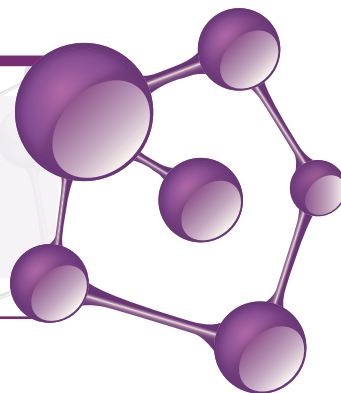


RESPOSTAS DOS EXERCÍCIOS SELECIONADOS



CAPÍTULO 1

1.1 (a) elemento puro: i; (b) mistura de elementos: v, vi; (c) composto puro: iv; (d) mistura de um elemento e um composto: ii, iii. **1.3** Este tipo de separação, baseada nas diferenças de solubilidade, é chamada de *extração*. Os grãos insolúveis são, então, separados da solução de café por *filtração*. **1.5** (a) A esfera de alumínio é mais leve, seguida por níquel e prata; (b) A esfera de platina é menor, seguida por ouro e chumbo. **1.7** (a) 7,5 cm; dois algarismos significativos (alg sig); (b) 72 mi/h (escala interna, dois algarismos significativos) ou 115 km/h (escala externa, três algarismos significativos). **1.9** Organize o fator de conversão de modo que a unidade dada seja anulada, e a unidade desejada esteja na posição correta. **1.11** 464 jujubas. A massa de uma jujuba média tem 2 casas decimais e 3 algarismos significativos. O número de jujubas passa a ter 3 algarismos significativos, pelas regras de multiplicação e divisão. **1.13** (a) mistura heterogênea; (b) mistura homogênea (heterogênea, se houver partículas não dissolvidas); (c) substância pura; (d) substância pura. **1.15** (a) S; (b) Au; (c) K; (d) Cl; (e) Cu; (f) urânio; (g) níquel; (h) sódio; (i) alumínio (j) silício. **1.17** C é um composto; contém tanto carbono quanto oxigênio. A é um composto; contém pelo menos carbono e oxigênio. B não pode ser definido pelos dados indicados; porém, provavelmente também é um composto porque existem poucos elementos como sólidos brancos. **1.19** Propriedades físicas: branco prateado; brilhante; ponto de fusão = 649 °C, ponto de ebulição = 1.105 °C; densidade a 20 °C = 1,738 g/cm³; moldada em folhas; transformada em fios; bom condutor. Propriedades químicas: queima ao ar; reage com Cl₂. **1.21** (a) químico; (b) físico; (c) físico; (d) químico; (e) químico. **1.23** (a) Adicionar água para dissolver o açúcar; filtrar essa mistura, coletando a areia no papel de filtro e a água com açúcar no frasco. Deixar evaporar a água do frasco para recuperar o açúcar no estado sólido. (b) Deixar a mistura assentar para formar duas camadas distintas. Com cuidado, despejar a maior parte da camada superior de óleo. Após o restabelecimento das camadas, usar um conta-gotas para remover todo o óleo restante. O vinagre está no recipiente original, e o óleo está em um segundo recipiente. **1.25** (a) 1×10^{-1} ; (b) 1×10^{-2} ; (c) 1×10^{-15} ; (d) 1×10^{-6} ; (e) 1×10^6 ; (f) 1×10^3 ; (g) 1×10^{-9} ; (h) 1×10^{-3} ; (i) 1×10^{-12} . **1.27** (a) 22 °C; (b) 422,1 °F; (c) 506 K; (d) 107 °F; (e) 1.644 K; (f) -459,67 °F. **1.29** (a) 1,62 g/ml. O tetracloreto de etileno, 1,62 g/ml, é mais denso que a água, 1,00 g/ml; o tetracloreto de etileno afundará ao invés de flutuar na água. (b) 11,7 g. **1.31** (a) Densidade calculada = 0,86 g/ml. A substância é provavelmente o tolueno, de densidade = 0,866 g/ml; (b) 40,4 ml de etileno glicol; (c) $1,11 \times 10^3$ g de níquel. **1.33** 32 Pg. **1.35** Exatos: (b), (d) e (f). **1.37** (a) 3; (b) 2; (c) 5; (d) 3; (e) 5; (f) 1. **1.39** (a) $1,025 \times 10^2$; (b) $6,570 \times 10^2$; (c) $8,543 \times 10^{-3}$; (d) $2,579 \times 10^{-4}$; (e) $-3,572 \times 10^{-2}$. **1.41** (a) 17,00; (b) 812,0; (c) $8,23 \times 10^3$; (d) $8,69 \times 10^{-2}$. **1.43** Cinco algarismos significativos

$$\mathbf{1.45} \text{ (a) } \frac{1 \times 10^{-3} \text{ m}}{1 \text{ mm}} \times \frac{1 \text{ nm}}{1 \times 10^{-9} \text{ m}} \text{ (b) } \frac{1 \times 10^{-3} \text{ g}}{1 \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ kg}}{1.000 \text{ g}}$$
$$\text{(c) } \frac{1.000 \text{ m}}{1 \text{ km}} \times \frac{1 \text{ cm}}{1 \times 10^{-2} \text{ m}} \times \frac{1 \text{ pol}}{2,54 \text{ cm}} \times \frac{1 \text{ pé}}{12 \text{ pol}} \text{ (d) } \frac{(2,54)^3 \text{ cm}^3}{1^3 \text{ pol}^3}$$

1.47 (a) 54,7 km/h; (b) $1,3 \times 10^3$ gal; (c) 46,0 m (d) 0,984 pol/h.

1.49 O volume da caixa é $1,52 \times 10^4 \text{ cm}^3$. A incerteza no volume calculado é $\pm 0,4 \times 10^4 \text{ cm}^3$. **1.51** (a) $4,32 \times 10^5 \text{ s}$; (b) 88,5 m; (c) \$0,499/L; (d) 46,6 km/h; (e) 1,420 L/s; (f) 707,9 cm³. **1.53** (a) $1,2 \times 10^2 \text{ L}$; (b) $5 \times 10^2 \text{ mg}$; (c) 19,9 mi/gal (2×10^1 mi/gal para um algarismo significativo); (d) 1,81 kg. **1.55** 64 kg de ar. **1.57** \$6 $\times 10^4$. **1.61** 8,47 g O; a lei da composição constante. **1.63** (a) Conjunto 1, 22,51; Conjunto 2, 22,61. Com base na média, o conjunto 1 é mais preciso. (b) O desvio médio para ambos os conjuntos é 0,02. Ambos apresentam a mesma precisão. **1.65** (a) volume; (b) área; (c) volume; (d) densidade; (e) tempo; (f) comprimento; (g) temperatura. **1.68** Substâncias (c), (d), (e), (g) e (h) são puras ou quase puras. **1.69** (a) $1,13 \times 10^5$ quartos; (b) $6,41 \times 10^5 \text{ g}$; (c) $\$2,83 \times 10^4$; (d) $5,74 \times 10^8$ pilhas. **1.73** O líquido mais denso, Hg, vai afundar; o menos denso, ciclo-hexano, vai flutuar; H₂O vai ficar no meio. **1.76** Densidade do sólido = 1,63 g/ml. **1.79** (a) Densidade da turfa = 0,13 g/cm³, densidade do solo = 2,5 g/cm³. Não é correto afirmar que a turfa é “mais leve” do que o solo. Os volumes devem ser especificados a fim de comparar as massas. (b) Compre 16 sacos de turfa (são necessários mais de 15). (Resultados até 1 algarismo significativo não são importantes.) **1.83** O diâmetro interno do tubo é 1,71 cm. **1.85** A separação será bem-sucedida, se duas manchas distintas surgirem no papel. Para quantificar as características da separação, calcule um valor de referência para cada mancha: distância percorrida pela mancha/distância percorrida pelo solvente. Se os valores para as duas manchas forem bastante diferentes, a separação será bem-sucedida. **1.88** (a) Volume = 0,050 mL; (b) área de superfície = 12,4 m²; (c) 99,99% do mercúrio foi removido; (c) o material esponjoso pesa 17,7 mg após exposição ao mercúrio.

CAPÍTULO 2

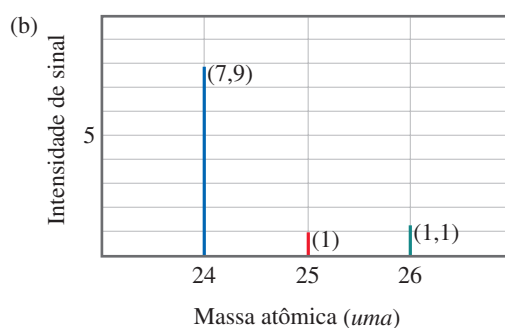
2.1 (a) As partículas carregadas assumem uma trajetória curvilínea porque a partícula é repelida pela placa carregada negativamente e atraída para a placa carregada positivamente. (b) (-); (c) mais acentuada; (d) menos acentuada. **2.4** A partícula é um íon. $^{32}_{16}\text{S}^{2-}$. **2.6** Fórmula: IF₅; Nome: pentafluoreto de iodo; o composto é molecular. **2.8** Apenas o Ca(NO₃)₂, nitrato de cálcio, está em conformidade com o diagrama. **2.10** (a) Na presença de um campo elétrico, existe atração eletrostática entre as gotas de óleo carregadas negativamente e a placa carregadas positivamente, bem como repulsão eletrostática entre as gotas de óleo e a placa, ambas carregadas negativamente.

Essas forças eletrostáticas se opõem à força da gravidade e alteram a velocidade com que as gotas caem. (b) Cada gota tem um número diferente de elétrons associados a ela. Se as forças eletrostáticas combinadas forem maiores do que a força da gravidade, a gota é movida para cima. **2.11** O 4º postulado da teoria atômica afirma que o número relativo e os tipos de átomo em um composto são constantes, independentemente da fonte. Por isso, 1,0 g de água pura deve conter sempre as mesmas quantidades relativas de hidrogênio e oxigênio, não importando onde ou como a amostra é obtida. **2.13** (a) 0,5711 g O/1 g de N; 1,142 g O/1 g de N; 2,284 g O/1 g de N; 2,855 g O/1 g de N; (b) Os números do item (a) seguem a *lei das proporções múltiplas*. Proporções múltiplas surgem porque os átomos são entidades indivisíveis que se combinam, conforme indicado na teoria atômica de Dalton. **2.15** (i) Os campos elétricos e magnéticos desviariam os raios da mesma maneira que desviariam partículas carregadas negativamente. (ii) Uma placa de metal exposta aos raios catódicos adquiriu uma carga negativa. **2.17** (a) A maior parte do volume de um átomo consiste em um espaço vazio no qual os elétrons se movem. A maioria das partículas alfa passa por esse espaço. (b) As poucas partículas alfa que atingiram os núcleos massivos de ouro e a carga positiva foram fortemente repelidas e desviadas de volta na direção de onde vieram. (c) Visto que os núcleos de Be têm volume menor e carga positiva menor do que os núcleos de Au, menos partículas alfa serão espalhadas e menos delas serão fortemente retroespalhadas. **2.19** (a) 0,135 nm; $1,35 \times 10^2$ ou 135 pm; (b) $3,70 \times 10^6$ átomos de Au; (c) $1,03 \times 10^{-23}$ cm³. **2.21** (a) Próton, nêutron, elétron; (b) próton = 1+, nêutron = 0, elétrons = 1-; (c) O nêutron é mais massivo. (O nêutron e o próton têm massas muito semelhantes. (d) O elétron é menos massivo. **2.23** (a) não são isótopos; (b) isótopos; (c) isótopos. **2.25** (a) O número atômico é o número de prótons no núcleo de um átomo. O número de massa é o número total de partículas nucleares, prótons e nêutrons, em um átomo. (b) Número de massa. **2.27** (a) ⁴⁰Ar: 18 p, 22 n, 18 e; (b) ⁶⁵Zn: 30 p, 35 n, 30 e; (c) ⁷⁰Ga: 31 p, 39 n, 31 e; (d) ⁸⁰Br: 35 p, 45 n, 35 e; (e) ¹⁸⁴W: 74 p, 110 n, 74 e; (f) ²⁴³Am: 95 p, 148 n, 95 e.

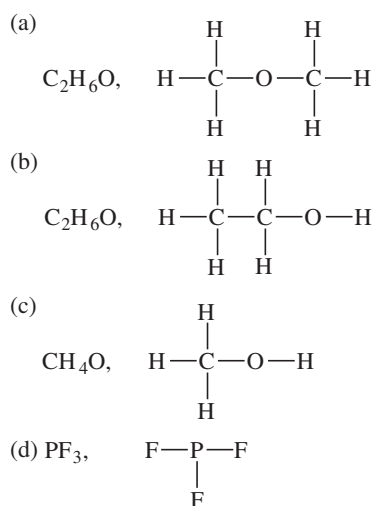
2.29

Símbolo	⁷⁹ Br	⁵⁵ Mn	¹¹² Cd	²²² Rn	²⁰⁷ Pb
Prótons	35	25	48	86	82
Nêutrons	44	30	64	136	125
Elétrons	35	25	48	86	82
Número de massa	79	55	112	222	207

2.31 (a) ¹⁹⁶Pt; (b) ⁸⁴Kr; (c) ⁷⁵As; (d) ²⁴Mg. **2.33** (a) ¹²C; (b) Pesos atômicos são massas atômicas médias, que representam a soma da massa de cada isótopo natural de um elemento multiplicada por sua abundância fracionada. Cada átomo B terá a massa de um dos isótopos naturais enquanto o “peso atômico” é um valor médio. **2.35** 63,55 uma. **2.37** (a) No tubo de raios catódicos de Thomson, as partículas carregadas são elétrons. Em um espectrômetro de massa, as partículas carregadas são íons de carga positiva (cátions). (b) O eixo x representa o peso atômico e o eixo y representa a intensidade do sinal. (c) O íon Cl₂ será mais desviado. **2.39** (a) massa atômica média = 24,31 uma.



2.41 (a) Cr, 24 (metal); (b) He, 2 (não metal); (c), P, 15 (não metal); (d) Zn, 30 (metal); (e) Mg, 12 (metal); (f) Br, 35 (não metal); (g) As, 33 (metaloide). **2.43** (a) K, metais alcalinos (metal); (b) I, átomos de halogênio (não metal); (c) Mg, metais alcalino-terrosos (metal); (d) Ar, gases nobres (não metal); (e) S, calcogênios (não metal). **2.45** Uma fórmula empírica mostra a razão molar mais simples de elementos em um composto. Uma fórmula molecular mostra o número exato e os tipos de átomo em uma molécula. Uma fórmula estrutural mostra quais átomos estão ligados a quais átomos. **2.47** Da esquerda para a direita: molecular, N₂H₄, empírica, NH₂; molecular, N₂H₂, empírica, NH, molecular e empírica, NH₃. **2.49** (a) AlBr₃; (b) C₄H₅; (c) C₂H₄O; (d) P₂O₅; (e) C₃H₂Cl; (f) BNH₂. **2.51** (a) 6; (b) 10; (c) 12.

2.53**2.55**

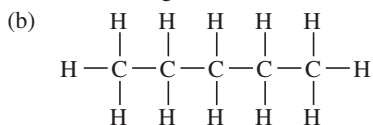
Símbolo	⁵⁹ Co ³⁺	⁸⁰ Se ²⁻	¹⁹² Os ²⁺	²⁰⁰ Hg ²⁺
Prótons	27	34	76	80
Nêutrons	32	46	116	120
Elétrons	24	36	74	78
Carga líquida	3+	2-	2+	2+

2.57 (a) Mg²⁺; (b) Al³⁺; (c) K⁺; (d) S²⁻; (e) F⁻. **2.59** (a) GaF₃, fluoreto de gálio(III); (b), LiH, hidreto de lítio; (c) AlI₃, iodeto de alumínio; (d) K₂S, sulfeto de potássio. **2.61** (a) CaBr₂; (b) K₂CO₃; (c) Al(CH₃COO)₃; (d) (NH₄)₂SO₄; (e) Mg₃(PO₄)₂.

2.63

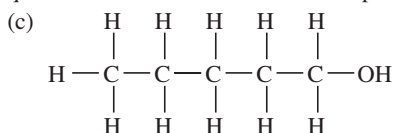
Íon	K ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺
Cl ⁻	KCl	NH ₄ Cl	MgCl ₂	FeCl ₃
OH ⁻	KOH	NH ₄ OH	Mg(OH) ₂	Fe(OH) ₃
CO ₃ ²⁻	K ₂ CO ₃	(NH ₄) ₂ CO ₃	MgCO ₃	Fe ₂ (CO ₃) ₃
PO ₄ ³⁻	K ₃ PO ₄	(NH ₄) ₃ PO ₄	Mg ₃ (PO ₄) ₂	FePO ₄

2.65 Molecular: (a) B₂H₆; (b), CH₃OH; (f) NOCl; (g) NF₃. Iônico: (c) LiNO₃; (d) Sc₂O₃; (e) CsBr; (f) Ag₂SO₄. **2.67** (a) ClO₂⁻; (b) Cl⁻; (c) ClO₃⁻; (d) ClO₄⁻; (e) ClO⁻. **2.69** (a) cálcio, 2+; óxido, 2-; (b) sódio, 1+; sulfato, 2-; (c) potássio, 1+; perclorato, 1-; (d) ferro, 2+, nitrato, 1-; (e) cromo, 3+; hidróxido, 1-. **2.71** (a) óxido de lítio; (b) cloreto de ferro(III) (cloreto férrico); (c) hipoclorito de sódio; (d) sulfito de cálcio; (e) hidróxido de cobre(II) (hidróxido cúprico); (f), nitrato de ferro(II) (nitrato ferroso); (g) acetato de cálcio; (h) carbonato de cromo(III) (carbonato crômico); (i) cromato de potássio; (j) sulfato de amônio. **2.73** (a) Al(OH)₃; (b) K₂SO₄; (c) Cu₂O; (d) Zn(NO₃)₂; (e) HgBr₂; (f) Fe₂(CO₃)₃; (g) NaBrO. **2.75** (a) ácido brômico; (b) ácido bromídrico; (c) ácido fosfórico; (d) HClO; (e) HIO₃; (f) H₂SO₃. **2.77** (a) hexafluoreto de enxofre; (b) pentafluoreto de iodo; (c) trióxido de xenônio; (d) N₂O₄; (e) HCN; (f) P₄S₆. **2.79** (a) ZnCO₃, ZnO, CO₂; (b) HF, SiO₂, SiF₄, H₂O; (c) SO₂, H₂O, H₂SO₃; (d) PH₃; (e) HClO₄, Cd, Cd(ClO₄)₂; (f) VBr₃. **2.81** (a) Um hidrocarboneto é um composto constituído somente pelos elementos hidrogênio e carbono.

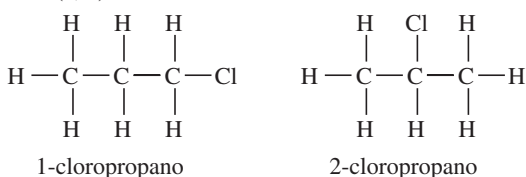


fórmulas moleculares e empíricas, C₅H₁₂.

2.83 (a) Um grupo funcional é um grupo de átomos específicos que são constantes de uma molécula para a próxima. (b) -OH;



2.85 (a, b)

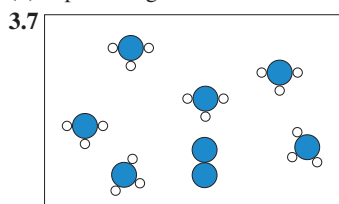


2.88 (a) 2 prótons, 1 nêutron, 2 elétrons; (b) trítio, ³H, é mais massivo; (c) uma precisão de 1×10^{-27} g seria necessária para diferenciar entre ³H⁺ e ³He⁺. **2.90** Arranjo A, $4,1 \times 10^{14}$ átomos/cm²; (b) Arranjo B, $4,7 \times 10^{14}$ átomos/cm²; (c) A razão de átomos que passam do arranjo B para o A é de 1,2 para 1. Em três dimensões, o arranjo B resulta em uma maior densidade para o Rb metálico. **2.94** (a) ¹⁶O, ¹⁷O, ¹⁸O; (b) Todos os isótopos são átomos do mesmo elemento, oxigênio, com número atômico igual, 8 prótons no núcleo e 8 elétrons. Esperamos que seus arranjos eletrônicos sejam iguais e suas propriedades químicas sejam muito semelhantes. Cada um tem diferentes números de nêutrons, de massa e de massa atômica. **2.96** (a) ⁶⁹Ga, 31 prótons, 38 nêutrons; ⁷¹Ga, 31 prótons, 40 nêutrons; (b) ⁶⁹Ga,

60,3%, ⁷¹Ga, 39,7%. **2.99** (a) 5 algarismos significativos (b) Um elétron corresponde a 0,05444% da massa de um átomo ¹H. **2.104** (a) óxido de níquel(II), 2+; (b), óxido de manganês(IV), 4+; (c) óxido de cromo(III), 3+; (d) óxido de molibdênio(VI), 6+. **2.107** (a) Íon perbromato; (b) íon selenito; (c) AsO₄³⁻; (d) HTeO₄⁻. **2.110** (a) Nitrato de potássio; (b) carbonato de sódio; (c) óxido de cálcio; (d) ácido clorídrico; (e) sulfato de magnésio; (f) hidróxido de magnésio.

CAPÍTULO 3

3.1 A Equação (a) encaixa-se melhor no diagrama. **3.3** (a) NO₂; (b) Não, porque não temos como saber se as fórmulas empírica e molecular são iguais. NO₂ representa a razão mais simples de átomos em uma molécula, mas não a única fórmula molecular possível. **3.5** (a) C₂H₅NO₂; (b) 75,0 g/mol; (c) 225 g de glicina; (d) A percentagem de massa de N na glicina é 18,7%.



N₂ + H₂ → 2 NH₃. Oito átomos de N (4 moléculas de N₂) requerem 24 átomos de H (12 moléculas de H₂) para a reação completa. Apenas 9 moléculas de H₂ estão disponíveis, assim H₂ é o reagente limitante. Nove moléculas de H₂ (18 átomos de H) determinam que 6 moléculas de NH₃ são produzidas. Uma molécula de N₂ está em excesso. **3.9** (a) Conservação de massa; (b) subscripts em fórmulas químicas não devem ser alterados ao fazer o balanceamento de equações pois alteram a identidade do composto (*lei da composição constante*). (c) H₂O(l), H₂O(g), NaCl(aq), NaCl(s). **3.11** (a) 2 CO(g) + O₂(g) → 2 CO₂(g); (b) N₂O₅(g) + H₂O(l) → 2 HNO₃(aq); (c) CH₄(g) + 4 Cl₂(g) → CCl₄(l) + 4 HCl(g); (d) Zn(OH)₂(s) + 2 HNO₃(aq) → Zn(NO₃)₂(aq) + 2 H₂O(l). **3.13** (a) Al₄C₃(s) + 12 H₂O(l) → 4 Al(OH)₃(s) + 3 CH₄(g); (b) 2 C₅H₁₀O₂(l) + 13 O₂(g) → 10 CO₂(g) + 10 H₂O(g); (c) 2 Fe(OH)₃(s) + 3 H₂SO₄(aq) → Fe₂(SO₄)₃(aq) + 6 H₂O(l); (d) Mg₃N₂(s) + 4 H₂SO₄(aq) → 3 MgSO₄(aq) + (NH₄)₂SO₄(aq). **3.15** (a) CaC₂(s) + 2 H₂O(l) → Ca(OH)₂(aq) + C₂H₂(g); (b) 2 KClO₃(s) → 2 KCl(s) + 3 O₂(g); (c) Zn(s) + H₂SO₄(aq) → ZnSO₄(aq) + H₂(g); (d) PCl₃(l) + 3 H₂O(l) → H₃PO₃(aq) + 3 HCl(aq); (e) 3 H₂S(g) + 2 Fe(OH)₃(s) → Fe₂S₃(s) + 6 H₂O(g). **3.17** (a) NaBr; (b) sólido; (c) 2. **3.19** (a) Mg(s) + Cl₂(g) → MgCl₂(s); (b) BaCO₃(s) → BaO(s) + CO₂(g); (c) C₈H₈(l) + 10 O₂(g) → 8 CO₂(g) + 4 H₂O(l); (d) C₂H₆O(g) + 3 O₂(g) → 2 CO₂(g) + 3 H₂O(l); **3.21** (a) 2 C₃H₆(g) + 9 O₂(g) → 6 CO₂(g) + 6 H₂O(g) combustão; (b) NH₄NO₃(s) → N₂O(g) + 2 H₂O(g) decomposição; (c) C₅H₆O(l) + 6 O₂(g) → 5 CO₂(g) + 3 H₂O(g) combustão; (d) N₂(g) + 3 H₂(g) → 2 NH₃(g) combinação; (e) K₂O(s) + H₂O(l) → 2 KOH(aq) combinação. **3.23** (a) 63,0 uma; (b) 158,0 uma; (c) 310,3 uma; (d) 60,1 uma; (e) 235,7 uma; (f) 392,3 uma; (g) 137,5 uma. **3.25** (a) 16,8%; (b) 16,1%; (c) 21,1%; (d) 28,8%; (e) 27,2%; (f) 26,5%. **3.27** (a) 79,2%; (b) 63,2%; (c) 64,6%; **3.29** (a) 1×10^{-14} mol de pessoas; (b) unidades de massa atômica, uma; (c) gramas por mol, g/mol. **3.31** 23 g de Na contém 1 mol de átomos; 0,5 mol de H₂O contém átomos de 1,5 mol; $6,0 \times 10^{23}$ moléculas de N₂ contém 2 mols de átomos. **3.33** $4,37 \times 10^{25}$ kg (considerando que 160 lb tem 3 algarismos significativos). Um mol de pessoas pesa 7,31 vezes

mais do que a Terra. **3.35** (a) 35,9 g de $C_{12}H_{22}O_{11}$; (b) 0,75766 mol de $Zn(NO_3)_2$; (c) $6,0 \times 10^{17}$ moléculas de CH_3CH_2OH ; (d) $2,47 \times 10^{23}$ átomos de N. **3.37** (a), 0,373 g de $(NH_4)_3PO_4$; (b) $5,737 \times 10^{-3}$ mol de Cl^- ; (c) 0,248 g de $C_8H_{10}N_4O_2$; (d) 387 g de colesterol/mol. **3.39** (a) Massa molar = 162,3 g; (b) $3,08 \times 10^{-5}$ mol de alicina; (c) $1,86 \times 10^{19}$ de moléculas de alicina; (d) $3,71 \times 10^{19}$ átomos de S. **3.41** (a) $2,500 \times 10^{21}$ átomos de H; (b) $2,083 \times 10^{20}$ moléculas de $C_6H_{12}O_6$; (c) $3,460 \times 10^{-4}$ mol de $C_6H_{12}O_6$; (d) 0,06227 g de $C_6H_{12}O_6$. **3.43** $3,2 \times 10^{-8}$ mol de C_2H_3Cl/L ; $1,9 \times 10^{16}$ de moléculas/L. **3.45** (a) C_2H_6O ; (b) Fe_2O_3 ; (c) CH_2O . **3.47** (a) $CsCl_2$; (b) C_3OF_6 ; (c) Na_3AlF_6 . **3.49** 31 g/mol. **3.51** (a) Fórmula empírica, CH ; fórmula molecular, C_8H_8 ; (b) fórmula empírica, $C_4H_5N_2O$; fórmula molecular, $C_8H_{10}N_4O_2$; (c) fórmula empírica e fórmula molecular, $NaC_5H_8O_4N$. **3.55** (a) C_7H_8 ; (b) As fórmulas empírica e molecular são $C_{10}H_{20}O$. **3.57** Fórmula empírica, C_4H_8O ; fórmula molecular, $C_8H_{16}O_2$. **3.59** $x = 10$; $Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O$. **3.61** (a) 2,40 mol de HF; (b) 5,25 g de NaF; (c) 0,610 g de Na_2SiO_3 . **3.63** (a) $Al(OH)_3(s) + 3 HCl(aq) \longrightarrow AlCl_3(aq) + 3 H_2O(l)$; (b) 0,701 g de HCl; (c) 0,855 g de $AlCl_3$; 0,347 g de H_2O ; (d) Massa de reagentes = 0,500 g + 0,701 g = 1,201 g; massa de produtos = 0,855 g + 0,347 g = 1,202 g. Massa é conservada, dentro da precisão dos dados. **3.65** (a) $Al_2S_3(s) + 6 H_2O(l) \longrightarrow 2 Al(OH)_3(s) + 3 H_2S(g)$; (b) 14,7 g $Al(OH)_3$. **3.67** (a) 2,25 mol de N_2 ; (b) 15,5 g de NaN_3 ; (c) 548 g de NaN_3 . **3.69** (a) $5,50 \times 10^{-3}$ mol de Al; (b) 1,47 g de $AlBr_3$. **3.71** (a) O reagente limitante determina a quantidade máxima de matéria do produto resultante de uma reação química; qualquer outro reagente é um *reagente em excesso*. (b) O reagente limitante regula a quantidade de produtos porque é completamente consumido durante a reação; nenhum outro produto pode ser preparado quando um dos reagentes não está disponível. (c) As razões combinadas são as razões moleculares e molares. Uma vez que moléculas diferentes possuem massas diferentes, comparar as massas iniciais dos reagentes não fornecerá uma comparação dos números de moléculas ou mols. **3.73** (a) 2.255 bicicletas; (b) 50 quadros restantes, 305 rodas restantes; (c) guidões. **3.75** (a) $2 C_2H_5OH + 6 O_2 \longrightarrow 4 CO_2 + 6 H_2O$; (b) C_2H_5OH limita; (c) se a reação for completada, haverá quatro moléculas de CO_2 , seis moléculas de H_2O , zero moléculas de C_2H_5OH e uma molécula de O_2 . **3.77** NaOH é o reagente limitante; 0,925 mol de Na_2CO_3 pode ser produzido; 0,075 mol de CO_2 permanece. **3.79** (a), $NaHCO_3$ é o reagente limitante; (b) 0,524 g de CO_2 ; (c) 0,238 g de ácido cítrico resta. **3.81** 0,00 g de $AgNO_3$ (reagente limitante), 1,94 g de Na_2CO_3 , 4,06 g de Ag_2CO_3 , 2,50 g de $NaNO_3$. **3.83** (a) O rendimento teórico é 60,3 g de C_6H_5Br ; (b) rendimento de 70,1%. **3.85** Rendimento real de 28 g de S_8 . **3.87** (a) $C_2H_4O_2(l) + 2 O_2(g) \longrightarrow 2 CO_2(g) + 2 H_2O(l)$; (b) $Ca(OH)_2(s) \longrightarrow CaO(s) + H_2O(g)$; (c) $Ni(s) + Cl_2(g) \longrightarrow NiCl_2(s)$. **3.91** (a) 8×10^{-20} g de Si; (b) 2×10^3 átomos de Si (com 2 algarismos significativos, 1.700 átomos de Si); (c) 1×10^3 átomos de Ge (com 2 algarismos significativos, 1.500 átomos de Ge). **3.95** $C_8H_8O_3$. **3.99** (a) $1,19 \times 10^{-5}$ mol de NaI; (b) $8,1 \times 10^{-3}$ g de NaI. **3.103** 7,5 mol de H_2 e 4,5 mol de N_2 presentes inicialmente. **3.106** $6,46 \times 10^{24}$ átomos de O. **3.107** (a) 88 kg de CO_2 ; (b) 4×10^2 (400) kg de CO_2 . **3.110** (a) $S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$; $SO_2(g) + CaO(s) \longrightarrow CaSO_3(s)$; (b) 7,9 $\times 10^7$ g de CaO; (c) $1,7 \times 10^8$ g de $CaSO_3$.

