₄, H₃PO₄, CO₂, oxalato (O₂C-CO₂²⁻), formiato (HCOO⁻), BrO₂F

7. 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, N₂O, é linear, com um átomo de nitrogênio central.

8. Para cada item, está indicada a ordem de aumento da força ácida. Explique o porque de cada sequência: a) HF < HCl < HBr < HI; b) H₂TeO₄ < H₂SeO₄ < H₂SO₄; c) H₂SO₃ < H₂SO₄; d) HOCl < HClO₂ < HClO₃ < HClO₄; e) HNO₃ < HClO₄; f) H₃PO₄ ou [PO(OH)₃] (ácido fosfórico) ≅ H₂PHO₃

ou $[\text{PHO}(\text{OH})_2]$ (ácido fosfônico) \cong HPH_2O_2 ou $[\text{PH}_2\text{O}(\text{OH})]$ (ácido fosfínico); g) HCOOH (ácido fórmico, $\text{pK}_a = 3,74$) $<$ \cong H_2CO_3 ($\text{pK}_a \approx 3,6$); h) $\text{B}(\text{CH}_3)_3 < \text{BH}_3 < \text{BF}_3$; i) $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$; j) $\text{HPO}_4^{2-} < \text{H}_2\text{PO}_4^- < \text{H}_3\text{PO}_4$; k) $\text{SiF}_4 > \text{SiCl}_4 > \text{SiBr}_4 > \text{SiI}_4$.

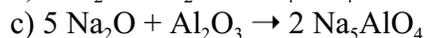
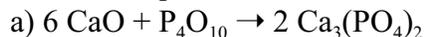
9. Para cada item, está indicada a ordem de aumento da força básica. Explique o porque de cada sequência: a) $\text{NF}_3 < \text{NH}_3 < \text{N}(\text{CH}_3)_3$; b) $\text{SbH}_3 < \text{AsH}_3 < \text{PH}_3 < \text{NH}_3$ (Ajuda: os ângulos H-X-H são iguais a $91,3^\circ$; $91,8^\circ$; $93,6^\circ$ e $107,8^\circ$ para $\text{X} = \text{Sb}, \text{As}, \text{P}$ e N , respectivamente); c) $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N} < (\text{H}_3\text{C})_3\text{N}$.

10. 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 Brønsted, 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 ; HSO_3^- ($\text{pK}_a = 7,2$, anfótero, ou seja, considere os dois casos possíveis, atuando como ácido e atuando como base).

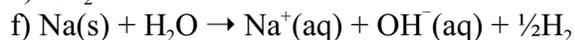
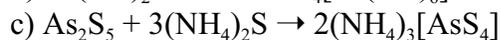
11) Na presença de água, HCl e HBr se dissociam totalmente mas quando dissolvidos em ácido acético o HBr se dissocia mais do que o HCl . Explique essa observação analisando a acidez relativa dos dois solventes empregados (água e ácido acético) e indicando qual é o solvente diferenciador e qual é o nivelador.

12. 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, $\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{K}^+$. 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.

13. Identifique os ácidos e as bases:



14. Usando o conceito de ácidos e bases de Usanovich, identifique os ácidos e bases nas seguintes reações, justificando:



- g) $\text{CoCl}_2(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow [\text{CoCl}_4]^{2-} + 2\text{H}^+(\text{aq})$
 h) $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Br}^- + \text{HOBr} + \text{H}^+$
 i) $\text{HBr} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Br}$
 j) $\text{Br}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}(\text{H}_2\text{Br})\text{-CH}_2^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{CH}_2\text{Br-CH}_2\text{Br}$
 k) $\text{Cl}_2 + \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{FeCl}_4^- + \text{Cl}^+$
 l) $\text{Cl}^+ + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}^+$
 m) $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}^+ + \text{FeCl}_4^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl} + \text{FeCl}_3$

15. Sabendo a sequência de força básica $\text{F}^- < \text{SO}_3^{2-} < \text{OH}^-$ e usando o conceito de dureza e moleza de Pearson, explique porque as reações a seguir ocorrem na direção indicada:

- a) $\text{SO}_3^{2-} + \text{HF} \rightarrow \text{HSO}_3^- + \text{F}^-$; b) $\text{CH}_3\text{HgF} + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{CH}_3\text{HgSO}_3^- + \text{HF}$; c) $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{HgSO}_3^- \rightarrow \text{CH}_3\text{HgOH} + \text{SO}_3^{2-}$; d) $\text{CH}_3\text{HgOH} + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{CH}_3\text{HgSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$; e) $\text{HgF}_2 + \text{BeI}_2 \rightarrow \text{BeF}_2 + \text{HgI}_2$; f) $\text{BF}_3\text{H}^- + \text{BH}_3\text{F}^- \rightarrow \text{BF}_4^- + \text{BH}_4^-$; g) AgF é mais solúvel em água do que AgI .

16. 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 $\text{Ba} < \text{Sr} < \text{Ca} < \text{Mg} < \text{Mn} < \text{Fe} < \text{Ni} < \text{Cu}$ e diminui para o Zn, independente do ligante.

17. 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 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) < glicinato ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2^-$) < oxalato ($^- \text{O}_2\text{C-CO}_2^-$).

18. 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 ($5,06 \times 10^{-12}$)

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

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

21. 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?

22. Como se obtém o ácido fluorossulfônico?