CAPÍTULO 4

4.1 Diagrama (c) representa Li_2SO_4 . **4.5** $BaCl_2$. **4.7** (b) NO_3^- e (c) NH_4^+ serão sempre íons espectadores. **4.13** (a) Falso. Solu-

ções de eletrólitos conduzem eletricidade porque íons se movimentam pela solução. (b) Verdadeiro. Uma vez que os íons se movimentam na solução, a presença adicional de moléculas não carregadas não inibe a condutividade. **4.15** A afirmativa (b) é a mais correta. **4.17** (a) $FeCl_2(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2 Cl^-(aq)$; (b) $HNO_3(aq) \longrightarrow H^+(aq) + NO_3^-(aq)$; (c) $(NH_4)_2SO_4(aq) \longrightarrow 2 NH_4^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$; (d) $Ca(OH)_2(aq) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2 OH^-(aq)$. **4.19** Moléculas $HCOOH$, íons H^+ e íons $HCOO^-$; $HCOOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HCOO^-(aq)$. **4.21** (a) Solúvel; (b) insolúvel; (c) solúvel (d) solúvel (e) solúvel. **4.23** (a) $Na_2CO_3(aq) + 2 AgNO_3(aq) \longrightarrow Ag_2CO_3(s) + 2 NaNO_3(aq)$; (b) não há precipitação; (c) $FeSO_4(aq) + Pb(NO_3)_2(aq) \longrightarrow PbSO_4(s) + Fe(NO_3)_2(aq)$. **4.25** (a) K^+ , SO_4^{2-} ; (b) Li^+ , NO_3^- ; (c), NH_4^+ , Cl^- . **4.27** Apenas Pb^{2+} poderia estar presente. **4.29** (a) Verdadeiro; (b) falso; (c) falso; (d) verdadeiro; (e) falso. **4.31** 0,20 mol/L $HI(aq)$ é o mais ácido. **4.33** (a) Falso, H_2SO_4 é um ácido diprótico e tem dois átomos de hidrogênio ionizáveis; (b) falso, HCl é um ácido forte; (c) falso, CH_3OH é um não eletrólito molecular. **4.35** (a) Ácido, mistura de íons e moléculas (eletrólito fraco); (b) nenhuma das alternativas, inteiramente moléculas (não eletrólito); (c) sal, inteiramente íons (eletrólito forte); (d) base, inteiramente íons (eletrólito forte). **4.37** (a) H_2SO_3 , eletrólito fraco; (b) C_2H_5OH , não eletrólito; (c) NH_3 , eletrólito fraco; (d) $KClO_3$, eletrólito forte; (e) $Cu(NO_3)_2$, eletrólito forte. **4.39** (a) $2 HBr(aq) + Ca(OH)_2(aq) \longrightarrow CaBr(aq) + 2 H_2O(l)$; $H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l)$; (b) $Cu(OH)_2(s) + 2 HClO_4(aq) \longrightarrow Cu(ClO_4)_2(aq) + 2 H_2O(l)$; $Cu(OH)_2(s) + 2 H^+(aq) \longrightarrow 2 H_2O(l) + Cu^{2+}(aq)$; (c) $Al(OH)_3(s) + 3 HNO_3(aq) \longrightarrow Al(NO_3)_3(aq) + 3 H_2O(l)$; $Al(OH)_3(s) + 3 H^+(aq) \longrightarrow 3 H_2O(l) + Al^{3+}(aq)$. **4.41** (a) $CdS(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow CdSO_4(aq) + H_2S(g)$; $CdS(s) + 2 H^+(aq) \longrightarrow H_2S(g) + Cd^{2+}(aq)$; (b) $MgCO_3(s) + 2 HClO_4(aq) \longrightarrow Mg(ClO_4)_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$; $MgCO_3(s) + 2 H^+(aq) \longrightarrow H_2O(l) + CO_2(g) + Mg^{2+}(aq)$. **4.43** (a) $MgCO_3(s) + 2 HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$; $MgCO_3(s) + 2 H^+(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$; $MgO(s) + 2 HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + H_2O(l)$; $MgO(s) + 2 H^+(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + H_2O(l)$; $Mg(OH)_2(s) + 2 H^+(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2 H_2O(l)$; (b) Podemos distinguir carbonato de magnésio, $MgCO_3(s)$, porque sua reação com ácido produz $CO_2(g)$, que aparece na forma de bolhas. Os outros dois compostos não podem ser distinguidos porque os produtos das duas reações são exatamente iguais. **4.45** (a) Falso; (b) verdadeiro. **4.47** Metais na região A são mais facilmente oxidados. Não metais na região D são mais difíceis de serem oxidados. **4.49** (a) +4; (b) +4; (c) +7; (d) +1; (e) +3; (f) -1. **4.51** (a) $N_2 \longrightarrow 2 NH_3$, N é reduzido; $3 H_2 \longrightarrow 2 NH_3$, H é oxidado; (b) $Fe^{2+} \longrightarrow Fe$, Fe é reduzido; $Al \longrightarrow Al^{3+}$, Al é oxidado; (c) $Cl_2 \longrightarrow 2 Cl^-$, Cl é reduzido; $2 I^- \longrightarrow I_2$, I é oxidado; (d) $S^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-}$, S é oxidado; $H_2O_2 \longrightarrow H_2O$, O é reduzido. **4.53** (a) $Mn(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow MnSO_4(aq) + H_2(g)$; $Mn(s) + 2 H^+(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + H_2(g)$; (b) $2 Cr(s) + 6 HBr(aq) \longrightarrow 2 CrBr_3(aq) + 3 H_2(g)$; $2 Cr(s) + 6 H^+(aq) \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 3 H_2(g)$; (c) $Sn(s) + 2 HCl(aq) \longrightarrow SnCl_2(aq) + H_2(g)$; $Sn(s) + 2 H^+(aq) \longrightarrow Sn^{2+}(aq) + H_2(g)$; (d) $2 Al(s) + 6 HCOOH(aq) \longrightarrow 2 Al(HCOO)_3(aq) + 3 H_2(g)$; $2 Al(s) + 6 HCOOH(aq) \longrightarrow 2 Al^{3+}(aq) + 6 HCOO^-(aq) + 3 H_2(g)$. **4.55** (a) $Fe(s) + Cu(NO_3)_2(aq) \longrightarrow Fe(NO_3)_2(aq) + Cu(s)$; (b) NOR; (c) $Sn(s) + 2 HBr(aq) \longrightarrow SnBr_2(aq) + H_2(g)$; (d) NOR; (e) $2 Al(s) + 3 CoSO_4(aq) \longrightarrow Al_2(SO_4)_3(aq) + 3 Co(s)$. **4.57** (a) i. $Zn(s) + Cd^{2+}(aq) \longrightarrow Cd(s) + Zn^{2+}(aq)$; ii. $Cd(s) + Ni^{2+}(aq) \longrightarrow Ni(s) + Cd^{2+}(aq)$; (b) Os elementos cromo, ferro e cobalto definem melhor a posição do cádmio na série de atividade. (c)

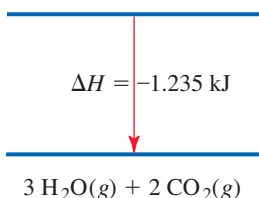
Coloque uma tira de ferro em $\text{CdCl}_2(aq)$. Se $\text{Cd}(s)$ for depositado, Cd será menos ativo do que Fe ; se não houver reação, Cd será mais ativo do que Fe . Faça o mesmo teste com Co , se Cd for menos ativo do que Fe , ou com Cr , se Cd for mais ativo do que Fe . **4.59** (a) Intensiva; a razão entre a quantidade de soluto e a quantidade total da solução é igual, independentemente da quantidade de solução presente. (b) O termo 0,50 mol de HCl define uma quantidade (~ 18 g) da substância pura HCl . O termo HCl 0,50 M é uma razão; isso indica que há 0,50 mol de HCl soluto em 1,0 litro de solução. **4.61** (a) 1,17 M de ZnCl_2 ; (b) 0,158 mol de H^+ ; (c) 58,3 mL de 6,00 M de NaOH . **4.63** 16 g $\text{Na}^+(aq)$. **4.65** BAC de 0,08 = 0,02 M de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (álcool). **4.67** (a) 316 g de etanol; (b) 401 mL de etanol. **4.69** (a) 0,15 M de K_2CrO_4 tem a maior concentração de K^+ . (b) 30,0 mL de 0,15 M de K_2CrO_4 tem mais íons K^+ . **4.71** (a) 0,25 M de Na^+ , 0,25 M de NO_3^- ; (b) $1,3 \times 10^{-2}$ M de Mg^{2+} , $1,3 \times 10^{-2}$ M de SO_4^{2-} ; (c) 0,0150 M de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; (d) 0,111 M de Na^+ , 0,111 M de Cl^- , 0,0292 M de NH_4^+ , 0,0146 M de CO_3^{2-} . **4.73** (a), 16,9 mL de 14,8 M de NH_3 ; (b) 0,296 M de NH_3 . **4.75** (a) Adicione 21,4 g de $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ a um frasco volumétrico de 250 mL, dissolva em um pequeno volume de água e adicione mais água até a marca no gargalo do frasco. Agite vigorosamente para assegurar uma mistura total. (b) Enxaguar bem, limpar e preencher uma bureta de 50 mL com 1,50 M de $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Coloque 23,3 mL dessa solução em um recipiente volumétrico de 350 mL, adicione água até a marca e misture bem. **4.77** 1,398 M de CH_3COOH . **4.79** (a), 20,0 mL de 0,15 M de HCl ; (b) 0,224 g de KCl ; (c) O reagente de KCl é praticamente livre em relação à solução de HCl . A análise KCl é mais econômica. **4.81** (a) 38,0 mL de 0,115 M de HClO_4 ; (b) 769 mL de 0,128 M de HCl ; (c) 0,408 M de AgNO_3 ; (d) 0,275 g de KOH . **4.83** 27 g de NaHCO_3 . **4.85** (a) Massa molar de hidróxido do metal é 103 g/mol; (b) Rb^+ . **4.87** (a) $\text{NiSO}_4(aq) + 2 \text{KOH}(aq) \longrightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2(s) + \text{K}_2\text{SO}_4(aq)$; (b) $\text{Ni}(\text{OH})_2$; (c) KOH é o reagente limitante; (d) 0,927 g $\text{Ni}(\text{OH})_2$; (e) 0,0667 M de $\text{Ni}^{2+}(aq)$, 0,0667 M de $\text{K}^+(aq)$, 0,100 M de $\text{SO}_4^{2-}(aq)$. **4.89** 91,39% de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. **4.91** (a) $\text{U}(s) + 2\text{ClF}_3(g) \longrightarrow \text{UF}_6(g) + \text{Cl}_2(g)$; (b) Esta não é uma reação de metátese. (c) É uma reação redox. **4.95** (a) $\text{Al}(\text{OH})_3(s) + 3\text{H}^+(aq) \longrightarrow \text{Al}^{3+}(aq) + 3\text{H}_2\text{O}(l)$; (b) $\text{Mg}(\text{OH})_2(s) + 2\text{H}^+(aq) \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(aq) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$; (c) $\text{MgCO}_3(s) + 2\text{H}^+(aq) \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) + \text{CO}_2(g)$; (d) $\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2(s) + 4\text{H}^+(aq) \longrightarrow \text{Na}^+(aq) + \text{Al}^{3+}(aq) + 3\text{H}_2\text{O}(l) + \text{CO}_2(g)$; (e) $\text{CaCO}_3(s) + 2\text{H}^+(aq) \longrightarrow \text{Ca}^{2+}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) + \text{CO}_2(g)$ [Em (c), (d) e (e), também é possível escrever a equação para formar bicarbonato, como $\text{MgCO}_3(s) + \text{H}^+(aq) \longrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^-(aq)$]. **4.99** 12,1 g AgNO_3 . **4.103** (a) 2,055 M de $\text{Sr}(\text{OH})_2$; (b) 2 $\text{HNO}_3(aq) + \text{Sr}(\text{OH})_2(aq) \longrightarrow \text{Sr}(\text{NO}_3)_2(aq) + 2 \text{H}_2\text{O}(l)$; (c) 2,62 M de HNO_3 . **4.109** (a) $\text{Mg}(\text{OH})_2(s) + 2 \text{HNO}_3(aq) \longrightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2(aq) + 2 \text{H}_2\text{O}(l)$; (b) HNO_3 é o reagente limitante. (c) 0,130 mol de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 0 mol de HNO_3 e 0,00250 mol de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ estão presentes. **4.113** (a) +5; (b) arsenato de prata; (c) 5,22% de As .

CAPÍTULO 5

5.1 (a) Enquanto o livro cai, a energia potencial diminui e a energia cinética aumenta. (b) A energia potencial inicial do livro e a sua energia cinética total no instante antes do impacto são ambas 71 J, supondo que não há transferência de energia na forma de calor. (c) Um livro mais pesado que cai da mesma prateleira tem maior energia cinética quando atinge o chão. **5.4** (a) (iii); (b) nenhum deles; (c), todos eles. **5.7** (a) o sinal de w é (+). (b) O sinal de q é (-). (c) O sinal de w é positivo e o de q é negativo,

por isso não é possível determinar o sinal de ΔE . É provável que a perda de calor seja muito menor do que o trabalho realizado sobre o sistema, de modo que o sinal de ΔE seja provavelmente positivo. **5.10** (a) $\text{N}_2(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{NO}(g)$. Uma vez que $\Delta V = 0$, $w = 0$. (b) $\Delta H = \Delta H_f = 90,37$ kJ. A definição de uma reação de formação é a de que os elementos se combinam para formar um mol de um único produto. A variação de entalpia para uma reação desse tipo é a entalpia de formação. **5.13** Um objeto pode possuir energia em virtude do seu movimento ou posição. A energia cinética depende da massa e da velocidade do objeto. A energia potencial depende da posição do objeto em relação ao corpo com o qual interage. **5.15** (a) $1,9 \times 10^5$ J; (b) $4,6 \times 10^4$ cal. (c) À medida que o automóvel freia, sua velocidade (e, portanto, sua energia cinética) cai para zero. A energia cinética do automóvel é transferida principalmente por atrito entre os freios e as rodas, além de transferir um pouco por deformação do pneu e pelo atrito entre o pneu e a estrada. **5.17** 1 Btu = 1.054 J. **5.19** (a) O sistema é a parte bem definida do universo cujas variações de energia estão sendo estudadas. (b) Um sistema fechado pode trocar calor com a sua vizinhança, mas não troca massa. (c) Qualquer parte do universo que não faça parte do sistema é chamado de vizinhança. **5.21** (a) Gravidade; o trabalho é realizado porque a força da gravidade é oposta, e o lápis é levantado. (b) Força mecânica; o trabalho é realizado porque a força da mola helicoidal se opõe à medida que a mola é comprimida por certa distância. **5.23** (a) Em qualquer mudança química ou física, não é possível criar nem destruir energia; a energia é conservada. (b) A energia interna (E) de um sistema representa a soma de todas as energias cinéticas e potenciais dos componentes do sistema. (c) A energia interna de um sistema fechado aumenta quando trabalho é realizado sobre o sistema e quando o calor é transferido para o sistema. **5.25** (a) $\Delta E = -0,077$ kJ, endotérmico; (b) $\Delta E = -22,1$ kJ, exotérmico. **5.27** (a) Uma vez que o sistema no caso (2) não realiza trabalho, o gás absorverá a maior parte da energia na forma de calor; no caso (2), o gás terá a temperatura mais elevada. (b) No caso (2), $w = 0$ e $q = 100$ J. No caso (1), a energia será usada para realizar trabalho sobre a vizinhança ($-w$), mas uma parte dela será absorvida na forma de calor ($+q$). (c) ΔE é maior no caso (2) porque o total de 100 J aumenta a energia interna do sistema, em vez de ter uma parte da energia realizando trabalho sobre a vizinhança. **5.29** (a) Uma função de estado representa uma propriedade que depende apenas do estado físico (pressão, temperatura etc.) do sistema, e não do caminho utilizado para chegar ao estado atual. (b) A energia interna é uma função de estado; o calor não é uma função de estado. (c) O volume é uma função de estado. O volume de um sistema depende apenas das condições (pressão, temperatura, quantidade de substância), e não da rota ou do método utilizado para estabelecer esse volume. **5.31** -51 J. **5.33** (a) Normalmente, é mais fácil medir ΔH do que ΔE , porque $\Delta H = q_p$ sob pressão constante. O fluxo de calor associado a um processo sob pressão constante pode ser facilmente medido como uma variação de temperatura, enquanto que a medição de ΔE requer um meio de medir tanto q quanto w . (b) H é uma grandeza estática que depende somente das condições específicas do sistema, já q é uma variação de energia que, no caso geral, não depende de como a variação ocorre. Podemos equacionar a variação de entalpia, ΔH , com o calor, q_p , somente para as condições específicas de pressão constante e de trabalho exclusivamente $P-V$. (c) O processo é endotérmico. **5.35** (a) Para calcular ΔE a partir de ΔH , é necessário conhecer a temperatura, T , ou os valores de P e ΔV . (b) ΔE é maior do que ΔH . (c) Uma vez que o valor de Δn é nega-

tivo, a grandeza $(-P\Delta V)$ é positiva. Adicionamos uma grandeza positiva ΔH para calcular ΔE , de modo que ΔE deve ser maior. **5.37** $\Delta E = 1,47 \text{ kJ}$; $\Delta H = 0,824 \text{ kJ}$. **5.39** (a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l) + 3 \text{O}_2(g) \longrightarrow 3 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{CO}_2(g)$, $\Delta H = -1.235 \text{ kJ}$; (b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l) + 3 \text{O}_2(g)$



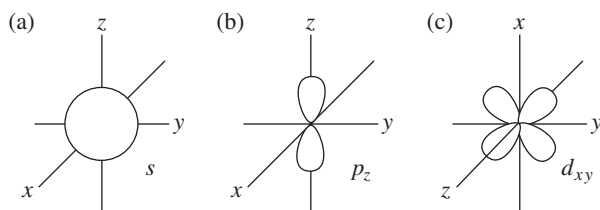
5.41 (a) $\Delta H = -142,3 \text{ kJ/mol}$ $\text{O}_3(g)$; (b) $2 \text{O}_3(g)$ tem a entalpia mais elevada. **5.43** (a) exotérmica; (b) $-87,9 \text{ kJ}$ de calor transferido; (c) $15,7 \text{ g}$ de MgO produzido; (d) 602 kJ de calor absorvido. **5.45** (a) $-29,5 \text{ kJ}$; (b) $-4,11 \text{ kJ}$; (c) $60,6 \text{ J}$. **5.47** (a) $\Delta H = 726,5 \text{ kJ}$; (b) $\Delta H = -1.453 \text{ kJ}$; (c) É mais provável que a reação exotérmica direta seja termodinamicamente favorecida. (d) A vaporização é endotérmica. Se o produto fosse $\text{H}_2\text{O}(g)$, a reação seria mais endotérmica e teria ΔH menos negativo. **5.49** (a) $\text{J/mol}^\circ\text{C}$ ou $\text{J/mol}^\circ\text{K}$; (b) $\text{J/g}^\circ\text{C}$ ou $\text{J/g}^\circ\text{K}$; (c) Para calcular a capacidade calorífica a partir do calor específico, a massa da peça de tubo de cobre deve ser conhecida. **5.51** (a) $4,184 \text{ J/g}^\circ\text{K}$; (b) $75,40 \text{ J/mol}^\circ\text{C}$; (c) $774 \text{ J}^\circ\text{C}$; (d) 904 kJ . **5.53** (a) $2,66 \times 10^3 \text{ J}$; (b) Será necessário mais calor para aumentar a temperatura de um mol de octano, $\text{C}_8\text{H}_{18}(l)$, por determinada quantidade, do que para aumentar a temperatura de um mol de água, $\text{H}_2\text{O}(l)$, pela mesma quantidade. **5.55** $\Delta H = -44,4 \text{ kJ/mol}$ de NaOH . **5.57** $\Delta H_{\text{rea}} = -25,5 \text{ kJ/g}$ de $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ ou $-2,75 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$ de $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$. **5.59** (a) A capacidade calorífica do calorímetro completo = $14,4 \text{ kJ}^\circ\text{C}$; (b) $7,56^\circ\text{C}$. **5.61** A lei de Hess deriva do fato de que a entalpia é uma função de estado. Visto que ΔH independe do caminho, podemos descrever um processo através de qualquer série de etapas que se somam para resultar no processo global. ΔH do processo é a soma dos valores de ΔH das etapas. **5.63** $\Delta H = -1.300,0 \text{ kJ}$. **5.65** $\Delta H = -2,49 \times 10^3 \text{ kJ}$. **5.67** (a) As condições padrão para as variações de entalpia são $P = 1 \text{ atm}$ e uma temperatura comum, geralmente 298 K . (b) A entalpia de formação é a variação de entalpia que ocorre quando um composto é formado a partir de seus elementos componentes. (c) A entalpia padrão de formação, ΔH_f° , é a variação de entalpia que acompanha a formação de um mol de uma substância a partir dos elementos em seus estados padrão. **5.69** (a) $\frac{1}{2} \text{N}_2(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow \text{NO}_2(g)$, $\Delta H_f^\circ = 33,84 \text{ kJ}$; (b) $\text{S}(s) + \frac{3}{2} \text{O}_2(g) \longrightarrow \text{SO}_3(g)$, $\Delta H_f^\circ = -395,2 \text{ kJ}$; (c) $\text{Na}(s) + \frac{1}{2} \text{Br}_2(l) \longrightarrow \text{NaBr}(s)$, $\Delta H_f^\circ = -361,4 \text{ kJ}$; (d) $\text{Pb}(s) + \text{N}_2(g) + 3 \text{O}_2(g) \longrightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2(s)$, $\Delta H_f^\circ = -451,9 \text{ kJ}$. **5.71** $\Delta H_{\text{rea}}^\circ = -847,6 \text{ kJ}$. **5.73** (a) $\Delta H_{\text{rea}}^\circ = -196,6 \text{ kJ}$; (b) $\Delta H_{\text{rea}}^\circ = 37,1 \text{ kJ}$; (c) $\Delta H_{\text{rea}}^\circ = -976,94 \text{ kJ}$; (d) $\Delta H_{\text{rea}}^\circ = -68,3 \text{ kJ}$. **5.75** $\Delta H_f^\circ = -248 \text{ kJ}$. **5.77** (a) $\text{C}_8\text{H}_{18}(l) + \frac{25}{2} \text{O}_2(g) \longrightarrow 8 \text{CO}_2(g) + 9 \text{H}_2\text{O}(g)$; (b) $\Delta H_f^\circ = -259,5 \text{ kJ}$. **5.79** (a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l) + 3 \text{O}_2(g) \longrightarrow 2 \text{CO}_2(g) + 3 \text{H}_2\text{O}(g)$; (b) $\Delta H_{\text{rea}}^\circ = -1.234,8 \text{ kJ}$; (c) $2,11 \times 10^4 \text{ kJ/L}$ de calor produzido; (d) $0,071284 \text{ g CO}_2/\text{kJ}$ de calor emitido. **5.81** (a) O poder calorífico é a quantidade de energia produzida quando é queimado 1 g de uma substância (combustível); (b) 5 g de gordura; (c) esses produtos do metabolismo são expelidos como resíduos pelo trato alimentar: $\text{H}_2\text{O}(l)$, principalmente na urina e nas fezes, e $\text{CO}_2(g)$, como gás quando respiramos. **5.83** (a) 108 ou $1 \times 10^2 \text{ Cal/porção}$; (b) O sódio não contribui para o teor de

calorias dos alimentos porque não é metabolizado pelo organismo. **5.85** $59,7 \text{ Cal}$. **5.87** (a) $\Delta H_{\text{comb}} = -1.850 \text{ kJ/mol}$ de C_3H_4 , -1.926 kJ/mol de C_3H_6 , -2.044 kJ/mol de C_3H_8 ; (b) $\Delta H_{\text{comb}} = -4,616 \times 10^4 \text{ kJ/kg}$ de C_3H_4 , $-4,578 \times 10^4 \text{ kJ/kg}$ de C_3H_6 , $-4,635 \times 10^4 \text{ kJ/kg}$ de C_3H_8 ; (c) Essas três substâncias produzem quantidades quase idênticas de calor por unidade de massa, mas o propano é ligeiramente superior aos outros dois. **5.89** $1,0 \times 10^{12} \text{ kg}$ de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6/\text{ano}$. **5.91** (a) $469,4 \text{ m/s}$; (b) $5,124 \times 10^{-21} \text{ J}$; (c) $3,086 \text{ kJ/mol}$. **5.93** A reação espontânea dos *airbags* é provavelmente exotérmica, com $-\Delta H$ e, portanto, $-q$. Quando esse dispositivo é inflado, trabalho é realizado pelo sistema, fazendo com que o sinal de w também seja negativo. **5.97** $\Delta H = 38,95 \text{ kJ}$; $\Delta E = 36,48 \text{ kJ}$. **5.99** $1,8 \times 10^4$ tijolos. **5.102** (a) $\Delta H_{\text{rea}}^\circ = -353,0 \text{ kJ}$; (b) $1,2 \text{ g}$ de Mg necessários. **5.106** (a) $\Delta H^\circ = -631,3 \text{ kJ}$; (b) 3 mols de gás acetileno possui maior entalpia; (c) os poderes caloríficos são 50 kJ/g de $\text{C}_2\text{H}_2(g)$, 42 kJ/g de $\text{C}_6\text{H}_6(l)$. **5.109** Se todo o trabalho for usado para aumentar a energia potencial do homem, a ação de subir a escada consumirá 58 Cal e não vai compensar a porção extra de 245 Cal de batatas fritas. (Mais de 58 Cal serão necessários para subir as escadas, porque parte da energia é utilizada para mover os membros e parte dela será perdida na forma de calor.) **5.112** (a) $1,479 \times 10^{-18} \text{ J/molécula}$; (b) $1 \times 10^{-15} \text{ J/fóton}$. Os raios X têm cerca de 1.000 vezes mais energia do que a produzida pela combustão de uma molécula de $\text{CH}_4(g)$. **5.114** (a) ΔH° para a neutralização dos ácidos é HNO_3 , $-55,8 \text{ kJ}$; HCl , $-56,1 \text{ kJ}$; NH_4^+ , $-4,1 \text{ kJ}$; (b) $\text{H}^+(aq) + \text{OH}^-(aq) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l)$ é a equação iônica simplificada das duas primeiras reações. $\text{NH}_4(aq) + \text{OH}^-(aq) \longrightarrow \text{NH}_3(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$; (c) Os valores ΔH° para as duas primeiras reações são praticamente idênticas, $-55,8 \text{ kJ}$ e $-56,1 \text{ kJ}$. Visto que íons espectadores não variam durante uma reação, e essas duas reações têm a mesma equação iônica simplificada, era de se esperar que tivessem ΔH° igual. (d) É mais provável que os ácidos fortes doem H^+ do que os ácidos fracos. A neutralização dos dois ácidos fortes é energeticamente favorável, mas a terceira reação nem tanto. NH_4^+ é provavelmente um ácido fraco. **5.116** (a) $\Delta H^\circ = -65,7 \text{ kJ}$; (b) ΔH° para a equação molecular completa será igual a ΔH° para a equação iônica simplificada. Uma vez que a variação global da entalpia é a entalpia dos produtos menos a entalpia dos reagentes, as contribuições dos íons espectadores são anuladas. (c) ΔH_f° para $\text{AgNO}_3(aq)$ é $-100,4 \text{ kJ/mol}$.

CAPÍTULO 6

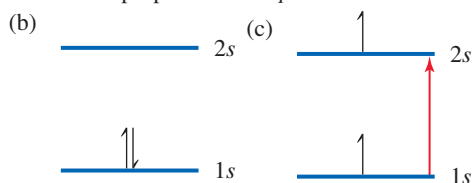
6.2 (a) $0,1 \text{ m}$ ou 10 cm . (b) Não; a radiação visível tem comprimentos de onda bem inferiores a $0,1 \text{ m}$. (c) Energia e comprimento de onda são inversamente proporcionais. Fótons da radiação maiores que $0,1 \text{ m}$ têm menos energia do que os fótons de radiação visível. (d) Radiação com $\lambda = 0,1 \text{ m}$ fica na porção de baixa energia da região de micro-ondas. O aparelho é, provavelmente, um forno micro-ondas. **6.6** (a) Aumenta; (b) diminui; (c) a luz do tubo de descarga de hidrogênio é um espectro de linha, portanto, nem todos os comprimentos de onda visíveis estarão no “arco-íris de descarga de hidrogênio”. De dentro para fora, o arco-íris será violeta, depois azul, e azul esverdeado. Após um intervalo, a banda final será vermelha. **6.9** (a) 1; (b) p ; (c) (ii). **6.13** (a) Medidores; (b) $1/\text{segundo}$; (c) metros/segundo. **6.15** (a) Verdadeiro; (b) falso, a luz ultravioleta tem comprimentos de onda mais curtos do que a luz visível; (c) falso, os raios X apresentam a mesma velocidade das micro-ondas; (d) falso, a radiação eletromagnética e as ondas apresentam velocidades diferentes. **6.17**

Comprimento de onda de raios X < ultravioleta < luz verde < luz vermelha < infravermelho < ondas de rádio. **6.19** (a) $3,0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$; (b) $5,45 \times 10^{-7} \text{ m} = 545 \text{ nm}$; (c) a radiação em (b) é visível, e a radiação em (a) não é; (d) $1,50 \times 10^4 \text{ m}$. **6.21** $4,61 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$; vermelho. **6.23** (iii). **6.25** (a) $1,95 \times 10^{-19} \text{ J}$; (b) $4,81 \times 10^{-19} \text{ J}$; (c) 328 nm . **6.27** (a) $\lambda = 3,3 \mu\text{m}$, $E = 6,0 \times 10^{-20} \text{ J}$; $\lambda = 0,154 \text{ nm}$, $E = 1,29 \times 10^{-15} \text{ J}$; (b) O fóton de $3,3 \mu\text{m}$ está na região do infravermelho, e o de $0,154\text{-nm}$ está na região dos raios X; o fóton dos raios X tem a maior energia. **6.29** (a) $6,11 \times 10^{-19} \text{ J/fóton}$; (b) 368 kJ/mol ; (c) $1,64 \times 10^{15} \text{ fótons}$; (d) 368 kJ/mol . **6.31** (a) A radiação $\sim 1 \times 10^{-6} \text{ m}$ está na parte infravermelha do espectro; (b) $8,1 \times 10^{16} \text{ fótons/s}$. **6.33** (a) $E_{\min} = 7,22 \times 10^{-19} \text{ J}$; (b) $\lambda = 275 \text{ nm}$; (c) $E_{120} = 1,66 \times 10^{-18} \text{ J}$. O excesso de energia do fóton de 120 nm é convertido em energia cinética do elétron ejetado. $E_k = 9,3 \times 10^{-19} \text{ J/elétron}$. **6.35** Quando aplicada aos átomos, a noção de energias quantizadas significa que somente determinados valores de ΔE são permitidos. Esses valores são representados pelas linhas nos espectros de emissão de átomos excitados. **6.37** (a) Emitida; (b) absorvida; (c) emitida. **6.39** (a) $E_2 = -5,45 \times 10^{-19} \text{ J}$; $E_6 = -0,606 \times 10^{-19} \text{ J}$; $\Delta E = 4,84 \times 10^{-19} \text{ J}$; $\lambda = 410 \text{ nm}$; (b) visível, violeta. **6.41** (a) (ii); (b) $n_i = 3$, $n_f = 2$; $\lambda = 6,56 \times 10^{-7} \text{ m}$; esta é a linha vermelha em 656 nm . $n_i = 4$, $n_f = 2$; $\lambda = 4,86 \times 10^{-7} \text{ m}$; esta é a linha azul esverdeada em 486 nm . $n_i = 5$, $n_f = 2$; $\lambda = 4,34 \times 10^{-7} \text{ m}$; esta é a linha azul violeta em 434 nm . **6.43** (a) Região ultravioleta; (b) $n_i = 7$, $n_f = 1$. **6.45** A ordem de frequência crescente de luz absorvida é: $n = 4$ para $n = 9$; $n = 3$ para $n = 6$; $n = 2$ para $n = 3$; $n = 1$ para $n = 2$. **6.47** (a) $\lambda = 5,6 \times 10^{-37} \text{ m}$; (b) $\lambda = 2,65 \times 10^{-34} \text{ m}$; (c) $\lambda = 2,3 \times 10^{-13} \text{ m}$; (d) $\lambda = 1,51 \times 10^{-11} \text{ m}$. **6.49** $3,16 \times 10^3 \text{ m/s}$. **6.51** (a) $\Delta x \geq 4 \times 10^{-27} \text{ m}$; (b) $\Delta x \geq 3 \times 10^{-10} \text{ m}$. **6.53** (a) O princípio da incerteza afirma que existe um limite para a precisão com o qual podemos conhecer, simultaneamente, a posição e o momento (uma quantidade relacionada à energia) de um elétron. O modelo de Bohr afirma que os elétrons se movem em torno do núcleo, em órbitas precisamente circulares de raio e energia conhecidos. Isso viola o princípio da incerteza. (b) De Broglie afirmou que os elétrons demonstram tanto propriedades de partículas quanto de ondas e que cada partícula em movimento tem um comprimento de onda associada a ele. Uma função de onda é a descrição matemática da onda de matéria de um elétron. (c) Embora não possamos prever a localização exata de um elétron em um estado de energia permitido, podemos determinar a probabilidade de encontrar um elétron em determinada posição. Esse conhecimento estatístico da localização de elétrons é a *densidade de probabilidade* e é uma função de ψ^2 , o quadrado da função de onda ψ . **6.55** (a) $n = 4$, $l = 3$, 2 , 1 , 0 ; (b) $l = 2$, $m_l = -2$, -1 , 0 , 1 , 2 ; (c) $m_l = 2$, $l \geq 2$ ou $l = 2$, 3 ou 4 . **6.57** (a) $3p$: $n = 3$, $l = 1$; (b) $2s$: $n = 2$, $l = 0$; (c) $4f$: $n = 4$, $l = 3$; (d) $5d$: $n = 5$, $l = 2$. **6.59** (a) 2 , 1 , 0 , -1 , -2 ; (b) $\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$. **6.61** (a) Impossível, $1p$; (b) possível; (c) possível; (d) impossível, $2d$.

6.63

6.65 (a) Os orbitais $1s$ e $2s$ do átomo de hidrogênio têm a mesma forma esférica geral, mas o orbital $2s$ apresenta uma maior extensão radial e um nó a mais do que o orbital $1s$. (b) Um único

orbital $2p$ é direcional no sentido de que sua densidade eletrônica concentra-se ao longo de um dos três eixos cartesianos do átomo. O orbital $d_{x^2 - y^2}$ tem densidade de elétrons ao longo de ambos os eixos, x e y , enquanto o orbital p_x tem densidade apenas ao longo do eixo x . (c) A distância média de um elétron em relação ao núcleo em um orbital $3s$ é maior do que para um elétron em um orbital $2s$. (d) $1s < 2p < 3d < 4f < 6s$. **6.67** (a) No átomo de hidrogênio, orbitais com o mesmo número quântico principal, n , têm a mesma energia. (b) Em um átomo polieletrônico, para um dado valor de n , a energia orbital aumenta com o aumento do valor de l : $s < p < d < f$. **6.69** (a) Existem duas principais evidências experimentais para o *spin* de elétron. O experimento de Stern Gerlach mostra que os átomos com um único elétron não emparelhado interagem de forma diferente com um campo magnético não homogêneo. Um exame minucioso dos espectros de linha de emissão de átomos polieletrônicos revela que cada linha é realmente formada por um par muito próximo de linhas. Ambas as observações podem ser explicadas, se elétrons têm a propriedade de *spin*.



6.71 (a) 6; (b) 10; (c) 2; (d) 14. **6.73** (a) “Elétrons de valência” são aqueles envolvidos em ligações químicas. Representam parte ou a totalidade dos elétrons de camada mais externa, listados depois do carocô. (b) “Elétrons do carocô” são elétrons da camada mais interna que têm a configuração eletrônica do elemento de gás nobre mais próximo. (c) Cada caixa representa uma orbital. (d) Cada meia seta em um diagrama orbital representa um elétron. A direção da meia seta representa o *spin* do elétron. **6.75** (a) Cs, $[\text{Xe}]6s^1$; (b) Ni, $[\text{Ar}]4s^2 3d^8$; (c) Se, $[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^4$; (d) Cd, $[\text{Kr}]5s^2 4d^{10}$; (e) U, $[\text{Rn}]5f^3 6d^1 7s^2$; (f) Pb, $[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$. **6.77** (a) Be, 0 elétrons desemparelhados; (b) O, 2 elétrons desemparelhados; (c) Cr, 6 elétrons desemparelhados; (d) Te, 2 elétrons desemparelhados. **6.79** (a) O quinto elétron preencheria o subnível $2p$ antes do $3s$. (b) Ou o núcleo é $[\text{He}]$ ou a configuração eletrônica mais externa deve ser $3s^2 3p^3$. (c) O subnível $3p$ seria preenchido antes do $3d$. **6.81** (a) $\lambda_A = 3,6 \times 10^{-8} \text{ m}$, $\lambda_B = 8,0 \times 10^{-8} \text{ m}$; (b) $\lambda_A = 8,4 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$, $\lambda_B = 3,7 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$; (c) A, ultravioleta; B, ultravioleta. **6.84** (a) $8,93 \times 10^3 \text{ mi/h}$; (b) $35,0 \text{ min}$. **6.86** $1,6 \times 10^{18} \text{ fótons}$. **6.91** (a) A série de Paschen situa-se no infravermelho; (b) $n_i = 4$, $\lambda = 1,87 \times 10^{-6} \text{ m}$; $n_i = 5$, $\lambda = 1,28 \times 10^{-6} \text{ m}$; $n_i = 6$, $\lambda = 1,09 \times 10^{-6} \text{ m}$. **6.95** $\lambda = 10,6 \text{ pm}$. **6.99** (a) O plano nodal do orbital p_z é o plano xy . (b) Os dois planos nodais do orbital d_{xy} são aqueles em que $x = 0$ e $y = 0$. Estes são os planos yz - e xz -. (c) Os dois planos nodais do orbital $d_{x^2 - y^2}$ são os que dividem os eixos x e y , e contém o eixo z . **6.102** (a) Br: $[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^5$, 1 elétron desemparelhado; (b) Ga: $[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^1$, 1 elétron desemparelhado; (c) Hf: $[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^2$, 2 elétrons desemparelhados; (d) Sb: $[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^3$, 3 elétrons desemparelhados; (e) Bi: $[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$, 3 elétrons desemparelhados; (f) Sg: $[\text{Rn}]7s^2 5f^{14} 6d^4$, 4 elétrons desemparelhados. **6.105** (a) $1,7 \times 10^{28} \text{ fótons}$; (b) 34 s . **6.109** (a) A teoria de Bohr foi baseada no modelo nuclear do átomo de Rutherford: uma carga positiva densa no centro e uma carga negativa difusa em torno dela. A teoria de Bohr especificou a natureza da carga negativa difusa. Antes do modelo nuclear, a teoria dominante era o modelo de “pudim de ameixas” de Thomson:

elétrons distintos espalhados em uma nuvem de carga positiva difusa. A teoria de Bohr não poderia ter se baseado no modelo atômico de Thomson. (b) A hipótese de De Broglie é que os elétrons exibem propriedades de partícula e de onda. A conclusão de Thomson segundo a qual os elétrons têm massa é uma propriedade das partículas, enquanto a natureza dos raios catódicos é uma propriedade de onda. A hipótese de De Broglie, na verdade, explica essas duas observações aparentemente contraditórias a respeito das propriedades dos elétrons.

CAPÍTULO 7

7.2 A esfera maior marrom é o Br^- , a intermediária azul é o Br , e a vermelha menor é o F . **7.5** (a) O raio atômico ligante de A , r_{A} , é $d_1/2$; $r_{\text{X}} = d_2 - (d_1/2)$. (b) O comprimento da ligação $\text{X}-\text{X}$ é $2r_{\text{X}}$ ou $2d_2 - d_1$. **7.8** (a) $\text{X} + 2\text{F}_2 \longrightarrow \text{XF}_4$; (b) X no diagrama possui quase o mesmo raio de ligação que F , por isso é provável que seja um não metal. **7.9** (a) Os resultados são 2, 8, 18, 32. (b) Os números atômicos dos gases nobres são 2, 10, 18, 36, 54 e 86. As diferenças entre os pares sequenciais desses números atômicos são 8, 8, 18, 18 e 32. Essas diferenças correspondem aos resultados do item (a). Elas representam o preenchimento de novas subcamadas quando se deslocam pela próxima linha da tabela periódica. (c) O princípio de exclusão de Pauli é a fonte do “2”. **7.11** De maneira geral, elementos são descobertos de acordo com a sua facilidade de isolamento na forma elementar. **7.13** (a) A carga nuclear efetiva, Z_{ef} , é uma representação do campo elétrico médio sentido por um único elétron. É o ambiente médio criado pelo núcleo e os outros elétrons na molécula, que é expressa na forma de uma carga líquida positiva no núcleo. (b) Indo da esquerda para a direita em um período, a carga nuclear efetiva aumenta. **7.15** (a) Para Na e K , $Z_{\text{ef}} = 1$. (b) Para Na e K , $Z_{\text{ef}} = 2,2$. (c) As regras de Slater resultam em valores mais próximos dos cálculos detalhados: Na , 2,51; K , 3,49. (d) Ambas as aproximações chegam ao mesmo valor de Z_{ef} para Na e K ; nenhuma delas explica o aumento gradual na Z_{ef} , ao se deslocar para baixo em um grupo. (e) Seguindo a tendência dos cálculos detalhados, prevemos um valor aproximado de $Z_{\text{ef}} = 4,5$. **7.17** Os elétrons $n = 3$ do Kr sentem uma maior carga nuclear efetiva, apresentando, portanto, maior probabilidade de estarem mais perto do núcleo. **7.19** (a) Os raios atômicos são determinados pela medição das distâncias entre os átomos em diversas situações. (b) Os raios ligantes são calculados a partir da separação internuclear de dois átomos unidos por uma ligação química covalente. Os raios não ligantes são calculados a partir da separação internuclear entre dois átomos gasosos que colidem e se afastam, sem se ligarem. (c) Para determinado elemento, o raio não ligante é sempre maior do que o raio ligante. (d) Se um átomo livre reage para tornar-se parte de uma molécula covalente, seu raio passa de não ligante a ligante e o átomo fica menor. **7.21** (a) 1,37 Å; (b) a distância entre os átomos de W vai diminuir. **7.23** A partir da soma dos raios atômicos, $\text{As}-\text{I} = 2,58$ Å. Esse valor é muito próximo do experimental de 2,55 Å. **7.25** (a) $\text{Cs} > \text{K} > \text{Li}$; (b) $\text{Pb} > \text{Sn} > \text{Si}$; (c) $\text{N} > \text{O} > \text{F}$. **7.27** (a) Falso; (b) verdadeiro; (c) falso. **7.29** Ga^{3+} : nenhum; Zr^{4+} : Kr ; Mn^{7+} : Ar ; I^- : Xe ; Pb^{2+} : Hg . **7.31** (a) Na^+ ; (b) F^- , $Z_{\text{ef}} = 7$; Na^+ , $Z_{\text{ef}} = 9$; (c) $\text{S} = 4,15$; F^- , $Z_{\text{ef}} = 4,85$; Na^+ , $Z_{\text{ef}} = 6,85$. (d) Para íons isoeletrônicos, à medida que a carga nuclear (Z) aumenta, a carga nuclear efetiva (Z_{ef}) aumenta e o raio iônico diminui. **7.33** (a) $\text{Cl} < \text{S} < \text{K}$; (b) $\text{K}^+ < \text{Cl}^- < \text{S}^{2-}$; (c) O átomo neutro de K tem raio maior porque o valor de n do seu elétron mais externo é maior do que o valor de n dos elétrons de valência no S e Cl . O íon K^+ é menor porque, em uma série isoeletrônica, o íon com o

maior Z tem o menor raio iônico. **7.35** (a) O^{2-} é maior do que O porque o aumento nas repulsões intereletrônicas, que acompanha a adição de um elétron, faz a nuvem eletrônica se expandir. (b) S^{2-} é maior do que o O^{2-} porque, para partículas com cargas iguais, o tamanho aumenta à medida que se desce em uma família. (c) S^{2-} é maior do que K^+ porque os dois íons são isoeletrônicos e K^+ tem maiores Z e Z_{ef} . (d) K^+ é maior do que o Ca^{2+} porque os dois íons são isoeletrônicos e Ca^{2+} tem maiores Z e Z_{ef} . **7.37** $\text{Al(g)} \longrightarrow \text{Al}^+(\text{g}) + 1\text{e}^-$; $\text{Al}^+(\text{g}) \longrightarrow \text{Al}^{2+}(\text{g}) + 1\text{e}^-$; $\text{Al}^{2+}(\text{g}) \longrightarrow \text{Al}^{3+}(\text{g}) + 1\text{e}^-$. O processo para a primeira energia de ionização requer uma menor quantidade de energia. **7.39** (a) O elétron mais externo do Li tem menor valor de n e está mais próximo do núcleo. Mais energia é necessária para superar a maior atração do elétron do Li ao núcleo. (b) Sc : $[\text{Ar}]4s^23d^1$; Ti : $[\text{Ar}]4s^23d^2$. A quarta ionização do titânio envolve a remoção de um elétron de valência $3d$, enquanto a quarta ionização do Sc requer a remoção de um elétron $3p$ do caroço de $[\text{Ar}]$. O elétron do caroço tem Z_{ef} maior e requer mais energia para ser removido. (c) Li : $[\text{He}]2s^1$; Be : $[\text{He}]2s^2$. A segunda ionização do Be envolve a remoção de um elétron de valência $2s$, enquanto a segunda ionização do Li exige a remoção de um elétron do caroço $1s$. O elétron do caroço está mais próximo do núcleo e requer mais energia para ser removido. **7.41** (a) Quanto menor for o átomo, maior será a sua primeira energia de ionização. (b) Dos elementos não radioativos, He tem a maior primeira energia de ionização e Cs tem a menor. **7.43** (a) Cl ; (b) Ca ; (c) K ; (d) Ge ; (e) Sn . **7.45** (a) Co^{2+} , $[\text{Ar}]3d^7$; (b) Sn^{2+} , $[\text{Kr}]5s^24d^{10}$; (c) Zr^{4+} , $[\text{Kr}]$, configuração de gás nobre; (d) Ag^+ , $[\text{Kr}]4d^{10}$; (e) S^{2-} , $[\text{Ne}]3s^23p^6$, configuração de gás nobre. **7.47** Ni^{2+} , $[\text{Ar}]3d^8$; Pd^{2+} , $[\text{Kr}]4d^8$; Pt^{2+} , $[\text{Xe}]4f^{14}5d^8$. **7.49** (a) Valores positivos e endotérmicos da energia de ionização e da afinidade eletrônica significam que energia é necessária para remover ou adicionar elétrons. Os elétrons de valência no Ar sentem o maior Z_{ef} de todos os elementos na terceira linha, resultando em uma grande energia de ionização positiva. Quando um elétron é adicionado a Ar , os elétrons $n = 3$ tornam-se elétrons de caroço, que blindam o elétron extra de modo tão eficaz que Ar^- tem energia maior do que um átomo de Ar e um elétron livre. Isso resulta em uma grande afinidade de elétrons positivos. (b) kJ/mol . **7.51** Afinidade eletrônica de Br : $\text{Br(g)} + 1\text{e}^- \longrightarrow \text{Br}^-(\text{g})$; $[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^5 \longrightarrow [\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^6$; afinidade eletrônica de Kr : $\text{Kr(g)} + 1\text{e}^- \longrightarrow \text{Kr}^-(\text{g})$; $[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^6 \longrightarrow [\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^65s^1$. Br^- adota a configuração eletrônica estável do Kr ; o elétron adicionado sente a Z_{ef} e a estabilização essencialmente iguais aos dos outros elétrons de valência, e a afinidade eletrônica é negativa. No íon Kr^- , o elétron adicionado ocupa o orbital $5s$ de maior energia. Um elétron $5s$ está mais distante do núcleo, eficazmente blindado pelo caroço esférico do Kr e não estabilizado pelo núcleo; a afinidade eletrônica é positiva. **7.53** (a) Energia de ionização (I_1) do Ne : $\text{Ne(g)} \longrightarrow \text{Ne}^+(\text{g}) + 1\text{e}^-$; $[\text{He}]2s^22p^6 \longrightarrow [\text{He}]2s^22p^5$; afinidade eletrônica (E_1) de F : $\text{F(g)} + 1\text{e}^- \longrightarrow \text{F}^-(\text{g})$; $[\text{He}]2s^22p^5 \longrightarrow [\text{He}]2s^22p^6$. (b) I_1 do Ne é positivo; E_1 do F é negativo. (c) Um processo é aparentemente o inverso do outro, com uma diferença importante. Ne tem maior Z e Z_{ef} , de tal modo que esperamos que I_1 para Ne seja um pouco maior em magnitude e de sinal oposto a E_1 para F . **7.55** (a) Diminui; (b) aumenta; (c) quanto menor for a primeira energia de ionização de um elemento, maior será o caráter metálico desse elemento. As tendências nos itens (a) e (b) são contrárias às tendências na energia de ionização. **7.57** Deve concordar. Ao formar íons, todos os metais formam cátions. O único elemento não metálico que forma cátions é o metaloide Sb , que provavelmente apresen-

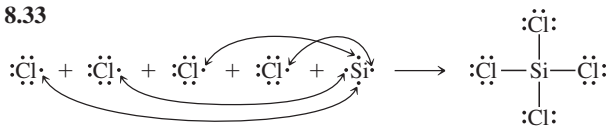
ta um significativo caráter metálico. **7.59** Iônicos: SnO_2 , Al_2O_3 , Li_2O , Fe_2O_3 ; moleculares: CO_2 , H_2O . Compostos iônicos são formados por meio da combinação de um metal com um não metal; compostos moleculares são formados por dois ou mais não metais. **7.61** (a) Um óxido ácido dissolvido em água produz uma solução ácida; um óxido básico dissolvido em água produz uma solução básica. (b) Óxidos de não metais, como SO_3 , são ácidos; óxidos de metais, como CaO , são básicos. **7.63** (a) heptóxido de dicloro; (b) $2 \text{Cl}_2(\text{g}) + 7 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{Cl}_2\text{O}_7(\text{l})$. (c) Um ponto de ebulição de 81°C não é inesperado para uma molécula grande como Cl_2O_7 . (d) Cl_2O_7 é um óxido ácido, por isso será mais reativo à base, OH^- . (e) O estado de oxidação do Cl no Cl_2O_7 é +7; a configuração eletrônica correspondente para o Cl é $[\text{He}]2s^22p^6$ ou $[\text{Ne}]$. **7.65** (a) $\text{BaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2(\text{aq})$; (b) $\text{FeO}(\text{s}) + 2 \text{HClO}_4(\text{aq}) \longrightarrow \text{Fe}(\text{ClO}_4)_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$; (c) $\text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$; (d) $\text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{NaOH}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. **7.67** (a) Ca é mais reativo pois tem energia de ionização inferior à do Mg; (b) K é mais reativo pois tem energia de ionização inferior à do Ca. **7.69** (a) $2 + \text{K}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{KCl}(\text{s})$; (b) $\text{SrO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{Sr}(\text{OH})_2(\text{aq})$; (c) $4 \text{Li}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{Li}_2\text{O}(\text{s})$; (d) $2 \text{Na}(\text{s}) + \text{S}(\text{l}) \longrightarrow \text{Na}_2\text{S}(\text{s})$. **7.71** (a) Ambas as classes de reação são reações redox em que o hidrogênio ou o halogênio ganha elétrons e é reduzido. O produto é um sólido iônico, em que ou um íon hidreto, H^- , ou um íon halogeneto, X^- , é o ânion. (b) $\text{Ca}(\text{s}) + \text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CaF}_2(\text{s})$; $\text{Ca}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CaH}_2(\text{s})$. Ambos os produtos são sólidos iônicos contendo Ca^{2+} e o ânion correspondente em uma razão 1: 2. **7.73** (a) Br, $[\text{Ar}]4s^24p^5$; Cl, $[\text{Ne}]3s^23p^5$; (b) Br e Cl estão no mesmo grupo e adotam uma carga iônica 1^- . (c) A energia de ionização do Br é menor do que a do Cl, porque os elétrons de valência $4p$ no Br estão mais distantes do núcleo e mais fracamente ligados do que os elétrons $3p$ de Cl. (d) Ambos reagem lentamente com água para formar $\text{HX} + \text{HOX}$. (e) A afinidade eletrônica do Br é menos negativa do que a do Cl, pois o elétron adicionado ao orbital $4p$ no Br está mais distante do núcleo e mais fracamente ligados do que o elétron adicionado ao orbital $3p$ do Cl. (f) O raio atômico de Br é maior do que o de Cl, porque os elétrons de valência $4p$ em Br estão mais distantes do núcleo e menos mais fracamente ligados que os elétrons $3p$ de Cl. **7.75** (a) O termo *inerte* foi abandonado porque não descreve mais todos os elementos do Grupo 8A. (b) Na década de 1960, cientistas descobriram que o Xe reagiria com substâncias com forte tendência a remover elétrons, como F_2 . Assim, Xe não poderia ser classificado como um gás “inerte”. (c) O grupo passou a ser chamado de gases nobres. **7.77** (a) $2 \text{O}_3(\text{g}) \longrightarrow 3 \text{O}_2(\text{g})$; (b) $\text{Xe}(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{XeF}_2(\text{g})$; $\text{Xe}(\text{g}) + 2 \text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{XeF}_4(\text{s})$; $\text{Xe}(\text{g}) + 3 \text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{XeF}_6(\text{s})$; (c) $\text{S}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$; (d) $2 \text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 4 \text{HF}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g})$. **7.79** Até $Z = 82$, existem três ocorrências em que as massas atômicas são invertidas em relação aos números atômicos: Ar e K; Co e Ni; Te e I. **7.81** (a) $5+$; (b) $4,8+$; (c) a blindagem é maior para os elétrons $3p$, devido à penetração dos elétrons $3s$, por isso a Z_{ef} para elétrons $3p$ é menor do que para elétrons $3s$. (d) O primeiro elétron perdido é um elétron $3p$, pois apresenta menor Z_{ef} e sofre menos atração ao núcleo que um elétron $3s$. **7.85** (a) A distância As–Cl é $2,24 \text{ \AA}$. (b) O comprimento previsto da ligação As–Cl é $2,21 \text{ \AA}$. **7.87** (a) Calcogênios, -2 ; halogênios, -1 . (b) A família com valor maior é formada por: raios atômicos, calcogênios; raios iônicos do estado de oxidação mais comum, calcogênios; primeira energia de ionização, halogênios; segunda energia de ionização, halogênios. **7.91** C: $1s^22s^22p^2$. I_1 a I_4 representa perda dos elétrons $2p$ e $2s$ da camada mais externa do átomo. Os valo-

res de $I_1 - I_4$ aumentam como esperado. I_5 e I_6 representam a perda dos elétrons do caroço $1s$. Esses elétrons $1s$ estão muito mais próximos do núcleo e sentem a carga nuclear total, de modo que os valores de I_5 e I_6 são significativamente maiores do que de $I_1 - I_4$. **7.96** (a) Cl^- , K^+ ; (b) Mn^{2+} , Fe^{3+} ; (c), Sn^{2+} , Sb^{3+} . **7.99** (a) Para ambos, H e metais alcalinos, o elétron adicionado completará uma subcamada ns , assim a blindagem e os efeitos de repulsão serão semelhantes. Para os átomos de halogênio, o elétron é adicionado a uma subcamada np , de modo que a variação de energia é provavelmente bem diferente. (b) Verdadeiro. A configuração eletrônica de H é $1s^1$. O elétron $1s$ não sente nenhuma repulsão de outros elétrons e sente a carga nuclear total sem blindagem. Os elétrons mais externos de todos os outros elementos que formam compostos são blindados por um caroço interno esférico de elétrons e menos fortemente atraídos ao núcleo, resultando em raios atômicos ligantes maiores. (c) Tanto H quanto os halogênios têm grandes energias de ionização. A carga nuclear efetiva relativamente grande, sentida pelos elétrons np dos halogênios, é semelhante à carga nuclear não blindada, sentida pelo elétron $1s$ do H. Para os metais alcalinos, o elétron ns a ser removido é blindado efetivamente pelos elétrons do caroço, de modo que as energias de ionização são baixas. (d) A energia de ionização do hidreto, $\text{H}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{H}(\text{g}) + 1\text{e}^-$; (e) afinidade eletrônica do hidrogênio, $\text{H}(\text{g}) + 1\text{e}^- \longrightarrow \text{H}^-(\text{g})$. O valor da energia de ionização do hidreto é igual em magnitude, mas tem sinal oposto à afinidade eletrônica do hidrogênio. **7.102** O produto mais provável é (i). **7.107** A configuração eletrônica, $[\text{Rn}]7s^25f^46d^{10}7p^5$; primeira energia de ionização, 805 kJ/mol ; afinidade eletrônica, -235 kJ/mol ; tamanho atômico, $1,65 \text{ \AA}$; estado de oxidação comum, -1 . **7.110** (a) Li, $[\text{He}]2s^1$; $Z_{\text{ef}} \approx 1+$; (b) $I_1 \approx 5,45 \times 10^{-19} \text{ J/átomo} \approx 328 \text{ kJ/mol}$. (c) O valor estimado de 328 kJ/mol é inferior ao valor da Tabela 7.4 de 520 kJ/mol . Nossa estimativa para Z_{ef} era um limite inferior; os elétrons do caroço de $[\text{He}]$ não blindam perfeitamente o elétron $2s$ da carga nuclear. (c) Com base na energia de ionização experimental, $Z_{\text{ef}} = 1,26$. Este valor é superior ao estimado no item (a), mas está em conformidade com o valor de “Slater” de $1,3$ e está de acordo com a explicação do item (c). **7.113** (a) Mg_3N_2 ; (b) $\text{Mg}_3\text{N}_2(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 3 \text{MgO}(\text{s}) + 2 \text{NH}_3(\text{g})$; a força motriz é a produção de $\text{NH}_3(\text{g})$. (c) $17\% \text{ Mg}_3\text{N}_2$; (d) $3 \text{Mg}(\text{s}) + 2 \text{NH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2(\text{s}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$. NH_3 é o reagente limitante, e $0,46 \text{ g}$ de H_2 é formado. (e) $\Delta H_{\text{rea}}^\circ = -368,70 \text{ kJ}$.

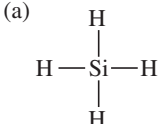
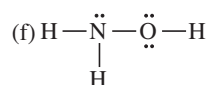
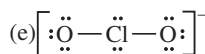
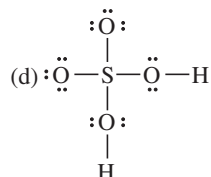
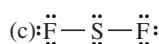
CAPÍTULO 8

8.1 (a) Grupo 4A ou 14; (b) Grupo 2A ou 2; (c) Grupo 5A ou 15. **8.4** (a) Ru; (b) $[\text{Kr}]5s^24d^6$. **8.7** (a) Quatro; (b) para aumentar o comprimento da ligação: $3 < 1 < 2$. (c) Para aumentar a entalpia de ligação: $2 < 1 < 3$. **8.9** (a) Falso. (b) Um átomo de nitrogênio tem 5 elétrons de valência. (c) O átomo (Si) tem 4 elétrons de valência. **8.11** (a) Si, $1s^22s^22p^63s^23p^2$; (b) quatro; (c) os elétrons $3s$ e $3p$ são elétrons de valência. **8.13** (a) $\cdot\ddot{\text{Al}}\cdot$ (b) $:\ddot{\text{Br}}:$ (c) $:\ddot{\text{N}}:$ (d) $\cdot\ddot{\text{S}}\cdot$ **8.15** $\ddot{\text{Mg}} + \ddot{\text{O}}: \longrightarrow \text{Mg}^{2+} + \left[:\ddot{\text{O}}: \right]^{2-}$; (b) dois; (c) Mg perde elétrons. **8.17** (a) AlF_3 ; (b) K_2S ; (c) Y_2O_3 ; (d) Mg_3N_2 . **8.19** (a) Sr^{2+} , $[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^6 = [\text{Kr}]$, configuração de gás nobre; (b) Ti^{2+} , $[\text{Ar}]3d^2$; (c) Se^{2-} , $[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^6 = [\text{Kr}]$, configuração de gás nobre; (d) Ni^{2+} , $[\text{Ar}]3d^8$; (e) Br^- , $[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^6 = [\text{Kr}]$, configuração de gás nobre; (f) Mn^{3+} , $[\text{Ar}]3d^4$. **8.21** (a) Endotérmica; (b) $\text{NaCl}(\text{s}) \longrightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g})$; (c) sais como CaO que têm íons divalentes apresentam energias reticulares maiores em

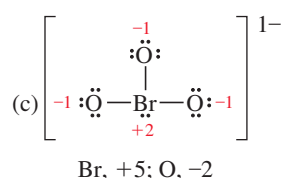
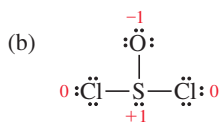
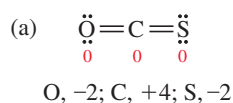
comparação aos sais que têm íons monovalentes isolados. **8.23** (a) A inclinação desta linha é $3,32 \times 10^3$ kJ/carga do cátion; (b) a inclinação desta linha é 829 kJ/(carga do cátion)²; (c) Os pontos caem muito mais próximos à linha no gráfico de energia reticular em relação ao quadrado da carga catiônica. A tendência da energia reticular *versus* o quadrado da carga do cátion é mais linear. (d) A energia reticular do TiC deve ser $1,34 \times 10^4$ kJ. **8.25** (a) K–F, 2,71 Å; Na–Cl, 2,83 Å; Na–Br, 2,98 Å; Li–Cl, 2,57 Å; (b) LiCl > KF > NaCl > NaBr. (c) De acordo com a Tabela 8.2: LiCl, 1.030 kJ; KF, 808 kJ; NaCl, 788 kJ; NaBr, 732 kJ. As previsões para os raios iônicos estão corretas. **8.27** A afirmação (a) é a melhor explicação. **8.29** A energia reticular do RbCl(s) é +692 kJ/mol. **8.31** (a) A ligação em (iii) e (iv) deve ser covalente. (b) Covalente, porque é um gás a uma temperatura ambiente ou inferior.

8.33

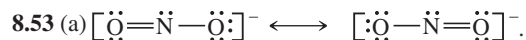
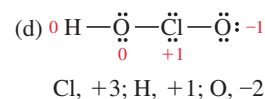
(a) 4; (b) 7; (c) 8; (d) 8; (e) 4. **8.35** (a) $\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{O}}$; (b) quatro elétrons de ligação (dois pares de elétrons de ligação); (c) Uma ligação dupla O=O é mais curta do que uma ligação simples O–O. Quanto maior for o número de pares de elétrons compartilhados entre dois átomos, menor será a distância entre os átomos. **8.37** A afirmativa (b) é falsa. **8.39** (a) Mg; (b) S; (c) C; (d) As. **8.41** As ligações em (a), (c) e (d) são polares. O elemento mais eletronegativo em cada ligação polar é (a) F; (c) O; (d) I. **8.43** (a) A carga calculada em H e Br é 0,12e. (b) Diminuiria. **8.45** (a), SiF₄, molecular, tetracloreto de silício; LaF₃, iônico, fluoreto de lantânio(III); (b) FeCl₂, iônico, cloreto de ferro(II); ReCl₆, molecular (metal em alto estado de oxidação), hexacloreto de rênio. (c) PbCl₄, molecular (em contraste com o distintamente iônico RbCl), tetracloreto de chumbo; RbCl, iônico, cloreto de rubídio.

8.47 (a)(b) $\text{C}\equiv\text{O}$:

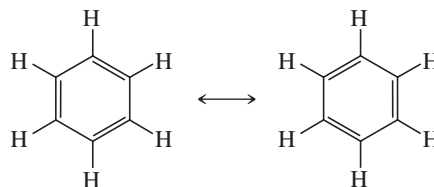
8.49 A afirmativa (b) é a mais verdadeira. Considere que, quando é necessário colocar mais de um octeto de elétrons ao redor de um átomo a fim de minimizar a carga formal, pode não haver uma “melhor” estrutura de Lewis. **8.51** Cargas formais são mostradas nas estruturas de Lewis; os números de oxidação estão listados abaixo de cada estrutura.



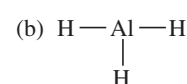
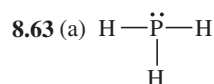
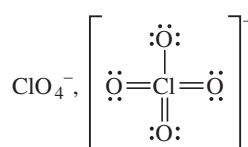
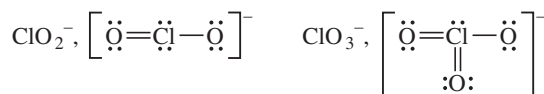
S, +4; Cl, -1; O, -2



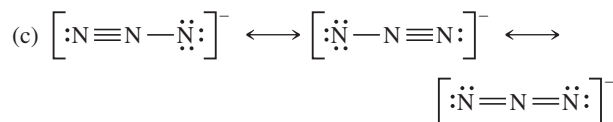
(b) O₃ é isoeletrônico com NO₂⁻; ambos têm 18 elétrons de valência. (c) Visto que cada ligação N–O tem caráter parcial de ligação dupla, o comprimento da ligação N–O no NO₂⁻ deve ser mais curto do que uma ligação simples N–O, porém mais longa que uma ligação dupla N=O. **8.55** Quanto mais pares de elétrons compartilhados por dois átomos, menor a ligação. Assim, os comprimentos da ligação C–O variam na ordem CO < CO₂ < CO₃²⁻. **8.57** (a) Não. Duas estruturas de Lewis igualmente válidas podem ser extraídas para o benzeno.

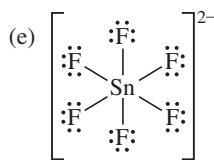
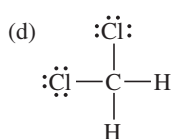


O conceito de ressonância determina que a verdadeira descrição da ligação é algum híbrido ou uma mistura dessas duas estruturas de Lewis. A mistura mais óbvia dessas duas estruturas de ressonância é uma molécula com seis ligações C–C equivalentes de igual comprimento. (b) Sim. Este modelo prevê um comprimento de ligação C–C uniforme, que é mais curta do que uma ligação simples, porém mais longa do que uma ligação dupla. (b) Não. As ligações C–C no benzeno têm algum caráter de ligação dupla, mas não são ligações duplas completas. São mais longas do que ligações duplas C=C isoladas. **8.59** (a) Verdadeiro; (b) falso; (c) verdadeiro; (d) falso. **8.61** Suponha que a estrutura dominante é a que minimiza a carga formal. Seguindo essa diretriz, apenas ClO⁻ obedece à regra do octeto. ClO, ClO₂⁻, ClO₃⁻ e ClO₄⁻ não obedecem à regra do octeto.



(b) Não obedece à regra do octeto. O Al central tem apenas 6 elétrons.





(e) Não obedece à regra do octeto. O Sn central tem 12 elétrons.

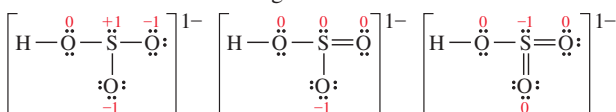


Esta estrutura viola a regra do octeto.

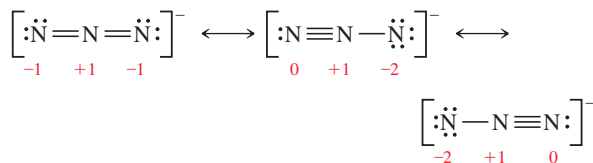


(c) As cargas formais são minimizadas na estrutura que viola a regra do octeto; esta forma é provavelmente a predominante.

8.67 Três estruturas ressonantes para o HSO_3^- são mostradas aqui. Visto que o íon tem carga 1^- , o somatório das cargas formais de todos os átomos é igual a -1 .



A estrutura sem ligações duplas obedece à regra do octeto para todos os átomos, mas não leva a cargas formais minimizadas. As estruturas com uma e duas ligações duplas minimizam a carga formal, porém não obedecem à regra do octeto. Desses dois, a estrutura com uma ligação dupla é preferida porque a carga formal negativa está localizada no átomo de oxigênio mais eletronegativo. **8.69** (a) $\Delta H = -304$ kJ; (b) $\Delta H = -82$ kJ; (c) $\Delta H = -467$ kJ. **8.71** (a) $\Delta H = -321$ kJ; (b) $\Delta H = -103$ kJ; (c) $\Delta H = -203$ kJ. **8.73** (a) O valor de ΔH calculado a partir das entalpias é -97 kJ; a reação é exotérmica. (b) O valor de ΔH calculado a partir dos valores de ΔH°_f é $-92,38$ kJ. **8.75** A entalpia média da ligação Ti---Cl é 430 kJ/mol. **8.77** (a) Sete elementos da tabela periódica têm símbolos de Lewis com um único ponto. Estão no Grupo 1A, dos metais alcalinos. Ele inclui o hidrogênio, cuja colocação é problemática, e o frâncio, que é radioativo. **8.81** A carga em M deve ser $3+$. A faixa de energias reticulares para compostos iônicos com a fórmula geral MX e uma carga de $2+$ no metal é de $3\text{--}4 \times 10^3$ kJ/mol. A energia reticular de 6×10^3 kJ/mol indica que a carga em M deve ser maior que $2+$. **8.85** (a) B---O . A ligação mais polar será formada por dois elementos com a maior diferença de eletronegatividade. (b) Te---I . Estes elementos têm os dois maiores raios covalentes neste grupo. (c) TeI_2 . A regra do octeto é satisfeita para todos os três átomos. (d) P_2O_3 . Cada átomo de P precisa compartilhar $3e^-$ e cada átomo de O, $2e^-$ para atingir um octeto. Com relação a B_2O_3 , embora não seja um composto puramente iônico, pode ser entendido em termos de ganho e perda de elétrons para obter uma configuração de gás nobre. Se cada átomo B fosse perder $3e^-$ e cada átomo O viesse a ganhar $2e^-$, a carga balanceada e a regra do octeto seriam satisfeitas. **8.90** (a) $+1$; (b) -1 ; (c) $+1$ (considerando que o número ímpar de elétrons está no N); (d) 0 ; (e) $+3$. **8.95** (a) Falso. A estrutura $\text{B---A}=\text{B}$ não diz nada sobre os elétrons não ligantes na molécula. (b) Verdadeiro. **8.98** (a) $\Delta H = 7,85$ kJ/g de nitroglicerina; (b) $4\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6(s) \longrightarrow 6\text{N}_2(g) + 7\text{CO}_2(g) + 10\text{H}_2\text{O}(g) + 21\text{C}(s)$. **8.101** (a) Ti^{2+} , $[\text{Ar}]3d^2$; Ca, $[\text{Ar}]4s^2$. (b) Ca não tem elétrons desemparelhados e Ti^{2+} tem dois. (c) Para ser isoeletrônico com Ca^{2+} , Ti teria carga $4+$. **8.107** (a) Íon azida é N_3^- ; (b) estruturas de ressonância com cargas formais são mostradas.



(c) A estrutura com duas ligações duplas minimiza as cargas formais e é provavelmente o principal contribuinte. (d) As distâncias N---N serão iguais e terão duração aproximada de uma ligação dupla N---N , $1,24$ Å. **8.112** (a) $D(\text{Br---Br})(l) = 223,6$ kJ; $D(\text{Br---Br})(g) = 193$ kJ; (v) $D(\text{C---Cl})(l) = 336,1$ kJ; $D(\text{C---Cl})(g) = 328$ kJ; (c) $D(\text{O---O})(l) = 192,7$ kJ; $D(\text{O---O})(g) = 146$ kJ; (d) Quebrar ligações em solução líquida demanda mais energia do que quebrar ligações na fase gasosa. A dissociação da ligação na fase líquida pode ser considerada em duas etapas: vaporização do líquido seguida pela dissociação da ligação na fase gasosa. A maior entalpia de dissociação de ligação na fase líquida deve-se à contribuição da entalpia de vaporização.

CAPÍTULO 9

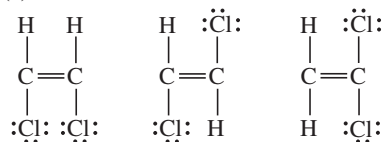
9.1 Ao remover um átomo do plano equatorial da bipirâmide trigonal na Figura 9.3 cria uma estrutura em forma de gangorra.

9.3 (a) Duas geometrias de domínio eletrônico, linear e bipiramidal trigonal; (b) uma geometria de domínio eletrônico, bipiramidal trigonal; (c) uma geometria de domínio eletrônico, octaédrica; (c) uma geometria de domínio eletrônico, octaédrica; (d) uma geometria de domínio eletrônico, octaédrica; (e) uma geometria de domínio eletrônico, octaédrica; (f) uma geometria de domínio eletrônico, bipiramidal trigonal (esta pirâmide triangular é uma geometria molecular incomum que não está listada na Tabela 9.3. Pode ocorrer se os substituintes equatoriais na bipirâmide trigonal forem extremamente volumosos, fazendo com que o par de elétrons não ligantes ocupe uma posição axial.) **9.5** (a) A energia nula corresponde a dois átomos de Cl separados, sem interação entre si. Essa distância Cl---Cl infinita está além da ponta direita do eixo horizontal do diagrama. (b) De acordo com o modelo de ligação de valência, haverá sobreposição dos orbitais de valência nos átomos que se aproximam, permitindo que dois elétrons ocupem mutuamente o espaço entre os dois núcleos e sejam estabilizados por dois núcleos, em vez de um. (c) A distância Cl---Cl no mínimo de energia no gráfico é o comprimento da ligação Cl---Cl . (d) Em separações interatômicas mais curtas do que a distância da ligação, os dois núcleos começam a se repelir, aumentando a energia total do sistema. (e) A coordenada y do ponto mínimo no gráfico é uma boa estimativa da energia de ligação ou força da ligação Cl---Cl . **9.11** (a) i, dois orbitais atômicos s ; dois orbitais atômicos p sobrepostos de uma ponta a outra; dois orbitais atômicos p sobrepostos lado a lado; (b) i, OM tipo- σ ; ii, OM tipo- σ ; iii, OM tipo- π ; (c) i, antiligante; ii, ligante; iii, antiligante; (d) i, o plano nodal está entre os centros do átomo, perpendicular ao eixo interatômico e equidistante de cada átomo. ii, existem dois planos nodais; ambos perpendiculares ao eixo interatômico. Um está à esquerda do átomo esquerdo e o segundo à direita do átomo direito. iii, existem dois planos nodais; um está entre os centros do átomo, perpendicular ao eixo interatômico e equidistante de cada átomo. O segundo contém o eixo interatômico e é perpendicular ao primeiro. **9.13** (a) Sim. A forma declarada define o ângulo da ligação, enquanto que o comprimento da ligação informa o tamanho. (b) Não. O átomo A pode ter 2, 3 ou 4 pares de elétrons não ligantes. **9.15** Uma

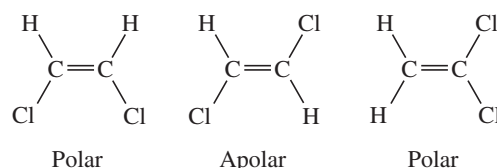
molécula com geometria molecular tetraédrica tem um átomo em cada vértice do tetraedro. Uma molécula piramidal trigonal tem um dos vértices do tetraedro ocupado por um par de elétrons não ligantes em vez de um átomo. **9.17** (a) O número de domínios eletrônicos em uma molécula ou um íon é o número de ligações (ligações duplas e triplas contam como um domínio), mais o número de pares de elétrons não ligantes. (b) Um *domínio de elétrons* ligantes é uma região entre dois átomos ligados que contém um ou mais pares de elétrons ligantes. Um *domínio de elétrons não ligantes* está localizado em um único átomo e contém um par de elétrons não ligantes. **9.19** (a) Nenhum efeito na forma molecular; (b) 1 par não ligante em P influencia a forma molecular; (c) nenhum efeito; (d) nenhum efeito; (e) 1 par não ligante em S influencia a forma molecular. **9.21** (a) 2; (b) 1; (c) nenhum; (d) 3. **9.23** (a) Tetraédrico, tetraédrica; (b) bipiramidal trigonal, em forma de T; (c) octaédrico, piramidal quadrática; (d) octaédrico, quadrática plana. **9.25** (a) Linear, linear; (b) tetraédrico, piramidal trigonal; (c) bipiramidal trigonal, gangorra; (d) octaédrico, octaédrica; (e) tetraédrico, tetraédrica; (f) linear, linear. **9.27** (a) i, trigonal plano; ii, tetraédrico; iii, bipiramidal trigonal; (b) i, 0; ii, 1; iii 2; (c) N e P; (d) Cl (ou Br ou I). Essa geometria molecular em forma de T surge de uma geometria bipiramidal trigonal dos domínios eletrônicos com 2 domínios não ligantes. Considerando que cada átomo de F tem 3 domínios não ligantes e forme apenas ligações simples com A, A deve ter 7 elétrons de valência e estar no terceiro período da tabela periódica, ou abaixo dele, para produzir essas geometrias de domínio eletrônico e moleculares. **9.29** (a) 1, inferior a $109,5^\circ$; 2, inferior a $109,5^\circ$; (b) 3, diferente de $109,5^\circ$; 4, inferior a $109,5^\circ$; (c) 5, 180° ; (d) 6, um pouco mais de 120° ; 7, inferior a $109,5^\circ$; 8, diferente de $109,5^\circ$. **9.31** Cada espécie tem quatro domínios eletrônicos ao redor do átomo de N, mas o número de domínios não ligantes cai de dois para zero, passando de NH_2^- a NH_4^+ . Visto que domínios não ligantes exercem forças repulsivas maiores em domínios adjacentes, os ângulos de ligação aumentam à medida que o número de domínios não ligantes diminui. **9.33** (a) Embora ambos os íons tenham 4 domínios eletrônicos ligantes, os 6 domínios totais ao redor do Br requerem geometria de domínio octaédrico e geometria molecular quadrática plana, enquanto os 4 domínios totais ao redor do B levam ao domínio tetraédrico e à geometria molecular. (b) Os ângulos vão variar como $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{Se}$. Quanto menos eletronegativo for o átomo central, maior será o domínio eletrônico não ligante e maior será o efeito de forças repulsivas sobre domínios ligantes adjacentes. Quanto menos eletronegativo for o átomo central, maior será o desvio dos ângulos tetraédricos ideais. **9.35** Um dipolo de ligação é a distribuição assimétrica de carga entre dois átomos ligados com eletronegatividades desiguais. Um momento de dipolo molecular é a soma tridimensional de todas as ligações de dipolo em uma molécula. **9.37** (a) Sim. O vetor de momento de dipolo líquido aponta ao longo da bissetriz de um ângulo $\text{Cl}-\text{S}-\text{Cl}$. (b) Não, BeCl_2 não tem um momento de dipolo. **9.39** (a) Para uma molécula com ligações polares ser apolar, as ligações polares devem ser (simetricamente) dispostas, de modo que os dipolos de ligações se cancelem. Quaisquer pares não ligantes no átomo central devem estar dispostos de modo que também se cancelem. Na maioria dos casos, os domínios eletrônicos não ligantes estarão ausentes do átomo central. (b) AB_2 , domínio eletrônico e geometria molecular linear, domínio eletrônico bipiramidal trigonal e geometria molecular linear; AB_3 , domínio eletrônico trigonal plano e geometria molecular; AB_4 , domínio eletrônico e

geometria molecular tetraédrica, domínio eletrônico octaédrico e geometria molecular quadrática plana. **9.41** (a) IF; (d) PCl_3 e (f) IF_5 são polares.

9.43 (a) estruturas de Lewis



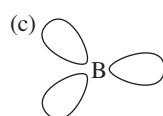
Geometrias moleculares



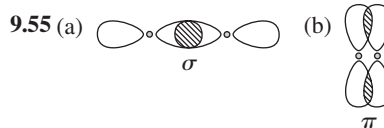
(b) O isômero do meio tem um momento de dipolo líquido nulo. (c) $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ tem somente um isômero e um momento de dipolo. **9.45** (a) A *sobreposição orbital* ocorre quando os orbitais atômicos de valência em dois átomos adjacentes compartilham a mesma região do espaço. (b) Uma ligação química é uma concentração de densidade eletrônica entre os núcleos de dois átomos. Essa concentração pode ocorrer porque os orbitais nos dois átomos se sobrepõem. **9.47** (a) $\text{H}-\text{Mg}-\text{H}$, domínio eletrônico linear e geometria molecular. (b) A geometria do domínio eletrônico linear em MgH_2 requer hibridização sp .



9.49 (a) B, $[\text{He}]2s^22p^1$. Um elétron $2s$ é “promovido” a um orbital $2p$ vazio. Os orbitais $2s$ e dois $2p$, cada um contendo um elétron, são hibridizados para formar três orbitais híbridos equivalentes em um arranjo trigonal plano. (b) sp^2 .

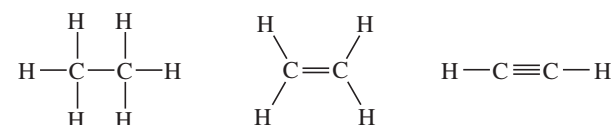


(d) Um único orbital $2p$ não é hibridizado. Encontra-se perpendicular ao plano trigonal dos orbitais híbridos sp^2 . **9.51** (a) sp^2 ; (b) sp^3 ; (c) sp ; (d) sp^3 . **9.53** Esquerdo, nenhum dos orbitais híbridos discutidos neste capítulo formam ângulos de 90° entre si; orbitais atômicos p são perpendiculares entre si. Centro, $109,5^\circ$, sp^3 ; direito, 120° , sp^2 .

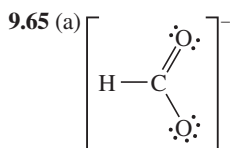


(c) Uma ligação σ é geralmente mais forte do que uma ligação π porque há sobreposição orbital mais extensa. (d) Não. A sobreposição de dois orbitais s resulta em densidade eletrônica ao longo do eixo internuclear, enquanto uma ligação π não tem nenhum.

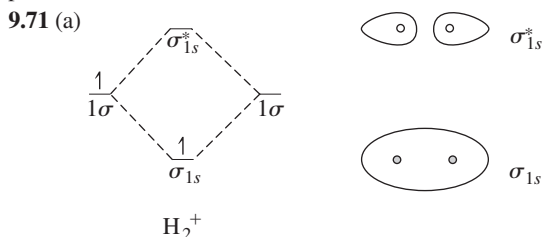
9.57 (a)



(b) sp^3 , sp^2 , sp ; (c) não planar, planar, planar; (d) 7 σ , 0 π ; 5 σ , 1 π ; 3 σ , 2 π . **9.59** (a) 18 elétrons de valência; (b) 16 elétrons de valência formam ligações σ . (c) 2 elétrons de valência formam ligações π . (d) Nenhum elétron de valência é não ligante. (e) Os átomos de C à esquerda e central sofrem hibridização sp^2 ; o átomo C à direita sofre hibridização sp^3 . **9.61** (a) $\sim 109.5^\circ$ em torno do C mais à esquerda, sp^3 ; $\sim 120^\circ$ em torno do C à direita, sp^2 ; (b) O átomo de O com ligação dupla pode ser visualizado como sp^2 , e o outro como sp^3 ; o nitrogênio é sp^3 com ângulos de ligações inferiores a 109.5° . (c) Nove ligações σ , uma ligação π . **9.63** (a) Em uma ligação π localizada, a densidade eletrônica está concentrada entre os dois átomos que formam a ligação. Em uma ligação π deslocalizada, a densidade eletrônica espalha-se por todos os átomos que contribuem com orbitais p à rede. (b) A existência de mais de uma forma de ressonância é uma boa indicação de que uma molécula terá ligação π deslocalizada. (c) Deslocalizada.

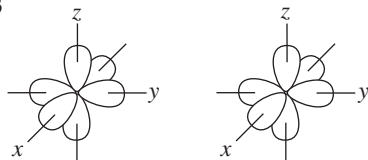


(b) sp^2 . (c) Sim, existe outra estrutura de ressonância. (d) Os átomos de C e dois O têm orbitais $p\pi$. (e) Existem quatro elétrons no sistema π do íon. **9.67** (a) Linear; (b) os dois átomos de C centrais têm uma geometria trigonal plana, cada um, com ângulos de ligação de $\sim 120^\circ$. Os átomos de C e O ficam em um plano com os átomos de H livres para girar dentro e fora desse plano. (c) A molécula é planar com ângulos de ligação de $\sim 120^\circ$ nos dois átomos de N. **9.69** (a) Orbitais híbridos são misturas de orbitais atômicos de um átomo isolado e permanecem localizados nesse átomo. Orbitais moleculares são combinações de orbitais atômicos de dois ou mais átomos e são deslocalizados por, pelo menos, dois átomos. (b) Cada OM pode acomodar um máximo de dois elétrons. (c) Orbitais moleculares antiligantes podem acomodar elétrons.



(b) Existe um elétron no H_2^+ ; (c) σ_{1s}^1 ; (d) $OL = \frac{1}{2}$; (e) Será instável. Se o único elétron em H_2^+ é excitado para o orbital σ_{1s}^* , sua energia é mais alta do que a de um orbital atômico $1s$ do H, e H_2^+ vai se decompor em um átomo de hidrogênio e um íon hidrogênio. (f) Afirmação (i) está correta.

9.73



(a) 1 ligação σ ; (b) 2 ligações π ; (c) 1 σ^* e 2 π^* . **9.75** (a) Ao comparar os mesmos dois átomos ligados, a ordem de ligação e a energia de ligação estão diretamente relacionadas, enquanto a ordem de ligação e o comprimento de ligação estão inversamente relacionados. Ao comparar diferentes núcleos

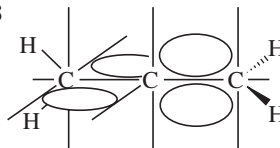
ligados, não há relações simples. (b) Be_2 não deverá existir; tem ordem de ligação nula e não é energeticamente favorável em relação a átomos isolados de Be. Be_2^+ tem ordem de ligação de 0,5 e energia ligeiramente inferior à energia dos átomos isolados de B; provavelmente, existirá sob condições experimentais especiais. **9.77** (a, b) Substâncias sem elétrons desemparelhados são fracamente repelidos por um campo magnético. Essa propriedade é chamada *diamagnetismo*. (c) O_2^{2-} , Be_2^{2+} . **9.79** (a) B_2^+ , $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^*\pi_{2p}^1$, aumentaria; (b) Li_2^+ , $\sigma_{1s}^2\sigma_{1s}^*\sigma_{2s}^1$, aumentaria; (c) N_2^+ , $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^*\pi_{2p}^4\sigma_{2p}^1$, aumentaria; (d) Ne_2^{2+} , $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^*\pi_{2p}^4\sigma_{2p}^2\pi_{2p}^*$, diminuiria. **9.81** CN, $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^*\sigma_{2p}^2\pi_{2p}^2$, ordem de ligação = 2,5; CN^+ , $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^*\sigma_{2p}^2\pi_{2p}^2$, ordem de ligação = 2,0; CN^- , $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^*\sigma_{2p}^2\pi_{2p}^4$, ordem de ligação = 3,0. (a) CN^- ; (b) CN, CN^+ . **9.83** (a) $3s$, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$; (b) π_{3p} ; (c) 2; (d) se o diagrama de OM para P_2 é semelhante ao do N_2 , P_2 não terá elétrons desemparelhados e será diamagnético. **9.87** (a) PF_4^- , BrF_4^- e ClF_4^- ; (b) AlF_4^- ; (c) BrF_4^- ; (d) PF_4^- e ClF_4^+ .

9.90

Molécula	Geometria de domínio eletrônico	Hibridização de átomo central	Momento de dipolo? Sim ou não
CO ₂	Linear	sp	Não
NH ₃	Tetraédrica	sp^3	Sim
CH ₄	Tetraédrica	sp^3	Não
BH ₃	Trigonal plana	sp^2	Não
SF ₄	Bipiramidal trigonal	Não aplicável	Sim
SF ₆	Octaédrica	Não aplicável	Não
H ₂ CO	Trigonal plana	sp^2	Sim
PF ₅	Bipiramidal trigonal	Não aplicável	Não
XeF ₂	Bipiramidal trigonal	Não aplicável	Não

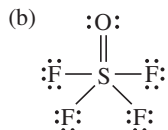
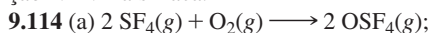
9.91 (a) 2 ligações σ , 2 ligações π ; (b) 3 ligações σ , 4 ligações π ; (c) 3 ligações σ , 1 ligação π ; (d) 4 ligações σ , 1 ligação π .

9.98

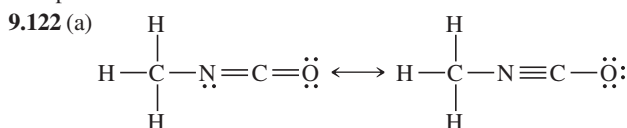


(a) A molécula não é plana. (b) O aleno não tem momento de dipolo. (c) A ligação no aleno não poderia ser descrita como deslocalizada. As nuvens de elétrons π das duas ligações adjacentes C=C são mutuamente perpendiculares, de modo que não há sobreposição nem deslocalização de elétrons π . **9.101** (a) Todos os átomos de O têm hibridização sp^2 . (b) As duas ligações σ são formadas pela sobreposição de orbitais híbridos sp^2 , a ligação π é formada pela sobreposição de orbitais atômicos p , um par não ligante está em um orbital atômico p e os outros cinco pares não ligantes estão em orbitais híbridos sp^2 . (c) Orbitais atômicos p não hibridizados. (d) Quatro, dois da ligação π e dois do par não ligante no orbital atômico p . **9.104** Os análogos do silício teriam a mesma hibridização dos compostos C. O silício, que está no período abaixo do C, tem raio atômico ligante e orbitais atômicos maiores do que o C. A aproximação dos átomos de Si necessária para formar ligações π fortes e estáveis no Si_2H_4 e Si_2H_2 não é possível, e esses análogos de Si não são formados facilmente. **9.108** $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^*\pi_{2p}^4\sigma_{2p}^1\pi_{2p}^*$ (a) Paramagnético. (b) A ordem de ligação do N_2 no estado fundamental é 3; no primeiro

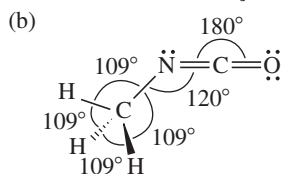
estado excitado, tem ordem de ligação 2. Devido à redução na ordem de ligação, N_2 no primeiro estado excitado tem uma ligação N-N mais fraca.



(c) $\Delta H = -551$ kJ, exotérmica; (d) A geometria de domínio eletrônico é bipiramidal trigonal. O átomo de O pode ser equatorial ou axial. (e) Como F é mais eletronegativo que O, os domínios ligantes S-F são menores do que o domínio S=O. A estrutura que minimiza as repulsões S=O tem o O na posição equatorial e é mais provável. **9.118** ΔH a partir das entalpias de ligação é de 5.364 kJ; ΔH de valores ΔH_f° é 5.535 kJ. A diferença entre os dois resultados, 171 kJ/mol de C_6H_6 , deve-se à estabilização de ressonância no benzeno. Visto que os elétrons π são deslocalizados, a molécula tem uma energia total mais baixa do que a prevista, ao usar entalpias de ligação para ligações localizadas C-C e C=C. Assim, a quantidade de energia realmente necessária para decompor 1 mol de $C_6H_6(g)$, representada pelo cálculo da lei de Hess, é maior do que a soma das entalpias localizadas.



(A estrutura do lado direito não minimiza as cargas formais e oferecerá uma contribuição menor para a verdadeira estrutura.)



Ambas as estruturas de ressonância determinam os mesmos ângulos de ligação.

(c) As duas estruturas de Lewis extremas preveem diferentes comprimentos de ligação. Essas estimativas assumem que a estrutura que minimiza a carga formal oferece uma contribuição maior para a verdadeira estrutura. C-O, 1,28 Å; C=N, 1,33 Å; C-N, 1,43 Å; C-H, 1,07 Å; (d) A molécula terá um momento de dipolo. Os dipolos da ligação C=N e C=O são opostos entre si, mas não são iguais. E, há pares de elétrons não ligantes que não são diretamente opostos entre si e não se cancelam.

CAPÍTULO 10

10.1 Seria muito mais fácil beber com um canudo em Marte. Quando um canudo é colocado em um copo com líquido, a atmosfera exerce a mesma pressão dentro e fora do canudo. Quando bebemos por um canudo, retiramos ar e, assim, reduzimos a pressão sobre o líquido em seu interior. Se uma pressão de apenas 0,007 atm for exercida sobre o líquido no copo, uma redução muito pequena da pressão no interior do canudo fará com que o líquido suba. **10.3** Em uma mesma temperatura e volume, e a uma pressão mais baixa, o recipiente teria a metade do número de partículas do que em uma pressão mais elevada. **10.5** Para uma quantidade fixa de gás ideal a volume constante,

se a pressão for duplicada, a temperatura também vai dobrar.

10.7 (a) $P_{\text{vermelho}} < P_{\text{amarelo}} < P_{\text{azul}}$; (b) $P_{\text{vermelho}} = 0,28$ atm; $P_{\text{amarelo}} = 0,42$ atm; $P_{\text{azul}} = 0,70$ atm. **10.9** (a) A curva B é o hélio. (b) A curva B corresponde à temperatura mais elevada. (c) A velocidade média quadrática é maior. **10.11** O anel de $NH_4Cl(s)$ se formará no local A. **10.13** (a) Um gás é muito menos denso do que um líquido. (b) Um gás é muito mais compressível do que um líquido. (c) Todas as misturas de gases são homogêneas. Moléculas similares de líquidos formam misturas homogêneas, enquanto moléculas muito diferentes formam misturas heterogêneas. (d) Tanto os gases quanto os líquidos ajustam-se ao formato do recipiente. Um gás também adota o volume de seu recipiente, enquanto um líquido mantém o seu próprio volume. **10.15** (a) $1,8 \times 10^3$ kPa; (b) 18 atm; (c) $2,6 \times 10^2$ lb/pol². **10.17** (a) 10,3 m; (b) 2,1 atm. **10.19** (a) 0,349 atm; (b) 265 mm Hg; (c) $3,53 \times 10^4$ Pa; (d) 0,353 bar; (e) 5,13 psi. **10.21** (a) $P = 773,4$ torr; (b) $P = 1,018$ atm; (c) a pressão em Chicago é maior do que a pressão atmosférica padrão; por isso, faz sentido classificar esse sistema meteorológico como um “sistema de alta pressão”. **10.23** (i) 0,31 atm; (ii) 1,88 atm; (iii) 0,136 atm. **10.25** A ação do item (c) dobraria a pressão. **10.27** (a) Lei de Boyle, $P_1V_1 = P_2V_2$, se V é constante, $P_1/P_2 = 1$; Lei de Charles, $V/T = \text{constante}$ ou $V_1/T_1 = V_2/T_2$, se V é constante, $T_1/T_2 = 1$; em seguida, $P_1/T_1 = P_2/T_2$ ou $P/T = \text{constante}$. Segundo a lei de Amonton, a pressão e a temperatura em Kelvin são diretamente proporcionais se o volume é mantido constante. (b) 34,7 psi. **10.29** (a) CPTP significa condições de pressão e temperatura padrão, 0 °C (ou 273 K), e pressão, 1 atm. (b) 22,4 L; (c) 24,5 L; (d) 0,08315 L-bar/mol-K. **10.31** O frasco A contém o gás com massa molar de 30 g/mol e o frasco B contém o gás com massa molar de 60 g/mol.

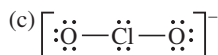
10.33

P	V	n	T
200 atm	1,00 L	0,500 mol	48,7 K
0,300 atm	0,250 L	$3,05 \times 10^{-3}$ mol	27 °C
650 torr	11,2 L	0,333 mol	350 K
10,3 atm	585 mL	0,250 mol	295 K

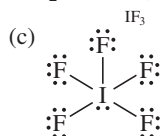
10.35 $8,2 \times 10^2$ kg He. **10.37** (a) $5,15 \times 10^{22}$ moléculas; (b) 6,5 kg de ar. **10.39** (a) 91 atm; (b) $2,3 \times 10^2$ L. **10.41** $P = 4,9$ atm. **10.43** (a) 29,8 g Cl_2 ; (b) 9,42 L; (c) 501 K; (d) 2,28 atm. **10.45** (a) $n = 2 \times 10^{-4}$ mol O_2 ; (b) A barata precisa de 8×10^{-3} mol O_2 em 48 h, aproximadamente 100% do O_2 na jarra. **10.47** Para amostras de gases sob as mesmas condições, a massa molar determina a densidade. Dos três gases listados, (c) Cl_2 tem a maior massa molar. **10.49** (c) Como os átomos de hélio têm massa menor do que a média das moléculas do ar, o gás hélio é menos denso do que o ar. Portanto, o balão pesa menos do que o ar deslocado por seu volume. **10.51** (a) $d = 1,77$ g/L; (b) massa molar = 80,1 g/mol. **10.53** Massa molar = 89,4 g/mol. **10.55** $4,1 \times 10^{-9}$ g Mg. **10.57** (a) 21,4 L de CO_2 ; (b) 40,7 L de O_2 . **10.59** 0,402 g Zn. **10.61** (a) Quando a torneira é aberta, o volume ocupado por $N_2(g)$ aumenta de 2,0 L a 5,0 L. $P_{N_2} = 0,40$ atm. (b) Quando os gases se misturam, o volume de $O_2(g)$ aumenta de 3,0 L a 5,0 L. $P_{O_2} = 1,2$ atm; (c) $P_{\text{total}} = 1,6$ atm. **10.63** (a) $P_{He} = 1,87$ atm, $P_{Ne} = 0,807$ atm, $P_{Ar} = 0,269$ atm; (b) $P_{\text{total}} = 2,95$ atm. **10.65** $X_{CO_2} = 0,00039$. **10.67** $P_{CO_2} = 0,305$ atm, $P_{\text{total}} = 1,232$ atm. **10.69** $P_{CO_2} = 0,9$ atm. **10.71** 2,5 mol % O_2 . **10.73** $P_{\text{total}} = 2,47$ atm. **10.75** (a) Aumenta; (b) aumenta; (c) diminui. **10.77** Os dois pressupostos comuns são: (i) o volume

das moléculas de gás é relativamente desprezível em relação ao volume do recipiente; e (ii) as forças atrativas e repulsivas entre moléculas são desprezíveis. **10.79** A velocidade média quadrática do WF_6 é cerca de 8 vezes menor que a do He. **10.81** (a) A energia cinética média das moléculas aumenta. (b) A velocidade média quadrática das moléculas aumenta. (c) A força de um impacto médio com as paredes do recipiente aumenta. (d) O total de colisões das moléculas com as paredes por segundo aumenta. **10.83** (a) Por ordem de velocidade crescente e massa molar decrescente: $\text{HBr} < \text{NF}_3 < \text{SO}_2 < \text{CO} < \text{Ne}$; (b) $u_{\text{NF}_3} = 324 \text{ m/s}$; (c) A velocidade mais provável de uma molécula de ozônio na estratosfera é 306 m/s . **10.85** Efusão é o escape de moléculas de gás por um orifício pequeno. Difusão é a distribuição de um gás por todo o espaço ou por outra substância. **10.87** A ordem crescente de taxa de efusão é $^2\text{H}^{37}\text{Cl} < ^1\text{H}^{37}\text{Cl} < ^2\text{H}^{35}\text{Cl} < ^1\text{H}^{35}\text{Cl}$. **10.89** As_4S_6 . **10.91** (a) O comportamento não ideal de um gás é observado em pressões muito altas e temperaturas muito baixas. (b) Os volumes reais das moléculas gasosas e as forças intermoleculares atrativas entre as moléculas fazem com que os gases se desviem do comportamento ideal. **10.93** Ar ($a = 1,34$, $b = 0,0322$) vai se comportar mais como um gás ideal do que CO_2 ($a = 3,59$, $b = 0,427$) em altas pressões. **10.95** (a) $P = 4,89 \text{ atm}$; (b) $P = 4,69 \text{ atm}$; (c) Qualitativamente, as atrações moleculares são mais importantes à medida que a quantidade de espaço livre diminui e o número de colisões moleculares aumenta. O volume molecular toma uma parte maior do volume total à medida que o volume do recipiente diminui. **10.97** Com base no valor de b do Xe, o raio não ligante é $2,72 \text{ \AA}$. A partir da Figura 7.7, o raio atômico ligante de Xe é $1,40 \text{ \AA}$. Esperamos que o raio ligante de um átomo seja menor do que o seu raio não ligante, mas o valor que calculamos é quase duas vezes maior. **10.99** $V = 3,1 \text{ mm}^3$. **10.101** $P = 0,43 \text{ mm Hg}$. **10.103** (a) $13,4 \text{ mol C}_3\text{H}_8(\text{g})$; (b) $1,47 \times 10^3 \text{ mol C}_3\text{H}_8(\text{l})$; (c) A razão de mols de líquido para mols de gás é 110. Muito mais moléculas e mols de líquido cabem em um recipiente de volume fixo, porque há menos espaço entre as moléculas na fase líquida. **10.105** (a) A massa molar do gás desconhecido é $100,4 \text{ g/mol}$. (b) Supomos que os gases se comportam idealmente e que P , V e T são constantes. **10.107** (A) $0,00378 \text{ mol O}_2$; (b) $0,0345 \text{ g C}_8\text{H}_8$. **10.109** $42,2 \text{ g O}_2$. **10.111** (a) A massa molar do gás desconhecido é $50,46 \text{ g/mol}$; (b) A razão d/P varia com a pressão devido aos volumes finitos de moléculas de gás e às forças intermoleculares atrativas. **10.113** $T_2 = 687 \text{ }^\circ\text{C}$. **10.115** (a) Mais significativo; (b) menos significativo. **10.117** (a) Nas CPTP, os átomos de argônio ocupam $0,0359\%$ do volume total. (b) A uma pressão de 200 atm e $0 \text{ }^\circ\text{C}$, os átomos de argônio ocupam $7,19\%$ do volume total. **10.119** (a) A fórmula molecular do ciclopropano é C_3H_6 . (b) Apesar de as massas molares de Ar e C_3H_6 serem semelhantes, esperamos que as atrações intermoleculares sejam mais significativas para as moléculas mais complexas de C_3H_6 e que este se desvie mais do comportamento ideal nas condições listadas. Se a pressão for elevada o suficiente para a correção do volume na equação de van der Waals para dominar o comportamento, as moléculas maiores de C_3H_6 definitivamente vão se desviar mais do comportamento ideal do que os átomos de Ar. (c) O ciclopropano sofreria efusão por um orifício minúsculo mais lentamente do que o metano porque tem maior massa molar. **10.121** (a) $44,58\% \text{ C}$, $6,596\% \text{ H}$, $16,44\% \text{ Cl}$, $32,38\% \text{ N}$; (b) $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_5\text{Cl}$; (c) a massa molar do composto é necessária para determinar a fórmula molecular quando se conhece a fórmula empírica. **10.123** (a) $\text{NH}_3(\text{g})$ permanece após a reação. (b) $P = 0,957 \text{ atm}$; (c) $7,33 \text{ g}$ de NH_4Cl . **10.125** (a) $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{—}\ddot{\text{Cl}}\text{—}\ddot{\text{O}}\text{:}$; (b) ClO_2 é muito reativo

por ser uma molécula com número ímpar de elétrons. Adicionar um elétron resulta em um número par de elétrons e também completa o octeto do Cl. ClO_2 tem forte tendência a ganhar um elétron e ser reduzido.



(d) O ângulo de ligação é aproximadamente 170° . (e) $11,2 \text{ g}$ de ClO_2 . **10.127** (a) $P_{\text{IF}_3} = 0,515 \text{ atm}$; (b) $X_{\text{IF}_5} = 0,544$;



(d) A massa total no frasco é $20,00 \text{ g}$; a massa é conservada.

CAPÍTULO 11

11.1 (a) O diagrama descreve um líquido. (b) No diagrama, as partículas estão próximas umas das outras, muitas se tocam, mas não há nenhum arranjo ou ordem regular. Isso descarta uma amostra gasosa, em que as partículas estão afastadas entre si, e um sólido cristalino, que tem uma estrutura de repetição regular nas três direções. **11.4** (a) No seu estado final, o metano é um gás a $185 \text{ }^\circ\text{C}$. **11.6** Quanto mais intensas forem as forças intermoleculares, mais elevado será o ponto de ebulição de um líquido. Propanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, tem ligação de hidrogênio e o ponto de ebulição mais alto. **11.9** (a) Sólido < líquido < gás; (b) gás < líquido < sólido; (c) A matéria no estado gasoso é mais facilmente comprimida porque as partículas estão distantes umas das outras e há muito espaço vazio. **11.11** (a) Ela aumenta. A energia cinética representa a energia de movimento. À medida que a fusão ocorre, o movimento dos átomos em relação uns aos outros aumenta. (b) Ela aumenta um pouco. A densidade do chumbo líquido é menor do que a do chumbo sólido. A densidade menor implica maior volume da amostra e distância média entre os átomos em três dimensões. **11.13** (a) Os volumes molares do Cl_2 e do NH_3 são praticamente iguais porque ambos são gases. (b) Ao serem resfriados a 160 K , ambos os compostos são condensados da fase gasosa para o estado sólido, por isso esperamos significativa redução no volume molar. (c) Os volumes molares são $0,0351 \text{ L/mol}$ de Cl_2 e $0,0203 \text{ L/mol}$ de NH_3 . (d) Volumes molares em estado sólido não são tão semelhantes a aqueles no estado gasoso, porque a maioria dos espaços vazios não existem mais e as características moleculares determinam as propriedades. $\text{Cl}_2(\text{s})$ é mais pesado, tem distância de ligação mais longa e forças intermoleculares mais fracas, de modo que o seu volume molar é significativamente maior do que o do $\text{NH}_3(\text{s})$. (e) Há pouco espaço vazio entre as moléculas no estado líquido, por isso esperamos que os volumes molares estejam mais próximos daqueles no estado sólido do que daqueles no estado gasoso. **11.15** (a) Forças de dispersão de London; (b) forças dipolo-dipolo; (c) ligação de hidrogênio. **11.17** (a) SO_2 , forças dipolo-dipolo e de dispersão de London; (b) CH_3COOH , dispersão de London, dipolo-dipolo e ligação de hidrogênio; (c) H_2S , forças dipolo-dipolo e de dispersão de London (mas não ligação de hidrogênio). **11.19** (a) A polarizabilidade representa a facilidade com que a distribuição de carga em uma molécula pode ser distorcida para produzir um dipolo temporário. (b) Sb é mais polarizável porque seus elétrons de valência estão mais distantes do núcleo e mais fracamente atraídos. (c) Por ordem de polarizabilidade crescente: $\text{CH}_4 < \text{SiH}_4 < \text{SiCl}_4 < \text{GeCl}_4$

$< \text{GeBr}_4$. (d) As grandezas das forças de dispersão de London e, portanto, os pontos de ebulição das moléculas aumentam à medida que aumenta a polarizabilidade. A ordem dos pontos de ebulição crescentes é a ordem de polarizabilidade crescente dada em (c). **11.21** (a) H_2S ; (b) CO_2 ; (c), GeH_4 . **11.23** Tanto as moléculas cilíndricas de butano quanto as moléculas esféricas de 2-metilpropano sofrem forças de dispersão. A maior superfície de contato entre as moléculas de butano facilita forças mais intensas e produz um ponto de ebulição mais elevado. **11.25** (a) Uma molécula deve conter átomos de H ligados aos átomos de N, O ou F para participar de ligações de hidrogênio com moléculas semelhantes. (b) CH_3NH_2 e CH_3OH . **11.27** (a) Substituir o hidrogênio de uma hidroxila por um grupo CH_3 elimina a ligação de hidrogênio nessa parte da molécula. Isso reduz a intensidade das forças intermoleculares e leva a um ponto de ebulição mais baixo. (b) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ é uma molécula maior, mais polarizável com forças de dispersão de London mais intensas e, portanto, um ponto de ebulição mais elevado.

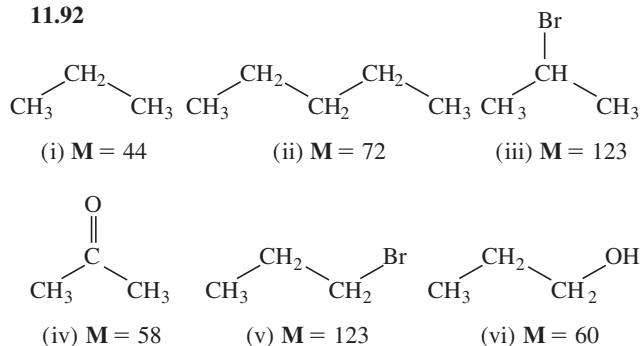
11.29

Propriedade física	H_2O	H_2S
Ponto de ebulição normal, $^{\circ}\text{C}$	100,00	-60,7
Ponto de fusão normal, $^{\circ}\text{C}$	0,00	-85,5

(a) Com base em seus pontos de fusão e de ebulição normais bem mais elevados, o H_2O tem forças intermoleculares muito mais intensas. (b) H_2O tem ligação de hidrogênio, enquanto H_2S tem forças dipolo-dipolo. Ambas as moléculas têm forças de dispersão de London. **11.31** SO_4^{2-} tem uma carga negativa maior que o BF_4^- , de modo que as atrações eletrostáticas íon-íon são maiores em sais de sulfato e é menos provável que eles formem líquidos. **11.33** (a) À medida que a temperatura aumenta, a tensão superficial diminui; elas são inversamente relacionadas. (b) À medida que a temperatura aumenta, a viscosidade diminui; elas são inversamente relacionadas. (c) As forças de atração que fazem com que as moléculas da superfície sejam difíceis de separar (alta tensão superficial) também levam as moléculas em outras posições na amostra a resistir ao movimento relativo entre si (alta viscosidade). **11.35** (a) CHBr_3 tem massa molar mais elevada, é mais polarizável e possui forças de dispersão mais intensas, de modo que a tensão superficial é maior. (b) À medida que a temperatura aumenta, a viscosidade do óleo diminui porque a energia cinética média das moléculas aumenta. (c) As forças adesivas entre a água polar e a cera automotiva apolar são fracas, por isso a grande tensão superficial da água atrai o líquido para a forma com a menor área de superfície, no caso, uma esfera. (d) As forças adesivas entre o óleo apolar e a cera automotiva apolar são semelhantes às forças de coesão no óleo, de modo que as gotas de óleo se espalham sobre o capô do carro encerado. **11.37** (a) As três moléculas possuem estruturas semelhantes e experimentam os mesmos tipos de força intermolecular. À medida que a massa molar aumenta, a intensidade da força de dispersão também aumenta, assim como os pontos de ebulição, a tensão superficial e a viscosidade. (b) O etilenoglicol tem um grupo $-\text{OH}$ em ambas as extremidades da molécula. Isso aumenta muito as possibilidades de ligação de hidrogênio; as forças intermoleculares atrativas gerais são maiores e a viscosidade do etilenoglicol é bem maior. (c) A água tem a tensão superficial mais alta, porém a menor viscosidade, porque é a menor molécula na série. Não há cadeia de hidrocarbonetos para inibir a sua forte atração por moléculas no interior da gota, resultando em elevada tensão superficial. A falta de uma cadeia alquílica significa também que as moléculas

podem se mover facilmente ao redor umas das outras, o que resulta em baixa viscosidade. **11.39** (a) Fusão, endotérmica; (b) evaporação, endotérmica; (c) deposição, exotérmica; (d) condensação, exotérmica. **11.41** A fusão não requer separação de moléculas, de modo que a necessidade de energia é menor do que para a vaporização, em que as moléculas têm de ser separadas. **11.43** $2,3 \times 10^3$ g de H_2O . **11.45** (a) 39,3 kJ; (b) 60 kJ. **11.47** (a) A pressão crítica é aquela necessária para provocar liquefação à temperatura crítica. (b) À medida que a força de atração entre as moléculas aumenta, a temperatura crítica do composto aumenta. (c) Todos os gases na Tabela 11.6 podem ser liquefeitos à temperatura de nitrogênio líquido, sob pressão suficiente. **11.49** As propriedades (c) forças de atração intermoleculares, (d) temperatura e (e) densidade do líquido afetam a pressão de vapor de um líquido. **11.51** (a) $\text{CBr}_4 < \text{CHBr}_3 < \text{CH}_2\text{Br}_2 < \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CH}_3\text{Cl} < \text{CH}_4$. (b) $\text{CH}_4 < \text{CH}_3\text{Cl} < \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CH}_2\text{Br}_2 < \text{CHBr}_3 < \text{CBr}_4$. (c) Por analogia às forças atrativas em HCl , a tendência será dominada por forças de dispersão, embora quatro das moléculas sejam polares. A ordem crescente do ponto de ebulição é a ordem crescente da massa molar e da intensidade de forças de dispersão crescentes. **11.53** (a) A temperatura da água nas duas panelas é igual. (b) A pressão de vapor não depende nem do volume nem da área da superfície do líquido. A uma mesma temperatura, as pressões de vapor da água nos dois recipientes são iguais. **11.55** (a) Cerca de 48°C ; (b) cerca de 340 torr; (c) cerca de 17°C ; (d) cerca de 1.000 torr. **11.57** (a) O ponto crítico é a temperatura e a pressão para além das quais as fases gasosa e líquida são indistinguíveis. (b) A linha que separa as fases gasosa e líquida termina no ponto crítico porque, em condições além da temperatura e da pressão crítica, não existe distinção entre gás e líquido. Em termos experimentais, um gás não pode ser liquefeito a temperaturas mais elevadas do que a temperatura crítica, independentemente da pressão. **11.59** (a) $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ vai se condensar em $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ a cerca de 4 torr; em uma pressão mais elevada, talvez 5 atm ou em torno disso, $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ vai se fundir para formar $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. (b) A 100°C e 0,50 atm, a água está na fase de vapor. Ao se resfriar, o vapor de água se condensa para a forma líquida a aproximadamente 82°C , a temperatura na qual a pressão de vapor da água em estado líquido é de 0,50 atm. Mais refrigeração resulta em congelamento a aproximadamente 0°C . O ponto de congelamento da água aumenta com a diminuição da pressão, de modo que, a 0,50 atm, a temperatura de congelamento é ligeiramente superior a 0°C . **11.61** (a) 24 K; (b) O neônio sublima em pressões inferiores à pressão do ponto triplo, 0,43 atm. (c) Não. **11.63** (a) É possível que o metano na superfície de Titã exista em ambas as formas, sólida e líquida. (b) À medida que a pressão diminui diante do afastamento da superfície de Titã, $\text{CH}_4(\text{l})$ (a -178°C) vai vaporizar em $\text{CH}_4(\text{g})$, e $\text{CH}_4(\text{s})$ (em temperaturas inferiores a -180°C) vai sublimar a $\text{CH}_4(\text{g})$. **11.65** Em uma fase líquida cristalina nemática, as moléculas estão alinhadas ao longo de seus eixos, mas não suas extremidades. Moléculas são livres para transladar em todas as dimensões, mas não podem tomar ou rotacionar para fora do plano molecular, senão a ordem da fase nemática se perde e a amostra se torna um líquido comum. Em um líquido comum, as moléculas estão orientadas aleatoriamente e são livres para se moverem em qualquer direção. **11.67** A presença de grupos polares ou de pares de elétrons não ligantes leva a interações dipolo-dipolo relativamente fortes entre as moléculas. Essas interações são parte significativa das forças orientadoras necessárias à formação de cristais líquidos. **11.69** Visto que a ordem é mantida em pelo menos uma dimensão, as moléculas em uma fase cristalina líquida não são totalmente livres para alterar

a orientação. Isso torna essa fase mais resistente ao fluxo, mais viscosa, do que o líquido isotrópico. **11.71** A fusão fornece energia cinética suficiente para perturbar o alinhamento molecular em uma dimensão no sólido, produzindo uma fase esmética com ordenação em duas dimensões. O aquecimento adicional da fase esmética fornece energia cinética suficiente para perturbar o alinhamento em outra dimensão, produzindo uma fase nemática com ordenamento unidimensional. **11.73** (a) Diminui; (b) aumenta; (c) aumenta; (d) aumenta; (e) aumenta; (f) aumenta; (g) aumenta. **11.76** (a) O isômero *cis* tem forças dipolo–dipolo mais fortes; o isômero *trans* é apolar. (b) O isômero *cis* ferve a 60,3 °C, e o isômero *trans* ferve a 47,5 °C. **11.78** Quando um halogênio é substituído por H no benzeno, isso aumenta a massa molar, a polarizabilidade e a intensidade das forças de dispersão; a ordem crescente da massa molar representa a ordem crescente dos pontos de ebulição para os primeiros três compostos. C₆H₅OH experimenta ligações de hidrogênio, a força mais forte entre moléculas neutras, por isso tem o maior ponto de ebulição. **11.81** Um gráfico do número de átomos de carbono *versus* o ponto de ebulição indica que o ponto de ebulição do C₈H₁₈ é aproximadamente 130 °C. Quanto mais átomos de carbono no hidrocarboneto, mais longa a cadeia, mais polarizável a nuvem eletrônica, mais elevado o ponto de ebulição. **11.83** (a) A evaporação é um processo endotérmico. O calor necessário para vaporizar o suor é retirado do seu corpo, ajudando a resfriá-lo. (b) A bomba de vácuo reduz a pressão atmosférica acima da água até que ela se iguale à pressão de vapor da água e a água ferva. A ebulição é um processo endotérmico, e a temperatura cai se o sistema não é capaz de absorver calor do ambiente com a devida rapidez. À medida que a temperatura da água cai, a água congela. **11.88** Nas baixas temperaturas do polo antártico, moléculas na fase de líquido cristalino têm menos energia cinética devido à temperatura, e a tensão aplicada pode não ser suficiente para superar as forças orientadoras entre as extremidades das moléculas. Se uma parte ou a totalidade das moléculas não rotacionar quando a tensão for aplicada, o mostrador não vai funcionar corretamente.

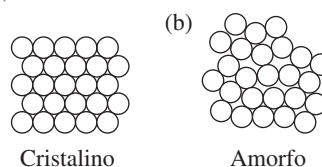
11.92

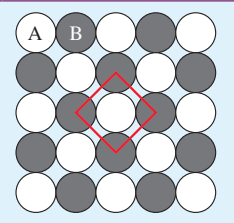
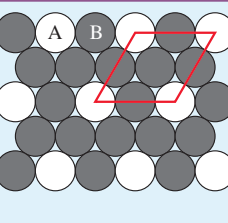
(a) Massa molar: os compostos (i) e (ii) têm estruturas cilíndricas semelhantes. A cadeia mais longa em (ii) conduz a uma massa molar maior, a forças de dispersão de London mais intensas e a um calor de vaporização mais elevado. (b) Forma molecular: os compostos (iii) e (v) têm fórmula química e massa molar igual, mas formas moleculares diferentes. A forma mais cilíndrica de (v) leva a um maior contato entre as moléculas, a forças de dispersão mais intensas e a um calor de vaporização mais alto. (c) Polaridade molecular: o composto (iv) possui massa molar menor do que (ii), mas calor de vaporização maior, provavelmente devido à presença de forças dipolo–dipolo. (d) Interações de ligação de hidrogênio: as moléculas (v) e (vi) possuem estruturas semelhantes. Embora (v) apresente massa molar

e forças de dispersão maiores, a ligação de hidrogênio resulta em (vi) calor de vaporização mais elevado. **11.96** $P(\text{vapor de benzeno}) = 98,7 \text{ torr}$

CAPÍTULO 12

12.1 O composto laranja é mais provável de ser um semicondutor e o branco, um isolante. O primeiro absorve a luz no espectro visível (a cor laranja é refletida, de modo que a azul seja absorvida), enquanto que o outro não. Isso indica que o composto laranja tem uma transição de elétrons de energia mais baixa do que o branco. Os semicondutores têm transições eletrônicas com energia inferior às transições nos isolantes. **12.3** (a) A estrutura é um empacotamento hexagonal. (b) O número de coordenação, NC, é doze. (c) $\text{NC}(1) = 9$, $\text{NC}(2) = 6$. **12.5** O fragmento (b) é o mais suscetível a gerar condutividade elétrica. O arranjo (b) tem um sistema π deslocalizado, em que os elétrons são livres para se mover. Elétrons móveis são necessários para a condutividade elétrica. **12.7** Espera-se que o polímero linear (a) com regiões ordenadas seja mais cristalino e tenha ponto de fusão mais alto do que o polímero ramificado (b). **12.9** Afirmação (b). **12.11** (a) Ligação de hidrogênio, forças dipolo–dipolo, forças de dispersão de London; (b) ligações químicas covalentes; (c) ligações iônicas; (d) ligações metálicas. **12.13** (a) Iônico; (b) metálico; (c) rede covalente (também pode ser caracterizada como iônico com algum caráter covalente das ligações); (d) molecular; (e) molecular; (f) molecular. **12.15** Devido ao seu ponto de fusão relativamente alto e de suas propriedades como uma solução condutora, o sólido deve ser iônico.

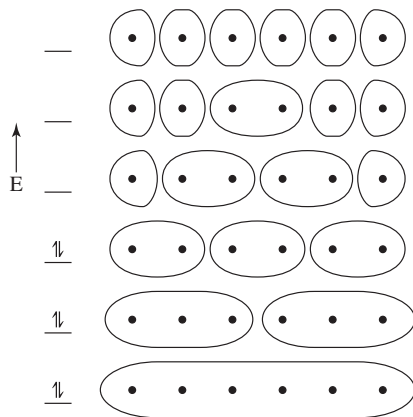
12.17 (a)**12.19****Estrutura bidimensional**

(a) célula unitária		
(b) γ, a, b	$\lambda = 90^\circ, a = b$	$\lambda = 120^\circ, a = b$
(c) tipo de rede cristalina	quadrada	hexagonal

12.21 (a) Tetragonal. **12.23** (e) Triclínica e romboédrica. **12.25** (b) 2. **12.27** (a) Célula unitária hexagonal primitiva; (b) NiAs. **12.29** Potássio. A estrutura cúbica de corpo centrado tem mais espaço vazio do que uma estrutura cúbica de face centrada. Quanto mais espaço vazio, menos denso será o sólido. Espera-se que o elemento com menor densidade — o potássio — adote a estrutura cúbica de corpo centrado. **12.31** (a) As estruturas de tipo A e C têm empacotamento igualmente denso, porém mais denso do que o tipo B. (b) A estrutura do tipo B tem empacotamento menos denso. **12.33** (a) O raio de um átomo de Ir é 1,355 Å. (b) A densidade do Ir é 22,67 g/cm³. **12.35** (a) 4 átomos de Al por célula unitária; (b) número de coordenação = 12; (c) $a =$

4,04 Å ou $4,04 \times 10^{-8}$ cm; (d) densidade = $2,71 \text{ g/cm}^3$. **12.37** Uma *liga* contém átomos de mais de um elemento e apresenta as propriedades de um metal. Em uma *liga de substituição*, os componentes são dispersos aleatoriamente. Em uma *liga heterogênea*, os componentes não estão dispersos uniformemente e podem ser distinguidos em um nível macroscópico. Em um *composto intermetálico*, os componentes interagiram para formar uma substância composta, como em Cu_3As . **12.39** A afirmação (b) é falsa. **12.41** (a) Verdadeira; (b) falsa; (c) falsa. **12.43** (a) Níquel ou paládio, liga de substituição; (b) cobre, liga de substituição; (c) prata, liga de substituição. **12.45** (a) Verdadeira; (b) falsa; (c) falsa; (d) falsa.

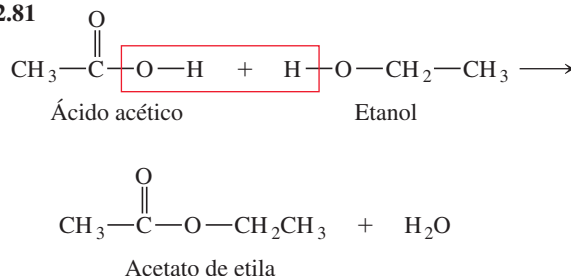
12.47



(a) Seis OAs exigem seis OMs; (b) nenhum nó no menor orbital de energia; (c) cinco nós no orbital de maior energia; (d) dois nós no HOMO; (e) três nós no LUMO; (f) a diferença de energia HOMO-LUMO, banda proibida (E_g), para o diagrama de seis átomos é menor do que a do diagrama de quatro átomos. De modo geral, quanto mais átomos na cadeia, menor é a diferença de energia HOMO-LUMO. **12.49** (a) Ag é mais dúctil. Mo tem ligação metálica mais forte e uma rede cristalina mais rígida, além de ser menos suscetível a distorções. (b) Zn é mais dúctil. Si é um sólido de rede covalente com uma rede cristalina mais rígida do que o Zn metálico. **12.51** Movendo-se do Y para o Mo, o número de elétrons de valência, a ocupação da banda ligante e a força da ligação metálica aumentam. Uma ligação metálica mais forte requer mais energia para quebrar as ligações e mobilizar os átomos, resultando em pontos de fusão mais altos. **12.53** (a) SrTiO_3 ; (b) seis; (c) cada átomo de Sr é coordenado para um total de doze átomos de O nas oito células unitárias que contêm o átomo de Sr. **12.55** (a) $a = 4,70 \text{ Å}$; (b) $2,69 \text{ g/cm}^3$. **12.57** (a) $7,711 \text{ g/cm}^3$. (b) Espera-se que o Se^{2-} tenha raio iônico maior do que S^{2-} , portanto, HgSe vai ocupar um volume maior e a aresta da célula unitária será mais longa. (c) A densidade do HgSe é $8,241 \text{ g/cm}^3$. A maior massa do Se é responsável pela maior densidade do HgSe . **12.59** (a) Cs^+ e I^- têm os raios mais semelhantes e vão adotar a estrutura do tipo CsCl . Os raios de Na^+ e I^- são um pouco diferentes; NaI vai adotar a estrutura do tipo NaCl . Os raios de Cu^+ e I^- são muito diferentes; CuI tem estrutura do tipo ZnS . (b) CsI , 8; NaI , 6; CuI , 4. **12.61** (a) 6; (b) 3; (c) 6. **12.63** (a) Falsa; (b) verdadeira. **12.65** (a) Sólidos iônicos são muito mais suscetíveis a se dissolverem em água. (b) Sólidos de rede covalente podem se tornar condutores elétricos por substituição química. **12.67** (a) CdS ; (b) GaN ; (c) GaAs . **12.69** Ge ou Si (Ge está mais próximo do Ga nos raios atômicos ligantes). **12.71** (a) O fóton de $1,1 \text{ eV}$ corresponde a um comprimento de onda de $1,1 \times 10^{-6} \text{ m}$. (b) De acordo com a figura, Si pode

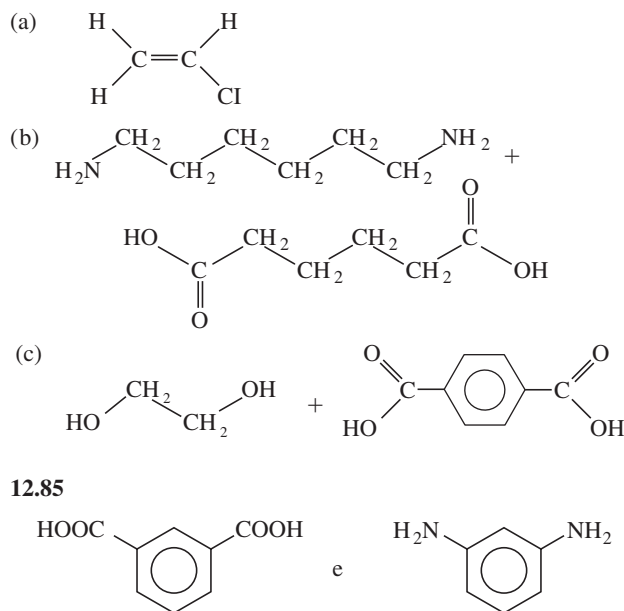
absorver todos os comprimentos de onda na porção visível do espectro solar. (c) Si absorve comprimentos de onda inferiores a 1.100 nm . Isso corresponde a cerca de 80% a 90% da área total sob a curva. **12.73** A luz emitida tem comprimento de onda de 560 nm ; sua cor é amarelo esverdeado. **12.75** A banda proibida é de aproximadamente $1,85 \text{ eV}$, o que corresponde a um comprimento de onda de 672 nm . **12.77** (a) Um monômero é uma molécula pequena com baixa massa molecular, que pode ser unida para formar um polímero. São as unidades de repetição de um polímero. (b) Eteno (também conhecido como etileno). **12.79** Os valores razoáveis para o peso molecular de um polímero são 10.000 uma, 100.000 uma e $1.000.000$ uma.

12.81



Se um ácido dicarboxílico e um diálcool são combinados, pode haver propagação da cadeia do polímero em ambas as extremidades de ambos os monômeros.

12.83



12.87 (a) A flexibilidade das cadeias moleculares gera a flexibilidade do polímero. A flexibilidade é reforçada por características moleculares que inibem a ordem, tais como a ramificação, e reduzida por características que incentivam a ordem, assim como a ligação cruzada ou a densidade eletrônica π deslocalizada. (b) Menos flexível. **12.89** Baixo grau de cristalinidade. **12.91** Se um sólido tem dimensões em nanoescala de $1\text{--}10 \text{ nm}$, pode não haver átomos suficientes contribuindo com orbitais atômicos para produzir bandas de energia contínua de orbitais moleculares. **12.93** (a) Falsa. À medida que o tamanho das partículas diminui, a diferença aumenta. (b) Falsa. À medida que o tamanho das partículas diminui, o comprimento de onda diminui. **12.95** $2,47 \times 10^5$ átomos de Au. **12.97** A afirmação (b) está correta. **12.103** 3 átomos de Ni, 1 átomo de Al; 6 átomos de

Nb, 2 átomos de Sn; 1 átomo de Sm, 5 átomos de Co. Em cada caso, a razão atômica corresponde à fórmula empírica dada no exercício. **12.105** (a) O estanho branco é um metal, enquanto o estanho cinza é um semicondutor. Elétrons deslocalizados na estrutura de empacotamento denso do estanho branco levam a propriedades metálicas, enquanto o estanho cinza tem a estrutura de rede covalente característica de outros semicondutores do Grupo IV. (b) O estanho branco metálico tem a distância de ligação mais longa porque os elétrons de valência são compartilhados com doze átomos vizinhos mais próximos, em vez de estarem localizados em quatro ligações como no estanho cinza. **12.107** (a) Sulfeto de zinco, ZnS; (b) covalente; (c) na fase sólida, cada Si se liga a quatro átomos de C em um arranjo tetraédrico, e cada C se liga a quatro átomos de Si em um arranjo tetraédrico, produzindo uma rede tridimensional estendida. SiC é de alta fusão porque esta requer a quebra de ligações covalentes Si–C, o que consome enorme quantidade de energia térmica. É duro porque a estrutura tridimensional resiste a qualquer deformação que enfraqueceria a rede de ligação Si–C. **12.113** A distância entre planos no silício cristalino é 3,13 Å. **12.119** (a) 109°; (b) 120°; (c) orbitais atômicos *p*. **12.123** (a) $2,50 \times 10^{22}$ átomos de Si (para 1 algarismo significativo, o resultado é 2×10^{22} átomos de Si); (b) $1,29 \times 10^{-3}$ mg P (1,29 µg P). **12.125** 99 átomos de Si.

CAPÍTULO 13

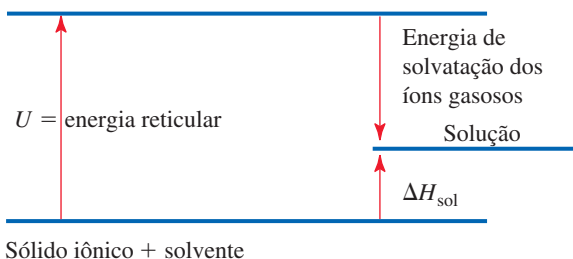
13.1 (a) < (b) < (c); **13.3** (a) Não. (b) O sólido iônico com a menor energia reticular será mais solúvel em água. **13.7** A vitamina B₆ é mais solúvel em água devido ao seu pequeno tamanho e à capacidade de extensas interações por ligações de hidrogênio. A vitamina E é mais solúvel em gordura. A cadeia cilíndrica alongada de hidrocarbonetos leva a intensas forças de dispersão entre a vitamina E e a maioria das gorduras apolares. **13.9** (a) Sim, a concentração em quantidade de matéria varia de acordo com a temperatura. A concentração em quantidade de matéria é definida como quantidade de matéria de soluto por unidade de volume de solução. Uma variação na temperatura altera o volume e a concentração em quantidade de matéria da solução. (b) Não, a molaridade não varia com a temperatura. A molaridade é definida como quantidade de matéria de soluto por quilograma de solvente. A temperatura não afeta nem a massa nem a quantidade de matéria. **13.11** O volume no interior do balão será de 0,5 L, considerando osmose perfeita por meio da membrana semipermeável. **13.13** (a) Falsa; (b) falsa; (c) verdadeira. **13.15** (a) Dispersão; (b) ligação de hidrogênio; (c) íon–dipolo; (d) dipolo–dipolo. **13.17** (a) Muito solúvel. (b) $\Delta H_{\text{mistura}}$ será o maior número negativo. Para $\Delta H_{\text{solução}}$ ser negativa, a grandeza de $\Delta H_{\text{mistura}}$ deve ser maior do que ($\Delta H_{\text{soluto}} + \Delta H_{\text{solvente}}$). **13.19** (a) ΔH_{soluto} ; (b) $\Delta H_{\text{mistura}}$. **13.21** (a) $\Delta H_{\text{solução}}$ é quase igual a zero. Visto que o soluto e o solvente sofrem forças de dispersão de London muito semelhantes, a energia necessária para separá-los individualmente e a energia liberada quando se misturam são aproximadamente iguais. $\Delta H_{\text{soluto}} + \Delta H_{\text{solvente}} \approx -\Delta H_{\text{mistura}}$. (b) A entropia do sistema aumenta quando o heptano e o hexano formam uma solução. No item (a), a entalpia de mistura é quase nula, de modo que o aumento da entropia é a força motriz para a mistura em todas as proporções. **13.23** (a) Supersaturada; (b) Adicionar um cristal semente, que fornece um núcleo de moléculas pré-alinhadas, de modo que a ordenação das partículas dissolvidas (cristalização) seja mais fácil. **13.25** (a) Insaturada; (b) saturada; (c) saturada; (d) não saturada. **13.27** (a) Esperamos que os líquidos água e glicerol sejam miscíveis em todas as pro-

porções. Os grupos –OH do glicerol facilitam a forte ligação de hidrogênio semelhante à da água; semelhantes dissolvem semelhantes. (b) Ligação de hidrogênio, forças dipolo–dipolo, forças de dispersão de London. **13.29** Tolueno, C₆H₅CH₃, é o melhor solvente para solutos apolares. Sem grupos polares ou pares de elétrons não ligantes, forma somente interações de dispersão consigo e outras moléculas. **13.31** (a) As interações de dispersão entre cadeias apolares CH₃(CH₂)₁₆ dominam as propriedades do ácido esteárico, fazendo com que seja mais solúvel em CCl₄ apolar. (b) O dioxano pode atuar como receptor de ligação de hidrogênio, por isso será mais solúvel do que o ciclo-hexano em água. **13.33** (a) CCl₄ é mais solúvel porque as forças de dispersão entre moléculas apolares de CCl₄ são semelhantes às forças de dispersão no hexano. (b) C₆H₆ é um hidrocarboneto apolar e será mais solúvel no hexano similarmente apolar. (c) A cadeia cilíndrica alongada de hidrocarboneto do ácido octanoico forma fortes interações de dispersão e faz com que seja mais solúvel no hexano. **13.35** (a) Um recipiente hermeticamente fechado é necessário para manter uma pressão parcial de CO₂(g) superior a 1 atm acima da bebida. (b) Uma vez que a solubilidade dos gases aumenta conforme a temperatura diminui, mais CO₂(g) permanecerá dissolvido na bebida se ela for mantida sob refrigeração. **13.37** $S_{\text{H}_2\text{O}} = 5,6 \times 10^{-4}$ M, $S_{\text{N}_2} = 9,0 \times 10^{-4}$ M. **13.39** (a) 2,15% Na₂SO₄ em massa; (b) 3,15 ppm Ag. **13.41** (a) $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,0427$; (b) 7,35% CH₃OH em massa; (c) 2,48 m CH₃OH. **13.43** (a) $1,46 \times 10^{-2}$ M Mg(NO₃)₂; (b) 1,12 M LiClO₄ • 3H₂O; (c) 0,350 M HNO₃. **13.45** (a) 4,70 m C₆H₆; (b) 0,235 M NaCl. **13.47** (a) 43,01% H₂SO₄ em massa, (b) $X_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,122$; (c) 7,69 m H₂SO₄; (d) 5,827 M H₂SO₄. **13.49** (a) $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,227$; (b) 7,16 m CH₃OH; (c) 4,58 M CH₃OH. **13.51** (a) 0,150 mols SrBr₂; (b) $1,56 \times 10^{-2}$ mol KCl; (c) $4,44 \times 10^{-2}$ mol C₆H₁₂O₆. **13.53** (a) Pesar 1,3 g KBr, dissolver em água, diluir agitando a 0,75 L. (b) Pesar 2,62 g de KBr, dissolver em 122,38 g H₂O para preparar exatos 125 g de 0,180 m solução. (c) Dissolver 244 g de KBr em água, diluir agitando a 1,85 L. (d) Pesar 10,1 g de KBr, dissolver em pequena quantidade de água e diluir até 0,568 L. **13.55** 71% HNO₃ em massa. **13.57** (a) 3,82 m Zn; (b) 26,8 M Zn. **13.59** (a) 0,046 atm; (b) $1,8 \times 10^{-3}$ M CO₂. **13.61** (a) Falsa; (b) verdadeira; (c) verdadeira; (d) falsa. **13.63** A pressão de vapor de ambas as soluções é 17,5 torr. Por serem tão diluídas, essas duas soluções têm essencialmente pressão de vapor igual. De modo geral, a solução menos concentrada, aquela com menos mols de soluto por quilograma de dissolvente, terá a pressão de vapor mais elevada. **13.65** (a) $P_{\text{H}_2\text{O}} = 186,4$ torr; (b) 78,9 g C₃H₈O₂. **13.67** (a) $X_{\text{EtOH}} = 0,2812$; (b) $P_{\text{sol}} = 238$ torr; (c) X_{EtOH} em vapor = 0,472. **13.69** (a) Visto que NaCl é um eletrólito forte, um mol de NaCl produz duas vezes mais partículas dissolvidas do que um mol do soluto molecular C₆H₁₂O₆. A elevação do ponto de ebulição está diretamente relacionada a quantidade de matéria total de partículas dissolvidas. NaCl a 0,10 m tem mais partículas dissolvidas, de modo que seu ponto de ebulição é mais elevado que 0,10 m C₆H₁₂O₆. (b) Em soluções de eletrólitos fortes como NaCl, o emparelhamento de íons reduz o número efetivo de partículas em solução, reduzindo a variação no ponto de ebulição. O ponto de ebulição real é, portanto, inferior ao calculado para uma solução 0,10 m. **13.71** 0,050 m LiBr < 0,120 m glicose < 0,050 m Zn(NO₃)₂. **13.73** (a) $T_f = -115,0$ °C, $T_e = 78,7$ °C; (b) $T_f = -67,3$ °C, $T_e = 64,2$ °C; (c) $T_f = -0,4$ °C, $T_e = 100,1$ °C; (d) $T_f = -0,6$ °C, $T_e = 100,2$ °C. **13.75** 167 g C₂H₆O₂. **13.77** $\pi = 0,0168$ atm = 12,7 torr. **13.79** A massa molar aproximada de adrenalina é de $1,8 \times 10^2$ g. **13.81** Massa molar de lisozima = $1,39 \times 10^4$ g. **13.83** (a) $i = 2,8$; (b) quanto mais

concentrada for a solução, maior será o emparelhamento de íons e menor será o valor medido de i . **13.85** (a) Não. No estado gasoso, as partículas estão afastadas e as forças atrativas intermoleculares são pequenas. Quando dois gases se combinam, todos os termos da Equação 13.1 são essencialmente nulos e a mistura é sempre homogênea. (b) Para determinar se a dispersão de Faraday é uma solução ou um coloide, lance um feixe de luz sobre ele. Se a luz for espalhada, a dispersão é um coloide. **13.87** Opção (d), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{COONa}$, é o melhor agente emulsionante. A longa cadeia de hidrocarboneto vai interagir com o componente hidrofóbico, enquanto a extremidade iônica vai interagir com o componente hidrofílico, bem como estabilizar o coloide. **13.89** (a) Não. A natureza hidrofóbica ou hidrofílica da proteína vai determinar qual eletrólito em qual concentração será o agente de precipitação mais eficiente. (b) Mais fortes. Se uma proteína sofreu *salting out*, as interações proteína-proteína são mais fortes do que as interações proteína-solvente e formas sólidas de proteínas. (c) A primeira hipótese parece plausível, já que as interações íon-dipolo entre os eletrólitos e as moléculas de água são mais fortes do que as interações dipolo-dipolo e de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e proteína. Mas também sabemos que os íons adsorvem na superfície de um coloide hidrofóbico; a segunda hipótese também parece plausível. Se pudéssemos medir a carga e o teor de água adsorvida de moléculas de proteína em função da concentração de sal, então poderíamos distinguir entre essas duas hipóteses. **13.91** A periferia da molécula de BHT é constituída principalmente por grupos hidrocarbonetos, tais como $-\text{CH}_3$. O único grupo $\text{OH}-$ está bem embutido internamente e provavelmente pouco contribui para aumentar a solubilidade em água. Assim, é mais provável que BHT seja solúvel no hexano hidrocarboneto apolar, C_6H_{14} , do que na água polar. **13.94** (a) $k_{\text{Rn}} = 7,27 \times 10^{-3} \text{ mol/L-atm}$; (b) $P_{\text{Rn}} = 1,1 \times 10^{-4} \text{ atm}$; $S_{\text{Rn}} = 8,1 \times 10^{-7} \text{ M}$. **13.98** (a) 2,69 m LiBr; (b) $X_{\text{LiBr}} = 0,0994$; (c) 81,1% LiBr em massa. **13.100** $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,808$; 0,0273 mol íons; 0,0136 mol NaCl; 0,798 g NaCl. **13.103** (a) $-0,6^\circ\text{C}$; (b) $-0,4^\circ\text{C}$. **13.106** (a), CF_4 , $1,7 \times 10^{-4} \text{ m}$; CClF_3 , $9 \times 10^{-4} \text{ m}$; CCl_2F_2 , $2,3 \times 10^{-2} \text{ m}$; CHClF_2 , $3,5 \times 10^{-2} \text{ m}$; (b) Molalidade e concentração em quantidade de matéria são numericamente semelhantes quando quilogramas de solventes e litros de solução são quase iguais. Isso é verdade quando as soluções estão diluídas e a densidade do solvente é quase 1g/mL, como neste exercício. (c) A água é um solvente polar; a solubilidade de solutos aumenta à medida que a sua polaridade aumenta. CF_4 é apolar e tem a menor solubilidade, e o fluorocarboneto mais polar, CHClF_2 , tem a maior solubilidade em H_2O . (d) A constante da Lei de Henry para CHClF_2 é $3,5 \times 10^{-2} \text{ mol/L-atm}$. Esse valor é maior do que a constante da lei de Henry para $\text{N}_2(\text{g})$ porque $\text{N}_2(\text{g})$ é apolar e tem massa molecular menor que CHClF_2 .

13.109

(a) cátion (g) + ânion (g) + solvente



(b) A energia reticular (U) é inversamente proporcional à distância entre os íons, assim, sais com cátions grandes como $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ têm menores energias reticulares do que sais com cátions simples como Na^+ . Também os grupos $-\text{CH}_3$ no cátion grande são capazes de interações de dispersão com grupos apolares de moléculas de solvente, resultando em uma energia de solvatação mais negativa dos íons gasosos. De modo geral, para sais com cátions maiores, a energia reticular é menor (menos positiva), a energia de solvatação dos íons gasosos é mais negativa e ΔH_{sol} é menos endotérmica. Esses sais são mais solúveis em solventes não aquosos polares. **13.113** (a) $P_{\text{total}} = 330 \text{ torr}$; (b) ligações de hidrogênio fracas entre as duas moléculas impedem que as moléculas escapem para a fase de vapor e resultam em uma pressão de vapor menor que a ideal para a solução. Não há ligação de hidrogênio nos líquidos puros. (c) Exotérmico. De acordo com a lei de Coulomb, as forças atrativas eletrostáticas levam a uma redução global da energia do sistema. $\Delta H_{\text{sol}} < 0$. (d) Não. O clorometano tem apenas um átomo de cloro retirando densidade eletrônica do átomo de carbono central, as três ligações $\text{C}-\text{H}$ são menos polarizadas e as interações com acetona mais fracas. Provavelmente, há alguma redução de pressão de vapor, porém muito menos do que para o clorofórmio e a acetona.

CAPÍTULO 14

14.1 A velocidade da reação de combustão no cilindro depende da área de superfície das gotículas na pulverização. Quanto menores forem as gotas e maior for a área de superfície exposta ao oxigênio, mais rápida será a reação de combustão. No caso de um injetor entupido, gotas maiores acarretam uma combustão mais lenta. Uma combustão irregular nos vários cilindros pode levar a um mal funcionamento do motor e a uma redução na economia de combustível. **14.3** (a) Equação (iv); (b) Velocidade $= -\Delta[\text{B}]/\Delta t = \frac{1}{2}\Delta[\text{A}]/\Delta t$. **14.9** (1) energia potencial total dos reagentes; (2) E_a , energia de ativação da reação; (3) ΔE , variação líquida de energia da reação; (4) energia potencial total dos produtos. **14.12** (a) $\text{NO}_2 + \text{F}_2 \longrightarrow \text{NO}_2\text{F} + \text{F}$; $\text{NO}_2 + \text{F} \longrightarrow \text{NO}_2\text{F}$; (b) $2\text{NO}_2 + \text{F}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2\text{F}$; (c) F (flúor atômico) é o intermediário; (d) velocidade $= k[\text{NO}_2][\text{F}_2]$. **14.15** (a) reação líquida: $\text{AB} + \text{AC} \longrightarrow \text{BA}_2 + \text{C}$; (b) A é o intermediário; (c) A_2 é o catalisador. **14.17** (a) A velocidade da reação é a variação na quantidade de produtos ou reagentes em determinado período de tempo. (b) As velocidades dependem da concentração dos reagentes, da área de superfície dos reagentes, da temperatura e da presença de um catalisador. (c) Não. A estequiometria da reação (razões molares de reagentes e produtos) deve ser conhecida para relacionar a velocidade de desaparecimento dos reagentes à velocidade de aparecimento dos produtos.

14.19

Tempo (min)	Mol A	Mol B	[A] (mol/L)	$\Delta[\text{A}]$ (mol/L)	(b) Velocidade (M/s)
0	0,065	0,000	0,65		
10	0,051	0,014	0,51	-0,14	$2,3 \times 10^{-4}$
20	0,042	0,023	0,42	-0,09	$1,5 \times 10^{-4}$
30	0,036	0,029	0,36	-0,06	$1,0 \times 10^{-4}$
40	0,031	0,034	0,31	-0,05	$0,8 \times 10^{-4}$

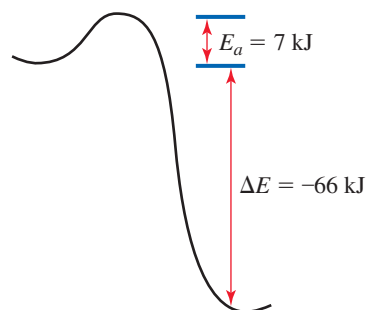
(c) $\Delta[\text{B}]_{\text{méd}}/\Delta t = 1,3 \times 10^{-4} \text{ M/s}$

14.21 (a)

Tempo (s)	Intervalo de tempo (s)	Concentração (M)	ΔM	Velocidade (M/s)
0		0,0165		
2,000	2,000	0,0110	-0,0055	28×10^{-7}
5,000	3,000	0,00591	-0,0051	17×10^{-7}
8,000	3,000	0,00314	-0,00277	$9,3 \times 10^{-7}$
12,000	4,000	0,00137	-0,00177	$4,43 \times 10^{-7}$
15,000	3,000	0,00074	-0,00063	$2,1 \times 10^{-7}$

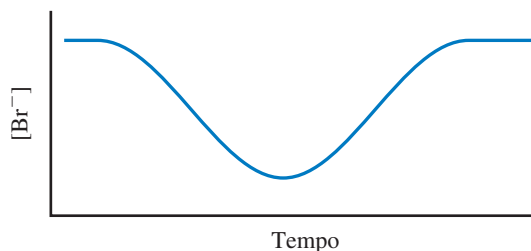
(b) A velocidade média da reação é $1,05 \times 10^{-6}$ M/s. (c) A velocidade média entre $t = 2.000$ e $t = 12.000$ s ($9,63 \times 10^{-7}$ M/s) é maior do que a velocidade média entre $t = 8.000$ e $t = 15.000$ s ($3,43 \times 10^{-7}$ M/s). (d) Pelas inclinações das tangentes ao gráfico, as velocidades são 12×10^{-7} M/s em 5.000 s, $5,8 \times 10^{-7}$ M/s em 8.000 s. **14.23** (a) $-\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]/\Delta t = \Delta[\text{H}_2]/\Delta t = \Delta[\text{O}_2]/\Delta t$; (b) $-\frac{1}{2}\Delta[\text{N}_2\text{O}]/\Delta t = \frac{1}{2}\Delta[\text{N}_2]/\Delta t = \Delta[\text{O}_2]/\Delta t$; (c) $-\Delta[\text{N}_2]/\Delta t = -1/3\Delta[\text{H}_2]/\Delta t = -1/2\Delta[\text{NH}_3]/\Delta t$; (d) $-\Delta[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]/\Delta t = \Delta[\text{C}_2\text{H}_4]/\Delta t = \Delta[\text{NH}_3]/\Delta t$. **14.25** (a) $-\Delta[\text{O}_2]/\Delta t = 0,24$ mol/s; $\Delta[\text{H}_2\text{O}]/\Delta t = 0,48$ mol/s; (b) P_{total} diminui em 28 torr/min. **14.27** (a) Se $[A]$ dobra, não há variação na velocidade ou na constante de velocidade. (b) A reação é de ordem zero em A, de segunda ordem em B e de segunda ordem global. (c) unidades de $k = M^{-1}s^{-1}$. **14.29** (a) Velocidade = $k[\text{N}_2\text{O}_5]$; (b) velocidade = $1,16 \times 10^{-4}$ M/s; (c) quando a concentração de N_2O_5 dobra, a velocidade dobra; (d) quando a concentração de N_2O_5 é reduzida pela metade, a velocidade dobra. **14.31** (a, b) $k = 1,7 \times 10^2 M^{-1}s^{-1}$; (c) se $[\text{OH}^-]$ é triplicada, a velocidade triplica; (d) se $[\text{OH}^-]$ e $[\text{CH}_3\text{Br}]$ triplicam, a velocidade aumenta por um fator de 9. **14.33** (a) Velocidade = $k[\text{OCl}^-][\text{I}^-]$; (b) $k = 60 M^{-1}s^{-1}$; (c) Velocidade = $6,0 \times 10^{-5}$ M/s. **14.35** (a) Velocidade = $k[\text{BF}_3][\text{NH}_3]$; (b) a reação é de segunda ordem global; (c) $k_{\text{méd}} = 3,41 M^{-1}s^{-1}$; (d) 0,170 M/s. **14.37** (a) Velocidade = $k[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]$; (b) $k_{\text{méd}} = 1,2 \times 10^4 M^{-2}s^{-1}$; (c) $\frac{1}{2}\Delta[\text{NOBr}]/\Delta t = -\Delta[\text{Br}_2]/\Delta t$; (d) $-\Delta[\text{Br}_2]/\Delta t = 8,4$ M/s. **14.39** (a) $[A]_0$ é a concentração molar do reagente A no instante zero. $[A]_t$ é a concentração molar do reagente A no instante t . $t_{1/2}$ é o tempo necessário para reduzir $[A]_0$ por um fator de 2. k é a constante de velocidade de determinada reação. (b) Um gráfico de $\ln[A]$ versus tempo produz uma linha reta para uma reação de primeira ordem. (c) Em um gráfico de $\ln[A]$ em função do tempo, a constante de velocidade é a (-inclinação) da linha reta. **14.41** (a) $k = 3,0 \times 10^{-6}s^{-1}$; (b) $t_{1/2} = 3,2 \times 10^4$. **14.43** (a) $P = 30$ torr; (b) $t = 51$ s. **14.45** Gráfico ($\ln P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}$) versus tempo, $k = -\text{inclinação} = 2,19 \times 10^{-5} s^{-1}$. **14.47** (a) O gráfico de $1/[A]$ em função do tempo é linear, de modo que a reação é de segunda ordem em $[A]$. (b) $k = 0,040 M^{-1} \text{min}^{-1}$; (c) $t_{1/2} = 38$ min. **14.49** (a) O gráfico de $1/[\text{NO}_2]$ em função do tempo é linear, de modo que a reação é de segunda ordem em NO_2 . (b) $k = \text{inclinação} = 10 M^{-1}s^{-1}$; (c) velocidade em 0,200 M = 0,400 M/s, velocidade em 0,100 M = 0,100 M/s; velocidade de 0,050 M = 0,025 M/s. **14.51** (a) A energia da colisão e a orientação das moléculas quando colidem determinam se uma reação vai ocorrer. (b) Em uma temperatura mais elevada, existem mais colisões totais, e cada colisão é mais energética. (c) A constante de velocidade geralmente aumenta com o aumento da temperatura da reação. **14.53** $f = 4,94 \times 10^{-2}$. Em 400 K, aproximadamente 1 em cada 20 moléculas tem energia cinética.

14.55 (a)



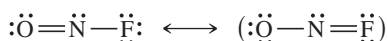
(b) $E_a(\text{inversa}) = 73$ kJ. **14.57** (a) Falsa; (b) falsa; (c) verdadeira. **14.59** A reação (b) é mais rápida e a reação (c) é mais lenta. **14.61** (a) $k = 1,1 s^{-1}$; (b) $k = 13 s^{-1}$; (c) O método nos itens (a) e (b) considera que o modelo de colisão e, portanto, a equação de Arrhenius, descreve a cinética das reações. Isto é, a energia de ativação é constante ao longo da faixa de temperatura em consideração. **14.63** Um gráfico de $\ln k$ em função de $1/T$ tem inclinação de $-5,71 \times 10^3$; $E_a = -R(\text{inclinação}) = 47,5$ kJ/mol. **14.65** (a) Uma reação elementar é um processo que ocorre como um único evento; a ordem é dada pelos coeficientes na equação balanceada da reação. (b) A reação elementar unimolecular envolve somente uma molécula do reagente; uma reação elementar bimolecular envolve duas moléculas do reagente. (c) Um mecanismo de reação é uma série de reações elementares que descreve como uma reação global ocorre e explica a lei de velocidade determinada de modo experimental. (d) Uma etapa determinante da velocidade é a etapa lenta em um mecanismo de reação, que limita a velocidade de reação global. **14.67** (a) Unimolecular, velocidade = $k[\text{Cl}_2]$; (b) bimolecular, velocidade = $k[\text{OCl}^-][\text{H}_2\text{O}];$ (c) bimolecular, velocidade = $k[\text{NO}][\text{Cl}_2]$. **14.69** (a) Dois intermediários, B e C. (b) três estados de transição; (c) $C \rightarrow D$ é mais rápido; (d) ΔE é positivo. **14.71** (a) $\text{H}_2(g) + 2\text{ICl}(g) \rightarrow \text{I}_2(g) + 2\text{HCl}(g)$; (b) HI é o intermediário; (c) Se a primeira etapa é lenta, a lei da velocidade observada é velocidade = $k[\text{H}_2][\text{ICI}]$. **14.73** (a) O mecanismo de duas etapas está de acordo com os dados, considerando que a segunda etapa é determinante da velocidade. (b) Não. O gráfico linear garante que a lei geral da velocidade vai incluir $[\text{NO}]^2$. Visto que os dados foram obtidos com $[\text{Cl}_2]$ constante, não temos informações sobre a ordem de reação com relação a $[\text{Cl}_2]$. **14.75** (a) Um catalisador é uma substância que altera (geralmente aumenta) a velocidade de uma reação química, sem sofrer uma mudança química permanente. (b) Um catalisador homogêneo está na mesma fase dos reagentes, enquanto um catalisador heterogêneo está em uma fase diferente. (c) Um catalisador não tem efeito em relação à variação global da entalpia de uma reação, mas afeta a energia de ativação. Também pode afetar o fator de frequência.

14.77

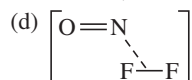


14.79 (a) Multiplique os coeficientes da primeira reação por 2 e some. (b) $\text{NO}_2(\text{g})$ é um catalisador. (c) Trata-se de uma catálise homogênea. **14.81** (a) O uso de suportes quimicamente estáveis torna possível obter áreas de superfície muito grandes por unidade de massa do catalisador de metal precioso porque ele pode ser depositado em uma camada muito fina, até mesmo monomolecular, sobre a superfície do suporte. (b) Quanto maior for a área de superfície do catalisador, existirão mais sítios de reação e maior será a velocidade de reação catalisada. **14.83** Para colocar dois átomos de D em um único carbono, é necessário que uma das ligações C–H já existentes no etileno seja quebrada, enquanto a molécula é adsorvida, de modo que o átomo de H seja retirado como um átomo adsorvido e substituído por um átomo de D. Isso exige energia de ativação maior do que simplesmente adsorver C_2H_4 e adicionar um átomo de D para cada carbono. **14.85** A anidrase carbônica reduz a energia de ativação da reação em 42 kJ. **14.87** (a) A reação catalisada é aproximadamente 10.000.000 vezes mais rápida a 25 °C. (b) A reação catalisada é 180.000 vezes mais rápida a 125 °C. **14.91** (a) Velocidade = $4,7 \times 10^{-5} \text{ M/s}$; (b, c) $k = 0,84 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$; (d) se $[\text{NO}]$ é aumentada por um fator de 1,8, a velocidade aumenta por um fator de 3,2. **14.95** (a) A reação é de segunda ordem em NO_2 . (b) Se $[\text{NO}_2]_0 = 0,100 \text{ M}$ e $[\text{NO}_2]_t = 0,025 \text{ M}$, use a forma integrada da equação de velocidade de segunda ordem para resolver t . $t = 48 \text{ s}$. **14.99** (A) A meia-vida de ^{241}Am é $4,3 \times 10^2$ anos, a de ^{125}I é de 63 dias; (b) ^{125}I decai a uma velocidade muito mais rápida; (c) 0,13 mg de cada isótopo permanece após 3 meias-vidas. (d) A quantidade de ^{241}Am restantes após 4 dias é de 1,00 mg. A quantidade de ^{125}I remanescente após 4 dias é de 0,96 mg. **14.103** (a) O gráfico de $1/[\text{C}_5\text{H}_6]$ em função do tempo é linear, e a reação é de segunda ordem. (b) $k = 0,167 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. **14.107** (a) Quando as duas reações elementares são somadas, $\text{N}_2\text{O}_2(\text{g})$ aparece em ambos os lados e se cancela, resultando na reação global $2\text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$; (b) primeira reação, $-\text{[NO]}\Delta t = k[\text{NO}]^2$, segunda reação, $-\text{[H}_2]\Delta t = k[\text{H}_2][\text{N}_2\text{O}_2]$; (c) N_2O_2 é o intermediário; (d) visto que $[\text{H}_2]$ aparece na lei de velocidade, a segunda etapa deve ser lenta em relação à primeira. **14.110** (a) $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{CHCl}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{HCl}(\text{g}) + \text{CCl}_4(\text{g})$; (b) $\text{Cl}(\text{g})$, $\text{CCl}_3(\text{g})$; (c) reação 1, unimolecular; reação 2, bimolecular; reação 3, bimolecular; (d) a reação 2 é determinante da velocidade; (e) velocidade = $k[\text{CHCl}_3][\text{Cl}_2]^{1/2}$. **14.115** A enzima deve diminuir a energia de ativação em 22 kJ, a fim de torná-la útil. **14.120** (a) $k = 8 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; (b)

(b) $\text{:}\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}\text{:}$

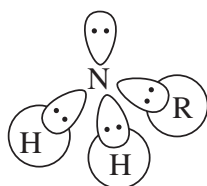


(c) NOF é angular com um ângulo de ligação de aproximadamente 120°;



(e) A molécula de NO, deficiente em elétrons, é atraída pela de F_2 , rica em elétrons, de modo que a força motriz para a formação do estado de transição é superior a colisões aleatórias simples.

14.123 (a)



(b) um reagente que é atraído ao par isolado de elétrons no nitrogênio produzirá um intermediário tetraédrico, que pode ser uma espécie com uma carga positiva total, parcial, ou até mesmo transitória.

CAPÍTULO 15

15.1 $k_f > k_r$; (b) a constante de equilíbrio é maior do que um. **15.3** K é maior do que um. **15.5** $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{AB}(\text{g})$ tem a maior constante de equilíbrio. **15.6** Da menor para a maior constante de equilíbrio, (c) < (b) < (a). **15.7** A afirmação (b) é verdadeira. **15.9** Dois átomos de B devem ser adicionados ao diagrama. **15.11** K_c diminui à medida que T aumenta, de modo que a reação é exotérmica. **15.13** (a) $K_p = K_c = 8,1 \times 10^{-3}$. (b) Em condições de equilíbrio, a pressão parcial de A é maior do que a pressão parcial de B. **15.15** (a) $K_c = [\text{N}_2\text{O}][\text{NO}_2]/[\text{NO}]^3$, homogênea; (b) $K_c = [\text{CS}_2][\text{H}_2]^4/[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{S}]^2$, homogênea; (c) $K_c = [\text{CO}]^4/[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, heterogênea; (d) $K_c = [\text{H}^+][\text{F}^-]/[\text{HF}]$, homogênea; (e) $K_c = [\text{Ag}^+]^2/[\text{Zn}^{2+}]$, heterogênea; (f) $K_c = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$, homogênea; (g) $K_c = [\text{H}^+]^2[\text{OH}^-]^2$, homogênea. **15.17** (a) Principalmente reagentes; (b) principalmente produtos. **15.19** (a) Verdadeira; (b) falsa; (c) falsa. **15.21** $K_p = 1,0 \times 10^{-3}$. **15.23** (a) O equilíbrio favorece NO e Br_2 a essa temperatura; (b) $K_c = 77$; (c) $K_c = 8,8$. **15.25** (a) $K_p = 0,541$; (b) $K_p = 3,42$; (c) $K_c = 281$. **15.27** $K_c = 0,14$. **15.29** (a) $K_p = \text{PO}_2$; (b) $K_c = [\text{Hg}(\text{solv})]^4[\text{O}_2(\text{solv})]$. **15.31** $K_c = 10,5$. **15.33** (a) $K_p = 51$; (b) $K_c = 2,1 \times 10^3$. **15.35** (a) $\text{H}^2 = 0,012 \text{ M}$, $[\text{N}_2] = 0,019 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 0,138 \text{ M}$; (b) $K_c = 653,7 = 7 \times 10^2$. **15.37** (a) $P_{\text{CO}_2} = 4,10 \text{ atm}$; $P_{\text{H}_2} = 2,05 \text{ atm}$; $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3,28 \text{ atm}$; (b) $P_{\text{CO}_2} = 3,87 \text{ atm}$, $P_{\text{H}_2} = 1,82 \text{ atm}$, $P_{\text{CO}} = 0,23 \text{ atm}$; (c) $K_p = 0,11$; (d) $K_c = 0,11$. **15.39** $K_c = 2,0 \times 10^4$. **15.41** (a) Para a direita. (b) As concentrações usadas para calcular Q devem ser concentrações de equilíbrio. **15.43** (a) $Q = 1,1 \times 10^{-8}$, a reação prosseguirá para a esquerda. (b) $Q = 5,5 \times 10^{-12}$, a reação prosseguirá para a direita. (c) $Q = 2,19 \times 10^{-10}$, a mistura está em equilíbrio. **15.45** $P_{\text{Cl}_2} = 5,0 \text{ atm}$. **15.47** $[\text{Br}_2] = 0,00767 \text{ M}$, $[\text{Br}] = 0,00282 \text{ M}$, 0,0451 g Br(g). **15.49** $[\text{I}] = 2,10 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{I}_2] = 1,43 \times 10^{-5} \text{ M}$, 0,0362 g I_2 . **15.51** $[\text{NO}] = 0,002 \text{ M}$, $[\text{N}_2] = [\text{O}_2] = 0,087 \text{ M}$. **15.53** A pressão de equilíbrio de $\text{Br}_2(\text{g})$ é 0,416 atm. **15.55** (a) $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 4,9 \times 10^{-3} \text{ M}$; (b) um pouco mais do que 1,0 g CaSO_4 é necessário para ter um pouco de CaSO_4 (s) não dissolvido em equilíbrio com 1,4 L de uma solução saturada. **15.57** $[\text{IBr}] = 0,223 \text{ M}$, $[\text{I}_2] = [\text{Br}_2] = 0,0133 \text{ M}$. **15.59** (a) $P_{\text{CH}_3\text{I}} = P_{\text{HI}} = 0,422 \text{ torr}$, $P_{\text{CH}_4} = 104,7 \text{ torr}$, $P_{\text{I}_2} = \text{torr}$. **15.61** (a) Desloca o equilíbrio para a direita; (b) diminui o valor de K ; (c) desloca o equilíbrio para a esquerda; (d) sem efeito; (e) sem efeito; (f) desloca equilíbrio para a direita. **15.63** (a) Sem efeito; (b) sem efeito; (c) sem efeito; (d) aumenta a constante de equilíbrio; (e) sem efeito. **15.65** (a) $\Delta H^\circ = -155,7 \text{ kJ}$ (b) A reação é exotérmica, de modo que a constante de equilíbrio vai diminuir com o aumento da temperatura. (c) Δn não é igual a zero, de modo que uma variação no volume sob temperatura constante afeta a fração de produtos na mistura de equilíbrio. **15.67** Um aumento na pressão favorece a formação de ozônio. **15.71** $K_p = 24,7$; $K_p = 24,7$; $K_c = 3,67 \times 10^{-3}$. **15.74** (a) $P_{\text{Br}_2} = 1,61 \text{ atm}$, $P_{\text{NO}} = 0,628 \text{ atm}$, $P_{\text{NOBr}} = 0,179 \text{ atm}$; $K_c = 0,0643$; (b) $P_t = 0,968 \text{ atm}$; (c) 10,49 g NOBr. **15.77** Em equilíbrio, $P_{\text{IBr}} = 0,21 \text{ atm}$, $P_{\text{I}_2} = P_{\text{Br}_2} = 1,9 \times 10^{-3} \text{ atm}$. **15.80** $K_p = 4,33$, $K_c = 0,0480$. **15.83** $[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 0,264 \text{ M}$, $[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 0,236 \text{ M}$. **15.87** (a) 26% do CCl_4 é convertido em C e Cl_2 . (b) $P_{\text{CCl}_4} = 1,47 \text{ atm}$, $P_{\text{Cl}_2} = 1,06 \text{ atm}$. **15.91** $Q = 8 \times 10^{-6}$. $Q > K_p$, de modo que o sistema não está em equilíbrio; ele vai se deslocar à esquerda para atingir o equilíbrio. Um catalisador

que acelera a reação e, assim, promove o equilíbrio diminuiria a concentração de CO no gás de escape. **15.93** Em equilíbrio, $[H_4IO_6^-] = 0,0015 M$. **15.97** A $850^\circ C$, $K_p = 14,1$; a $950^\circ C$, $K_p = 73,8$; a $1.050^\circ C$, $K_p = 2,7 \times 10^2$; a $1.200^\circ C$, $K_p = 1,7 \times 10^3$. Visto que K aumenta com o aumento da temperatura, a reação é endotérmica.

CAPÍTULO 16

16.1 (a) HCl, o doador de H^+ , é o ácido de Brønsted–Lowry. NH_3 , o receptor de H^+ , é a base de Brønsted–Lowry. (b) HCl, o receptor do par de elétrons, é o ácido de Lewis. NH_3 , o doador do par de elétrons, é a base de Lewis. **16.3** (a) Verdadeira. (b) Falsa. O alaranjado de metila fica amarelo em um pH ligeiramente maior do que 4, de modo que a solução B pode estar em qualquer pH superior a 4. (c) Verdadeira. **16.5** (a) HY é um ácido forte. Não há moléculas neutras de HY em solução, apenas cátions H^+ e ânions Y^- . (b) HX tem o menor valor de K_a . Apresenta mais moléculas neutras do ácido e um menor número de íons. (c) HX tem o menor número de H^+ e o maior pH. **16.7** (a) A curva C. (b) Para um ácido fraco, a ionização percentual é inversamente proporcional à concentração do ácido; a curva C retrata essa relação. É a única curva que mostra uma redução na ionização percentual à medida que a concentração de ácido aumenta. **16.9** (a) básica; (b) cloridrato de fenilefrina é um sal, enquanto a fenilefrina é uma molécula neutra. O cátion no sal tem um átomo de H adicional ligado ao N de fenilefrina. O ânion é cloreto. **16.11** (a) A molécula (b) é mais ácida porque sua base conjugada é estabilizada por ressonância e o equilíbrio de ionização favorece os produtos mais estáveis. (b) Aumentar a eletronegatividade de X aumenta a resistência de ambos os ácidos. À medida que X se torna mais eletronegativo e atrai mais densidade eletrônica, a ligação O–H se torna mais fraca, polar e suscetível à ionização. Um grupo X eletronegativo também estabiliza as bases conjugadas aniônicas por meio da deslocalização da carga negativa. Os equilíbrios favorecem os produtos, e os valores de K_a aumentam. **16.13** (a) A definição de um ácido de Arrhenius limita-se à solução aquosa; a definição de Brønsted–Lowry aplica-se a qualquer estado físico. (b) HCl é o ácido de Brønsted–Lowry; NH_3 é a base de Brønsted–Lowry. **16.15** (a) (i) IO_3^- ; (ii) NH_3 ; (b) (i) OH^- ; (ii) H_3PO_4 .

16.17

Ácido	+	Base	\rightleftharpoons	Ácido conjugado	+	Base conjugada
(a) $NH_4^+(aq)$		$CN^-(aq)$		$HCN(aq)$		$NH_3(aq)$
(b) $H_2O(l)$		$(CH_3)_3N(aq)$		$(CH_3)_3NH^+(aq)$		$OH^-(aq)$
(c) $HCOOH(aq)$		$PO_4^{3-}(aq)$		$HPO_4^{2-}(aq)$		$HCOO^-(aq)$

16.19 (a) Ácido: $HC_2O_4^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow C_2O_4^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$; base: $HC_2O_4^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_2C_2O_4(aq) + OH^-$. (b) $H_2C_2O_4$ é o ácido conjugado de $HC_2O_4^-$. $C_2O_4^{2-}$ é a base conjugada de $HC_2O_4^-$. **16.21** (a) CH_3COO^- , base fraca; CH_3COOH , ácido fraco; (b) HCO_3^- , base fraca; H_2CO_3 , ácido fraco; (c) O_2^{2-} , base forte; OH^- , base forte; (d) Cl^- , base desprezível; HCl, ácido forte; (e) NH_3 , base fraca; NH_4^+ , ácido fraco. **16.23** (a) $HBr(b) F^-$. **16.25** (a) $OH^-(aq) + OH^-(aq)$, o equilíbrio está à direita. (b) $H_2S(aq) + CH_3COO^-(aq)$, o equilíbrio está à direita. (c) $HNO_3(aq) + OH^-(aq)$, o equilíbrio está à esquerda. **16.27** A afirmação (ii) está correta. **16.29** (a) $[H^+] = 2,2 \times 10^{-11} M$, básica; (b), $[H^+] = 1,1 \times 10^{-6} M$, ácida; (c) $[H^+] = 1,0 \times 10^{-8} M$, básica. **16.31** $[H^+] = [OH^-] = 3,5 \times 10^{-8} M$ **16.33** (a)

$[H^+]$ varia por um fator de 100. (b) $[H^+]$ varia por um fator de 3,2.

16.35

$[H^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH	Ácido ou base
$7,5 \times 10^{-3} M$	$1,3 \times 10^{-12} M$	2,12	11,88	ácido
$2,8 \times 10^{-5} M$	$3,6 \times 10^{-10} M$	4,56	9,44	ácido
$5,6 \times 10^{-9} M$	$1,8 \times 10^{-6} M$	8,25	5,75	base
$5,0 \times 10^{-9} M$	$2,0 \times 10^{-6} M$	8,30	5,70	base

16.37 $[H^+] = 4,0 \times 10^{-8} M$, $[OH^-] = 6,0 \times 10^{-7} M$, pOH = 6,22.

16.39 (a) Ácida; (b) Uma faixa de valores inteiros possíveis de pH para a solução é 4–6. (c) Violeta de metila, azul de bromotimol, alaranjado de metila e vermelho de metila ajudariam a determinar o pH da solução com mais precisão. **16.41** (a) Verdadeira; (b) verdadeira; (c) falsa. **16.43** (a) $[H^+] = 8,5 \times 10^{-3} M$, pH = 2,07; (b) $[H^+] = 0,0419 M$, pH = 1,377; (c) $[H^+] = 0,0250 M$, pH = 1,602; (d) $[H^+] = 0,167 M$, pH = 0,778. **16.45** (a) $[OH^-] = 3,0 \times 10^{-3} M$, pH = 11,48; (b) $[OH^-] = 0,3758 M$, pH = 13,5750; (c) $[OH^-] = 8,75 \times 10^{-5} M$, pH = 9,942; (d) $[OH^-] = 0,17 M$, pH = 13,23. **16.47** $3,2 \times 10^{-3} M$ de NaOH. **16.49** (a) $HBrO_2(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + BrO_2^-(aq)$, $K_a = [H^+][BrO_2^-]/[HBrO_2]$; $HBrO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + BrO_2^-(aq)$, $K_a = [H_3O^+][BrO_2^-]/[HBrO_2]$; (b) $C_2H_5COOH(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + C_2H_5COO^-(aq)$, $K_a = [H^+][C_2H_5COO^-]/[C_2H_5COOH]$; $C_2H_5COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + C_2H_5COO^-(aq)$, $K_a = [H_3O^+][C_2H_5COO^-]/[C_2H_5COOH]$. **16.51** $K_a = 1,4 \times 10^{-4}$. **16.53** $[H^+] = [ClCH_2COO^-] = 0,0110 M$, $[ClCH_2COOH] = 0,089 M$, $K_a = 1,4 \times 10^{-3}$. **16.55** $0,089 M$ CH_3COOH . **16.57** $[H^+] = [C_6H_5COO^-] = 1,8 \times 10^{-3} M$, $[C_6H_5COOH] = 0,048 M$. **16.59** (a) $[H^+] = 1,1 \times 10^{-3}$, pH = 2,95; (b) $[H^+] = 1,7 \times 10^{-4} M$, pH = 3,76; (c) $[OH^-] = 1,4 \times 10^{-5} M$, pH = 9,15. **16.61** $[H^+] = 2,0 \times 10^{-2} M$, pH = 1,71. **16.63** (a) $[H^+] = 2,8 \times 10^{-3} M$, 0,69% de ionização; $[H^+] = 1,4 \times 10^{-3} M$, 1,4% de ionização; (c) $[H^+] = 8,7 \times 10^{-4} M$, 2,2% de ionização. **16.65** (a) $[H^+] = 5,1 \times 10^{-3} M$, pH = 2,30. A aproximação de que a primeira ionização é inferior a 5% da concentração total de ácido não é válida; a equação quadrática deve ser resolvida. $[H^+]$ produzido a partir das segunda e terceira ionizações é pequeno em relação ao que está presente na primeira etapa; as segunda e terceira ionizações podem ser negligenciadas no cálculo de $[H^+]$ e pH. (c) $[C_6H_5O_7^{3-}]$ é muito menor do que $[H^+]$. **16.67** (a) $HONH_3^+$. (b) Quando a hidroxilamina atua como uma base, o átomo de nitrogênio aceita um próton. (c) Na hidroxilamina, O e N são os átomos com pares de elétrons não ligantes; na molécula neutra, ambos têm cargas formais nulas. O nitrogênio é menos eletronegativo do que o oxigênio e mais propenso a compartilhar um par de elétrons com um H^+ que entra (e é deficiente em elétrons). O cátion resultante com a carga formal +1 no N é mais estável do que aquele com a carga formal de +1 no O. **16.69** (a) $(CH_3)_2NH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons (CH_3)_2NH_2^+(aq) + OH^-(aq)$; $K_b = [(CH_3)_2NH_2^+][OH^-]/[(CH_3)_2NH]$; (b) $CO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + OH^-(aq)$; $K_b = [HCO_3^-][OH^-]/[CO_3^{2-}]$; (c) $HCOO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCOOH(aq) + OH^-(aq)$; $K_b = [HCOOH][OH^-]/[HCOO^-]$. **16.71** Pela fórmula quadrática, $[OH^-] = 6,6 \times 10^{-3} M$, pH = 11,82. **16.73** (a) $[C_{10}H_{15}ON] = 0,033 M$, $[C_{10}H_{15}ONH^+] = [OH^-] = 2,1 \times 10^{-3} M$; (b) $K_b = 1,4 \times 10^{-4}$. **16.75** (a) Para um par ácido conjugado/base conjugada, como $C_6H_5OH/C_6H_5O^-$, K_b para a base conjugada pode ser sempre calculada a partir de K_a para o ácido

conjugado, tornando desnecessária uma lista separada de valores de K_b . (b) $K_b = 7,7 \times 10^{-5}$. (c) O fenolato é uma base mais forte do que NH_3 . **16.77** (a) O ácido acético é mais forte. (b) O íon hipoclorito é a base mais forte. (c) Para CH_3COO^- , $K_b = 5,6 \times 10^{-10}$; para ClO^- , $K_b = 3,3 \times 10^{-7}$. **16.79** (a) $[\text{OH}^-] = 6,3 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 10,80$; (b) $[\text{OH}^-] = 9,2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 9,96$; (c) $[\text{OH}^-] = 3,3 \times 10^{-6} \text{ M}$, $\text{pH} = 8,52$. **16.81** 4,5 M NaCH_3COO . **16.83** (a) Ácida; (b) ácida; (c) básica; (d) neutra; (e) ácida. **16.85** K_b para o ânion do sal desconhecido é $1,4 \times 10^{-11}$; K_a para o ácido conjugado é $7,1 \times 10^{-4}$. O ácido conjugado é o HF e o sal, NaF . **16.87** (a) HNO_3 é um ácido mais forte porque tem mais um átomo de oxigênio não protonado e, portanto, um número de oxidação maior no N. (b) Para hidretos binários, a força do ácido aumenta ao descer em uma família, então H_2S é um ácido mais forte do que H_2O . (c) H_2SO_4 é um ácido mais forte porque o H^+ é mais fortemente atraído pelo ânion HSO_4^- . (d) Para os oxiácidos, quanto maior a eletronegatividade do átomo central, mais forte é o ácido, de modo que H_2SO_4 é o ácido mais forte. (e) CCl_3COOH é mais forte porque os átomos eletronegativos de Cl retiram densidade eletrônica de outras partes da molécula, enfraquecendo a ligação O–H e estabilizando a base conjugada aniônica. Ambos os efeitos favorecem uma maior ionização e força do ácido. **16.89** (a) BrO^- ; (b) BrO^- ; (c) HPO_4^{2-} . **16.91** (a) Verdadeira. (b) Falsa. Em uma série de ácidos que têm o mesmo átomo central, a força do ácido aumenta conforme aumenta o número de átomos de oxigênio não protonados ligados ao átomo central. (c) Falsa. H_2Te é um ácido mais forte do que H_2S , porque a ligação H–Te é mais longa, mais fraca e mais facilmente ionizada do que a ligação H–S. **16.93** Sim. Qualquer substância que se encaixe na estreita definição de Arrhenius vai se encaixar nas definições mais amplas de Brønsted e Lewis para uma base. **16.95** (a) Ácido, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ ou Fe^{3+} , base, H_2O ; (b) ácido, H_2O ; base, CN^- ; (c) ácido, BF_3 ; base, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$; (d) ácido, HIO ; base, NH_2^- . **16.97** (a) Cu^{2+} , maior carga catiônica; (b) Fe^{3+} , maior carga catiônica; (c) Al^{3+} , menor raio do cátion, mesma carga. **16.101** $K = 3,3 \times 10^7$. **16.106** $\text{pH} = 7,01$ (não 5,40, resultante do cálculo típico, o que não faz sentido.) Geralmente, consideramos que $[\text{H}^+]$ e $[\text{OH}^-]$ provenientes da autoionização da água não contribuem para $[\text{H}^+]$ e $[\text{OH}^-]$ geral. No entanto, para concentrações de soluto de ácido ou base menores de $1 \times 10^{-6} \text{ M}$, a autoionização da água produz $[\text{H}^+]$ e $[\text{OH}^-]$ significativos e devemos considerá-la ao calcular o pH. **16.109** (a) $\text{p}K_b = 9,16$; (b) $\text{pH} = 3,07$; (c) $\text{pH} = 8,77$. **16.113** Nicotina, protonada; cafeína, base neutra; estricnina, protonada; quinino, protonado. **16.116** $6,0 \times 10^{13}$ íons H^+ . **16.119** (a) Para a precisão dos dados relatados, o pH da água da chuva há 40 anos era de 5,4, não diferente do pH na atualidade. Com algarismos significativos adicionais, $[\text{H}^+] = 3,61 \times 10^{-6} \text{ M}$, $\text{pH} = 5,443$. (b) Um balde de 20,0 L de água da chuva da atualidade contém 0,02 L (com algarismos significativos adicionais, 0,0200 L) de CO_2 dissolvido. **16.123** Rx 1, $\Delta H = 104 \text{ kJ}$; Rx 2, $\Delta H = -32 \text{ kJ}$. A reação 2 é exotérmica enquanto a reação 1 é endotérmica. Para ácidos binários com átomos pesados (X) na mesma família, quanto mais longa e mais fraca for a ligação H–X, mais forte será o ácido (e mais exotérmica será a reação de ionização). **16.126** (a) $K(\text{i}) = 5,6 \times 10^3$, $K(\text{ii}) = 10$; (b) Ambos, (i) e (ii), tem $K > 1$, de modo que ambos poderiam ser escritos com uma única seta.

CAPÍTULO 17

17.1 O quadro do meio tem o pH mais alto. Para quantidades iguais de ácido HX , quanto maior for a quantidade de base con-

jugada X^- , menor será a quantidade de H^+ e maior será o pH. **17.7** (a) A curva vermelha corresponde à solução mais concentrada de ácido. (b) Na curva de titulação de um ácido fraco, $\text{pH} = \text{p}K_a$ no volume a meio caminho para o ponto de equivalência. Na leitura dos valores de $\text{p}K_a$ das duas curvas, a vermelha tem $\text{p}K_a$ menor e K_a maior. **17.09** (a) O diagrama mais à direita representa a solubilidade de BaCO_3 à medida que HNO_3 é adicionado. (b) O diagrama mais à esquerda representa a solubilidade de BaCO_3 à medida que Na_2CO_3 é adicionado. (c) O diagrama central representa a solubilidade de BaCO_3 à medida que NaNO_3 é adicionado. **17.13** A afirmação (a) é a mais correta. **17.15** (a) $[\text{H}^+] = 1,8 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 4,73$; (b) $[\text{OH}^-] = 4,8 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 9,68$; (c) $[\text{H}^+] = 1,4 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 4,87$. **17.17** (a) 4,5% de ionização; (b) 0,018% de ionização. **17.19** Apenas a solução (a) é um tampão. **17.21** (a) $\text{pH} = 3,82$; (b) $\text{pH} = 3,96$. **17.23** (a) $\text{pH} = 5,26$; (b) $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$; (c) $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Na}^+(\text{aq})$. **17.25** (a) $\text{pH} = 1,58$; (b) 36 g de NaF . **17.27** (a) $\text{pH} = 4,86$; (b) $\text{pH} = 5,0$; (c) $\text{pH} = 4,71$. **17.29** (a) $[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3] = 11$; (b) $[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3] = 5,4$. **17.31** 360 mL de 0,10 M HCOONa , 640 mL de 0,10 M HCOOH . **17.33** (a) Curva B; (b), pH no ponto de equivalência aproximado da curva A = 8,0, pH no ponto de equivalência aproximado da curva B = 7,0; (c) Para volumes iguais de A e B, a concentração do ácido B é maior, uma vez que requer um volume maior de base para alcançar o ponto de equivalência. (d) O valor de $\text{p}K_a$ do ácido fraco é aproximadamente 4,5. **17.35** (a) Falsa; (b) verdadeira; (c) verdadeira. **17.37** (a) Acima de pH 7; (b) abaixo de pH 7; (c) a pH 7. **17.39** A segunda alteração de cor do azul de timol ocorre na faixa correta de pH para mostrar o ponto de equivalência da titulação de um ácido fraco com uma base forte. **17.41** (a) 42,4 mL NaOH sol; (b) 35,0 mL de NaOH sol; (c) 29,8 mL de NaOH sol. **17.43** (a) $\text{pH} = 1,54$; (b) $\text{pH} = 3,30$; (c) $\text{pH} = 7,00$; (d) $\text{pH} = 10,69$; (e) $\text{pH} = 12,74$. **17.45** (a) $\text{pH} = 2,78$; (b) $\text{pH} = 4,74$; (c) $\text{pH} = 6,58$; (d) $\text{pH} = 8,81$; (e) $\text{pH} = 11,03$; (f) $\text{pH} = 12,42$. **17.47** (a) $\text{pH} = 7,00$; (b) $[\text{HONH}_3^+] = 0,100 \text{ M}$, $\text{pH} = 3,52$; (c) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3] = 0,100 \text{ M}$, $\text{pH} = 2,82$. **17.49** (a) Verdadeira; (b) falsa; (c) falsa; (d) verdadeira. **17.51** (a) A concentração de sólido não dissolvido não aparece na expressão da solubilidade do produto porque ela é constante. (b) $K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$; $K_{ps} = [\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$; $K_{ps} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2$; $K_{ps} = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Br}^-]^2$. **17.53** (a) $K_{ps} = 7,63 \times 10^{-9}$; (b) $K_{ps} = 2,7 \times 10^{-9}$; (c) $5,3 \times 10^{-4} \text{ mol Ba}(\text{IO}_3)_2/\text{L}$. **17.55** $K_{ps} = 2,3 \times 10^{-9}$. **17.57** (a) $7,1 \times 10^{-7} \text{ mol AgBr/L}$; (b) $1,7 \times 10^{-11} \text{ mol AgBr/L}$; (c) $5,0 \times 10^{-12} \text{ mol AgBr/L}$; **17.59** (a) A quantidade de $\text{CaF}_2(\text{s})$ no fundo do recipiente aumenta. (b) $[\text{Ca}^{2+}]$ em solução aumenta. (c) $[\text{F}^-]$ em solução diminui. **17.61** (a) $1,4 \times 10^3 \text{ g Mn}(\text{OH})_2/\text{L}$; (b) 0,014 g/L; (c) $3,6 \times 10^{-7} \text{ g/L}$. **17.63** Mais solúvel em ácido: (a) ZnCO_3 ; (b) ZnS ; (d) AgCN ; (e) $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$. **17.65** $[\text{Ni}^{2+}] = 1 \times 10^{-8} \text{ M}$. **17.67** (a) $9,1 \times 10^{-9} \text{ mol AgI}$ por L de água pura; (b) $K = K_{ps} \times K_f = 8 \times 10^4$; (c) 0,0500 mol AgI por L 0,100 M NaCN . **17.69** (a) $Q < K_{ps}$; nenhum $\text{Ca}(\text{OH})_2$ precipita; (b) $Q < K_{ps}$; nenhum Ag_2SO_4 precipita. **17.71** $\text{pH} = 11,5$. **17.73** AgI vai precipitar primeiro, em $[\text{I}^-] = 4,2 \times 10^{-13} \text{ M}$. **17.75** AgCl vai precipitar primeiro. **17.77** Os dois primeiros experimentos eliminam os íons do grupo 1 e 2 (Figura 17.23). A ausência de

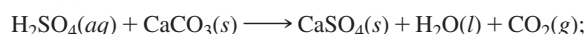
fosfato insolúvel precipita no filtrado do terceiro experimento e exclui os íons do grupo 4. Os íons que podem estar na amostra são aqueles do grupo 3, Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} ou Co^{2+} , e do grupo 5, NH_4^+ , Na^+ ou K^+ . **17.79** (a) Acidificar a solução com 0,2 M HCl; saturar com H_2S . O CdS vai precipitar; ZnS não. (b) Adicionar excesso de base; $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ precipita, mas Cr^{3+} forma o complexo solúvel $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. (c) Adicionar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; Mg^{2+} precipita como MgNH_4PO_4 ; K^+ permanece em solução. (d) Adicionar 6 M de HCl; precipitar Ag^+ como $\text{AgCl}(\text{s})$; Mn^{2+} permanece em solução. **17.81** (a) A base é necessária para aumentar $[\text{PO}_4^{3-}]$ de modo que o produto de solubilidade dos fosfatos metálicos de interesse é ultrapassado e os sais de fosfato precipitam. (b) K_{ps} para os cátions do grupo 3 é muito maior; para exceder K_{ps} , um $[\text{S}^{2-}]$ maior é requerido. (c) Todos devem voltar a dissolver em solução fortemente ácida. **17.83** $\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \{[\text{BH}^-]/[\text{B}]\}$. **17.89** (a) 6,5 mL ácido acético glacial, 5,25 g CH_3COONa . **17.91** (a) O peso molecular do ácido é 94,6 g/mol. (b) $K_a = 1,4 \times 10^{-3}$. **17.97** (a) Uma pessoa que respira normalmente exala $\text{CO}_2(\text{g})$. Uma respiração rápida faz com que o excesso de $\text{CO}_2(\text{g})$ seja removido do sangue. Isso faz com que ambos os equilíbrios na Equação 17.10 se deslocem para a direita, reduzindo $[\text{H}^+]$ no sangue e aumentando o pH do sangue. (b) Quando uma pessoa respira em um saco de papel, o gás no saco contém mais CO_2 do que o ar ambiente. Quando alguém inala o gás do saco, uma pressão parcial maior do que a normal de $\text{CO}_2(\text{g})$ entra nos pulmões e desloca os equilíbrios para a esquerda, aumentando $[\text{H}^+]$ e baixando o pH do sangue. **17.102** A solubilidade do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em 0,50 M NH_4Cl é de 0,11 mol/L. **17.108** $[\text{OH}^-] \geq 1,0 \times 10^{-2}$ M ou $\text{pH} \geq 12,02$. **17.111** (a) O peso molecular do ácido é de 94,5 g/mol. (b) $K_a = 1,3 \times 10^{-5}$. (c) De acordo com o Apêndice D, o ácido butanoico é a correspondência mais próxima para K_a e a massa molar, mas a correspondência não é exata. **17.113** (a) Nas condições especificadas para o estômago, 99,7% da aspirina está presente como moléculas neutras. **17.117** (a) $[\text{Ag}]$ de AgCl é $1,4 \times 10^3$ ppb ou 1,4 ppm. (b) $[\text{Ag}^+]$ de AgBr é 76 ppb. (c) $[\text{Ag}^+]$ de AgI é 0,98 ppb. AgBr manteria $[\text{Ag}^+]$ na faixa correta.

CAPÍTULO 18

18.1 (a) Um volume maior do que 22,4 L. (b) Não. Os volumes relativos de um mol de um gás ideal a 50 km e 85 km dependem da temperatura e da pressão exercida nas duas altitudes. De acordo com a Figura 18.1, o gás ocupará um volume muito maior a 85 km do que a 50 km. (c) Esperamos que os gases se comportem em sua maioria idealmente na termosfera, em torno da estratopausa e na troposfera em baixa altitude. **18.3** (a) A = troposfera, 0–10 km; B = estratosfera, 12–50 km; C = mesosfera, 50–85 km. (b) O ozônio é um poluente na troposfera e filtra a radiação UV na estratosfera. (c) A troposfera. (d) Apenas a região C no diagrama está envolvida em uma aurora boreal, representando uma estreita “fronteira” entre a estratosfera e a mesosfera, a 50 km. (e) A concentração de vapor d’água é maior perto da superfície da Terra na região A e diminui conforme a altitude. As ligações simples da água são suscetíveis à fotodissociação nas regiões B e C, de modo que sua concentração deve ser muito baixa nessas regiões. A concentração relativa de CO_2 , com ligações duplas fortes, aumenta nas regiões B e C, porque é menos suscetível à fotodissociação. **18.5** O Sol. **18.7** $\text{CO}_2(\text{g})$ se

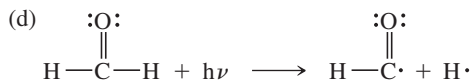
dissolve na água do mar para formar $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$. O pH básico do oceano estimula a ionização do $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ para formar $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ e $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$. Sob condições adequadas, o carbono é removido do mar na forma de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ (conchas do mar, corais, falésias de giz). À medida que o carbono é removido, mais $\text{CO}_2(\text{g})$ dissolve-se para manter o balanço entre os complexos e interativos equilíbrios ácido-base e de precipitação. **18.9** Acima do solo, a evaporação de gases de petróleo na cabeça do poço e nos tanques de resíduos, bem como a evaporação de compostos orgânicos voláteis provenientes das lagoas, são fontes potenciais de contaminação. Abaixo do solo, gases de petróleo e o líquido de *fracking* podem migrar para os lençóis freáticos, tanto os aquíferos superficiais quanto os profundos. **18.11** (a) Seu perfil de temperatura; (b) troposfera, 0 a 12 km; estratosfera, 12 a 50 km; mesosfera, 50 a 85 km; termosfera, 85 a 110 km. **18.13** (a) A pressão parcial de O_3 é $3,0 \times 10^{-7}$ atm ($2,2 \times 10^{-4}$ torr). (b) $7,3 \times 10^{15}$ moléculas $\text{O}_3/1,0$ L de ar. **18.15** $8,6 \times 10^{16}$ moléculas de $\text{CO}/1,0$ L de ar. **18.17** (a) 570 nm; (b) radiação eletromagnética visível. **18.19** (a) Fotodissociação é a clivagem de uma ligação de tal modo que duas espécies neutras são produzidas. Fotoionização é a absorção de um fóton com energia suficiente para remover um elétron, produzindo um íon e o elétron ejetado. (b) A fotoionização do O_2 requer 1.205 kJ/mol. A fotodissociação requer apenas 495 kJ/mol. Em menores altitudes, a radiação solar de alta energia e menor comprimento de onda já foi absorvida. Abaixo de 90 km, a maior concentração de O_2 e a disponibilidade de uma radiação de maior comprimento de onda faz com que o processo de fotodissociação domine. **18.21** Reações de destruição do ozônio, que envolvem somente O_3 , O_2 ou O (estado de oxidação = 0), não envolve uma mudança no estado de oxidação dos átomos de oxigênio. As reações que envolvem o ClO e uma das espécies de oxigênio com estado de oxidação nulo implicam, sim, em uma mudança no estado de oxidação dos átomos de oxigênio. **18.23** (a) Um clorofluorocarboneto é um composto que contém cloro, flúor e carbono, enquanto um hidrofluorocarboneto é um composto que contém hidrogênio, flúor e carbono. Um HFC contém hidrogênio no lugar do cloro presente em um CFC. (b) HFCs são potencialmente menos prejudiciais do que os CFCs, porque sua fotodissociação não produz átomos de Cl, que catalisam a destruição de ozônio. **18.25** (a) A ligação C–F requer mais energia para a dissociação do que a ligação C–Cl e não é facilmente clivada pelos comprimentos de onda disponíveis de luz UV. (b) O cloro está presente como átomos de cloro e moléculas de óxido de cloro, Cl e ClO, respectivamente. **18.27** (a) Metano, CH_4 , surge da decomposição de matéria orgânica por determinados microrganismos; também escapa de depósitos de gás no subsolo. (b) SO_2 é libertado em gases vulcânicos e também produzido por ação bacteriana na decomposição de matéria vegetal e animal. (c) Óxido nítrico, NO, resulta da oxidação de matéria orgânica em decomposição e é formado nos relâmpagos.

18.29 (a)

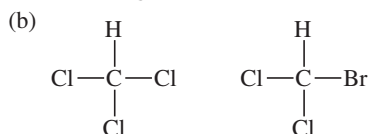


(b) $\text{CaSO}_4(\text{s})$ seria muito menos reativo com a solução ácida, uma vez que isso exigiria uma solução fortemente ácida para deslocar o equilíbrio relevante para a direita: $\text{CaSO}_4(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{HSO}_4^-(\text{aq})$. CaSO_4 protegeria CaCO_3 de um ataque por chuva ácida, mas não proporcionaria a resistência estrutural do calcário. **18.31** (a) Ultravioleta; (b) 357 kJ/mol; (c) a energia média da ligação C–H da Tabela 8.4 é 413 kJ/

mol. A energia de ligação C–H em CH₂O, 357 kJ/mol, é menor que a energia “média” da ligação C–H.



18.33 Energias que entram e que saem compreendem diferentes regiões do espectro eletromagnético. O CO₂ é transparente à radiação visível que entra, mas absorve a radiação infravermelha que sai. **18.35** 0,099 M de Na⁺. **18.37** (a) $3,22 \times 10^3$ g H₂O. (b) A temperatura final é 43,4 °C. **18.39** $4,361 \times 10^5$ g CaO. **18.41** (a) Um lençol freático é água doce (com teor total de sais inferior a 500 ppm) que se encontram sob o solo; representam 20% da água doce do mundo. (b) Um aquífero é uma camada de rocha porosa que retém as águas subterrâneas. **18.43** A pressão mínima exigida para iniciar a osmose inversa é superior a 5,1 atm. **18.45** (a) CO₂(g), HCO₃⁻, H₂O(l), SO₄²⁻, NO₃⁻, HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻; (b) CH₄(g), H₂S(g), NH₃(g), PH₃(g). **18.47** 25,1 g O₂. **18.49** $\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) \longrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq})$. **18.51** 0,42 mol Ca(OH)₂, 0,18 mol Na₂CO₃. **18.53** $\text{FeSO}_4(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 4\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 4\text{OH}^{-}(\text{aq}) + 4\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$; $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{HCO}_3^{-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$. **18.55** (a) triometanos são subprodutos da cloração da água, que contêm um átomo de carbono central ligado a um átomo de hidrogênio e três de halogênio.



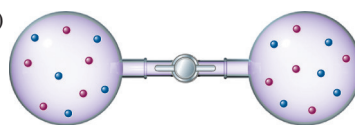
18.57 Quanto menos etapas em um processo, menos desperdício é gerado. Processos com menos etapas requerem menos energia onde ocorrem, para subsequente limpeza ou eliminação de resíduos. **18.59** (a) H₂O; (b) É melhor evitar o desperdício do que tratá-lo. Economia de átomos. Síntese química menos perigosa e fundamentalmente mais segura para prevenção de acidentes. Catálise e projeto para eficiência energética. Matérias-primas devem ser renováveis. **18.61** (a) Água como solvente, pelos critérios 5, 7 e 12. (b) Temperatura da reação 500 K, pelos critérios 6, 12 e 1. (c) Cloreto de sódio como subproduto, de acordo com os critérios 1, 3 e 12. **18.66** Multiplica-se a Equação 18.7 por 2; em seguida, soma-se à Equação 18.9. 2 Cl(g) e 2 ClO(g) cancelam-se em cada um dos lados da equação para produzir a Equação 18.10. **18.69** (a) Um CFC tem ligações C–Cl e ligações C–F. Em um HFC, as ligações C–Cl são substituídas por ligações C–H. (b) O tempo de vida estratosférico é significativo porque, quanto mais tempo uma molécula contendo halogênio existir na estratosfera, maior a probabilidade de que ela encontre luz com energia suficiente para dissociar uma ligação carbono–halogênio. Átomos de halogênio livres são os vilões da destruição do ozônio. (c) HFCs substituíram os CFCs porque é raro que uma luz com energia suficiente para dissociar uma ligação C–F atingirá uma molécula de HFC. Átomos de F são muito menos propensos a serem produzidos por fotodissociação na estratosfera do que os átomos de Cl. (d) A principal desvantagem dos HFCs como substitutos dos CFCs é que eles são potentes gases de efeito de estufa. **18.71** (a) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$; (b) $2\text{CH}_4(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$; (c) 9,5 L de ar seco. **18.75** $7,1 \times 10^8$ m². **18.77** (a) CO₃²⁻ é uma base relativamente forte de Brønsted–Lowry e produz OH⁻ em solução aquosa. Se [OH⁻(aq)] é suficiente para que o quociente

da reação exceda K_{ps} para Mg(OH)₂, o sólido irá precipitar. (b) A essas concentrações de íons, Q > K_{ps} e Mg(OH)₂ precipitará. **18.81** (a) $2,5 \times 10^7$ ton CO₂, $4,2 \times 10^5$ ton SO₂; (b) $4,3 \times 10^5$ ton CaSO₃.

18.85 (a) $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H} \longrightarrow \text{H}\cdot + \cdot\ddot{\text{O}}-\text{H}$; (b) 258 nm; (c) A reação global é O₃(g) + O(g) → 2O₂(g). OH(g) é o catalisador na reação global porque é consumido e depois reproduzido. **18.87** A variação de entalpia na primeira etapa é -141 kJ, na segunda etapa, -249 kJ, na reação global, -390 kJ. **18.90** (a) Velocidade = k[O₃][H]; (b) k_{méd} = $1,13 \times 10^{44}$ M⁻¹ s⁻¹. **18.94** (a) O processo (i) é mais ecológico porque não envolve nem o reagente tóxico fosgênio nem o subproduto HCl. (b) Reação (i): O C no CO₂ é linear com hibridização sp; O C no R–N=C=O é linear com hibridização sp; O C no monômero de uretano é trigonal plano com hibridização sp². Reação (ii): O C no COCl₂ é trigonal plano com hibridização sp²; O C no R–N=C=O é linear com hibridização sp; O C no monômero de uretano é trigonal plano com hibridização sp². (c) A maneira mais ecológica de promover a formação do isocianato é remover o subproduto, seja água ou HCl, da mistura da reação.

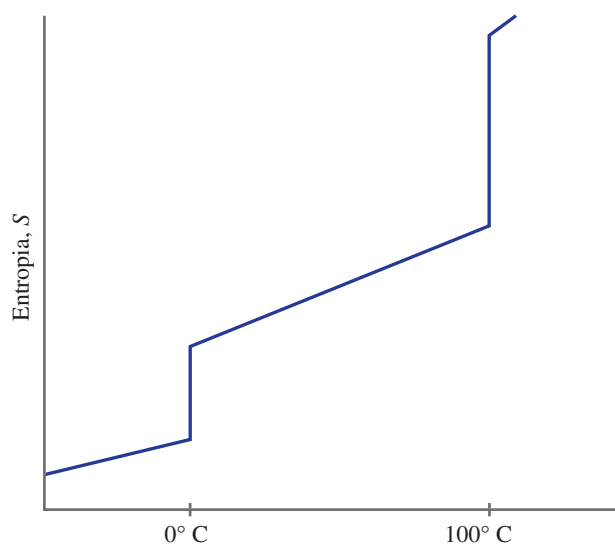
CAPÍTULO 19

19.1(a)



(b) ΔH = 0 para a mistura de gases ideais. Valor de ΔS é positivo porque a desordem do sistema aumenta. (c) O processo é espontâneo e, consequentemente, irreversível. (d) Uma vez que ΔH = 0, o processo não afeta a entropia da vizinhança. **19.4** Tanto ΔH quanto ΔS são positivos. A variação líquida na reação química é a quebra de cinco ligações azul–azul. As entalpias para a quebra de ligações são sempre positivas. Há duas vezes mais moléculas de gás nos produtos, de modo que ΔS é positiva para essa reação. **19.7** (a) A 300 K, ΔG = 0, e o sistema está em equilíbrio. (b) A reação é espontânea para temperaturas acima de 300 K. **19.10** (a) Verdadeira; (b) falsa; (c) falsa; (d) falsa; (e) verdadeira. **19.11** Espontâneos: a, b, c, d; não espontâneos: e. **19.13** (a) Sim. Se ΔS é grande e positivo, ΔG pode ser negativo, mesmo que ΔH seja positivo. (b) Sim. Mudanças de fase são exemplos disso. **19.15** (a) Endotérmico; (b) acima de 100 °C; (c) abaixo de 100 °C; (d) a 100 °C. **19.17** (a) Falsa; (b) verdadeira; (c) falsa; (d) falsa. **19.19** (a) Não. A temperatura é uma função de estado, de modo que uma variação de temperatura não depende do caminho. (b) Não. Um processo isotérmico ocorre em uma temperatura constante. (c) Não. ΔE é uma função de estado. **19.21** (a) Um cubo de gelo pode derreter de forma reversível nas condições de temperatura e pressão, em que o sólido e o líquido estão em equilíbrio. (b) Sabemos que a fusão é um processo que aumenta a energia do sistema, embora não haja variação de temperatura. ΔE não é igual a zero para o processo. **19.23** (a) Verdadeira; (b) verdadeira; (c) falsa. **19.25** (a) A entropia aumenta. (b) 89,2 J/K. **19.27** (a) Falsa; (b) verdadeira; (c) falsa. **19.29** (a) ΔS positiva; (b) ΔS = 1,02 J/K; (c) a temperatura não precisa ser especificada para calcular ΔS, contanto que a expansão seja isotérmica. **19.31** (a) Sim, a expansão é espontânea. (b) Como o gás ideal se expande para o vácuo, não há nada que a “empurre de volta”, de forma que nenhum trabalho é realizado. Matematicamente, w = -P_{ext}ΔV. Uma vez que o gás se expande em um vácuo, P_{ext} = 0 e

$w = 0$. (c) A “força motriz” para a expansão do gás é o aumento da entropia. **19.33** (a) Um aumento da temperatura produz mais microestados disponíveis para um sistema. (b) Uma redução do volume produz menos microestados disponíveis para um sistema. (c) Ao passar de líquido para gás, o número de microestados disponíveis aumenta. **19.35** (a) ΔS é positiva. (b) S do sistema aumenta claramente no Exercício 19.11 (b) e (e); diminui claramente no Exercício 19.11. (c) A variação de entropia é difícil de avaliar no Exercício 19.11 (a) e a definição do sistema em (d) é problemática. **19.37** S aumenta em (a) e (c); S diminui em (b). **19.39** (a) Falsa; (b) verdadeira; (c) falsa; (d) verdadeira. **19.41** (a) Ar(g) ; (b) He(g) a 1,5 atm; (c) um mol de Ne(g) em 15,0 L; (d) $\text{CO}_2(\text{g})$. **19.43** (a) $\Delta S < 0$; (B) $\Delta S > 0$; (c) $\Delta S < 0$; (d) $\Delta S \approx 0$. **19.45** (a)



(b) Água fervente, a 100 °C, tem uma variação de entropia muito maior do que o gelo fundido a 0 °C. **19.47** (a) $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$; (b) $\text{CO}_2(\text{g})$. **19.49** (a) Sc(s) , 34,6 J/mol-K; Sc(g) , 174,7 J/mol-K. De modo geral, a fase gasosa de uma substância tem S° maior do que a fase sólida, devido ao maior volume e à maior liberdade de movimento das moléculas. (b) $\text{NH}_3(\text{g})$, 192,5 J/mol-K; $\text{NH}_3(\text{aq})$, 111,3 J/mol-K. As moléculas na fase gasosa têm mais liberdade de movimento do que as moléculas em solução. (c) 1 mol de $\text{P}_4(\text{g})$, 280 J/K; 2 mols de $\text{P}_2(\text{g})$, $2(218,1) = 436,2$ J/K. Mais partículas têm maior energia de movimento (mais microestados disponíveis). (d) C (diamante), 2,43 J/mol-K; C (grafite), 5,69 J/mol-K. A entropia interna no grafite é maior porque há liberdade de translação entre as folhas planas de átomos de C, enquanto que há pouca liberdade no interior da estrutura de rede covalente do diamante. **19.51** Para elementos com estruturas semelhantes, quanto mais pesados forem os átomos, mais baixas serão as frequências vibracionais para uma dada temperatura. Isso significa que mais vibrações podem ser alcançadas em uma determinada temperatura, resultando em maior entropia absoluta para os elementos mais pesados. **19.53** (a) $\Delta S^\circ = -120,5^\circ \text{ J/K}$. ΔS° é negativa porque há menos mols de gás nos produtos. (b) $\Delta S^\circ = +176,6 \text{ J/K}$. ΔS° é positiva, porque existe mais mols de gás nos produtos. (c) $\Delta S^\circ = +152,39 \text{ J/K}$. ΔS° é positivo porque o produto contém mais partículas totais e mais mols de gás. (d) $\Delta S^\circ = +92,3 \text{ J/K}$. ΔS° é positivo porque existem mais mols de gás nos produtos. **19.55** (a) Sim. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. (b) Não. Se ΔG é positivo, o processo não é espontâneo. (c) Não. Não há relação entre ΔG e a velocidade da reação. **19.57** (a) Exotérmica; (b) ΔS° é negativa; a reação leva a uma redução da desordem.

(c) $\Delta G^\circ = -9,9 \text{ kJ}$. (d) Se todos os reagentes e produtos estiverem presentes em seus estados padrão, a reação será espontânea para frente, a essa temperatura. **19.59** (a) $\Delta H^\circ = -537,22 \text{ kJ}$, $\Delta S^\circ = 13,7 \text{ J/K}$, $\Delta G^\circ = -541,40 \text{ kJ}$, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -541,31 \text{ kJ}$; (b) $\Delta H^\circ = -106,7 \text{ kJ}$, $\Delta H^\circ = -142,2 \text{ kJ}$, $\Delta G^\circ = -64,0 \text{ kJ}$, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -64,3 \text{ kJ}$; (c) $\Delta H^\circ = -508,3 \text{ kJ}$, $\Delta S^\circ = -178 \text{ kJ}$, $\Delta G^\circ = -465,8 \text{ kJ}$, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -455,1 \text{ kJ}$. A discrepância nos valores de ΔG° deve-se a incertezas experimentais nos dados termodinâmicos tabelados. (d) $\Delta H^\circ = -165,9 \text{ kJ}$, $\Delta S^\circ = 1,4 \text{ kJ}$, $\Delta G^\circ = -166,2 \text{ kJ}$, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -166,3 \text{ kJ}$. **19.61** (a) $\Delta G^\circ = -140,0 \text{ kJ}$, espontânea; (b) $\Delta G^\circ = +104,70 \text{ kJ}$, não espontânea; (c) $\Delta G^\circ = +146 \text{ kJ}$, não espontânea; (d) $\Delta G^\circ = -156,7 \text{ kJ}$, espontânea. **19.63** (a) $2 \text{ C}_8\text{H}_{18}(\text{l}) + 25 \text{ O}_2(\text{g}) \longrightarrow 16 \text{ CO}_2(\text{g}) + 18 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$; (b) Visto que ΔS° é positivo, ΔG° é mais negativo do que ΔH° . **19.65** (a) A reação direta é espontânea em baixas temperaturas, mas se torna não espontânea para temperaturas mais elevadas. (b) A reação direta não é espontânea para todas as temperaturas. (c) A reação direta não é espontânea em baixas temperaturas, mas se torna espontânea a temperaturas mais elevadas. **19.67** $\Delta S > 60,8 \text{ J/K}$. **19.69** (a) $T = 330 \text{ K}$; (b) não espontânea. **19.71** (a) $\Delta H^\circ = 155,7 \text{ kJ}$, $\Delta S^\circ = 171,4 \text{ kJ}$. Como ΔS° é positivo, ΔG° torna-se mais negativo com o aumento da temperatura. (b) $\Delta G^\circ = 19 \text{ kJ}$. A reação não é espontânea sob condições padrão a 800 K. (c) $\Delta G^\circ = -15,7 \text{ kJ}$. A reação é espontânea sob condições padrão a 1.000 K. **19.73** (a) $T_e = 79^\circ \text{C}$; (b) Pelo *Handbook of Chemistry and Physics*, 74ª edição, $T_e = 80,1^\circ \text{C}$. Os valores são notavelmente próximos; a pequena diferença deve-se ao desvio do comportamento ideal para o $\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$ e à incerteza experimental na medição do ponto de ebulição e nos dados termodinâmicos.

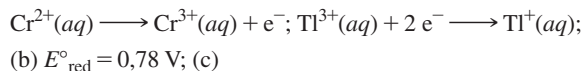
19.75 (a) $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \frac{5}{2} \text{ O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{ CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$; (b) $-1.299,5 \text{ kJ}$ de calor produzido/mol C_2H_2 queimado; (c) $w_{\text{máx}} = -1.235,1 \text{ kJ/mol C}_2\text{H}_2$. **19.77** (a) ΔG diminui; torna-se mais negativo. (b) ΔG aumenta; torna-se mais positivo. (c) ΔG aumenta; torna-se mais positivo. **19.79** (a) $\Delta G^\circ = -5,40 \text{ kJ}$; (b) $\Delta G^\circ = 0,30 \text{ kJ}$. **19.81** (a) $\Delta G^\circ = -16,77 \text{ kJ}$, $K = 870$; (b) $\Delta G^\circ = 8,0 \text{ kJ}$, $K = 0,039$; (c) $\Delta G^\circ = -497,9 \text{ kJ}$, $K = 2 \times 10^{87}$. **19.83** $\Delta H^\circ = 269,3 \text{ kJ}$, $\Delta S^\circ = 0,1719 \text{ kJ/K}$. (a) $P_{\text{CO}_2} = 6,0 \times 10^{-39} \text{ atm}$; (b) $P_{\text{CO}_2} = 1,6 \times 10^{-4} \text{ atm}$. **19.85** (a) $\text{HNO}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{NO}_2^-(\text{aq})$; (b) $\Delta G^\circ = 19,1 \text{ kJ}$; (c) $\Delta G = 0$ no estado de equilíbrio; (d) $\Delta G = -2,7 \text{ kJ}$. **19.87** (a) As grandezas termodinâmicas T , E e S são funções de estado. (b) As grandezas q e w dependem do caminho percorrido. (c) Existe apenas um caminho reversível entre estados. (d) $\Delta E = q_{\text{rev}} + w_{\text{máx}}$, $\Delta S = q_{\text{rev}}/T$. **19.91** (a) 16 arranjos. (b) 1 arranjo. (c) O gás vai adotar espontaneamente o estado com o maior número possível de arranjos para as moléculas, o estado com a máxima desordem. **19.96** (a) Para os três compostos listados, há menos mols de produtos gasosos do que reagentes na reação de formação, por isso, esperamos que ΔS_f° seja negativo. E, se $\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ$ e ΔS_f° é negativo, $-T\Delta S_f^\circ$ é positivo e ΔG_f° é mais positivo do que ΔH_f° . (b) Nesta reação, há mais mols de gás nos produtos, ΔS_f° é positivo, $-T\Delta S_f^\circ$ é negativo e ΔG_f° é mais negativo do que ΔH_f° . **19.101** (a) Para a oxidação da glicose no organismo, $\Delta G^\circ = -2.878,8 \text{ kJ}$, $K = 5 \times 10^{504}$; para a decomposição anaeróbica da glicose, $\Delta G^\circ = -228,0 \text{ kJ}$, $K = 9 \times 10^{39}$; (b) Uma maior quantidade máxima de trabalho, sob condições padrão, pode ser obtida a partir da oxidação da glicose no organismo, porque ΔG° é muito mais negativo. **19.104** (a) $\Delta G = 8,77 \text{ kJ}$; (b) $w_{\text{mín}} = 8,77 \text{ kJ}$. Na prática, uma quantidade maior do que a mínima de trabalho é necessária. **19.107** (a) Acetona, $\Delta S^\circ_{\text{vap}} = 88,4 \text{ J/mol-K}$; éter dimetilico, $\Delta S^\circ_{\text{vap}} = 86,6 \text{ J/mol-K}$; etanol, $\Delta S^\circ_{\text{vap}} = 110 \text{ J/mol-K}$; octano, $\Delta S^\circ_{\text{vap}} = 86,3 \text{ J/mol-K}$; piridina,

$\Delta S^\circ_{\text{vap}} = 90,4 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$. O etanol não obedece à regra de Trouton. (b) A ligação de hidrogênio (no etanol e outros líquidos) leva a uma maior ordenação no estado líquido e a um aumento maior do que o habitual na entropia mediante vaporização. Líquidos que experimentalmente ligação de hidrogênio provavelmente são exceções à regra de Trouton. (c) Devido às fortes interações de ligação de hidrogênio, provavelmente a água não obedece à regra de Trouton. $\Delta S^\circ_{\text{vap}} = 109,0 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$. (d) ΔH_{vap} para $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \approx 36 \text{ kJ/mol}$. **19.114** (a) Para qualquer pressão total dada, a condição de mols iguais dos dois gases pode ser alcançada em alguma temperatura. Para pressões de gás individuais de 1 atm e a uma pressão total de 2 atm, a mistura está em equilíbrio a 328,5 K ou 55,5 °C. (b) 333,0 K ou 60 °C; (c) 374,2 K ou 101,2 °C; (d) A reação é endotérmica, por isso, um aumento no valor de K , conforme calculado nos itens (a) ao (c), deve ser acompanhado por um aumento em T .

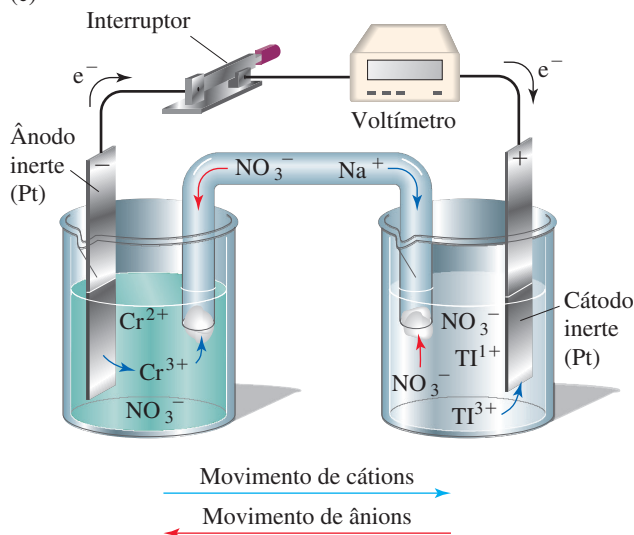
CAPÍTULO 20

20.1 Nesta analogia, o elétron é análogo ao próton (H^+). As reações redox podem ser consideradas reações de transferência de elétrons, assim como as reações ácido-base podem ser reações de transferência de prótons. Os próprios agentes oxidantes são reduzidos; eles ganham elétrons. Um forte agente oxidante seria análogo a uma base forte. **20.3** (a) O processo representa a oxidação. (b) O eletrodo é o ânodo. (c) Quando um átomo neutro perde um elétron de valência, o raio do cátion resultante é menor do que o raio do átomo neutro. **20.7** (a) o sinal de ΔG° é positivo. (b) A constante de equilíbrio é inferior a um. (c) Não. Uma célula eletroquímica com base nesta reação não pode realizar trabalho em sua vizinhança. **20.10** (a) O zinco é o ânodo. (b) A densidade de energia da bateria de óxido de prata é mais semelhante à bateria de níquel cádmio. As massas molares dos materiais do eletrodo e os potenciais de célula dessas duas baterias são mais semelhantes. **20.13** (a) A oxidação representa a perda de elétrons. (b) Os elétrons aparecem do lado dos produtos (lado direito). (c) O oxidante é o reagente que é reduzido. (d) Um agente oxidante é a substância que promove a oxidação; é o oxidante. **20.15** (a) Verdadeira; (b) falsa; (c) verdadeira. **20.17** (a) I, +5 a 0; C, +2 a +4; (b) Hg, +2 a 0; N, -2 a 0; (c) N, +5 a +2; S, -2 a 0. **20.19** (a) Não ocorre oxirredução. (b) O iodo é oxidado; o cloro é reduzido. (c) O enxofre é oxidado; o nitrogênio é reduzido. **20.21** (a) $\text{TiCl}_4(\text{g}) + 2 \text{Mg}(\text{l}) \longrightarrow \text{Ti}(\text{s}) + 2 \text{MgCl}_2(\text{l})$; (b) $\text{Mg}(\text{l})$ é oxidado; $\text{TiCl}_4(\text{g})$ é reduzido. (c) $\text{Mg}(\text{l})$ é o agente redutor; $\text{TiCl}_4(\text{g})$ é o oxidante. **20.23** (a) $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$, oxidação; (b) $\text{TiO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Ti}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, redução; (c) $\text{ClO}_3^-(\text{aq}) + 6 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}_2(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$; (d) $\text{N}_2(\text{g}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 6 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{NH}_4^+(\text{aq})$, redução; (e) $4 \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^-$, oxidação; (f) $\text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^-$, oxidação; (g) $\text{N}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 6 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g}) + 6 \text{OH}^-(\text{aq})$, redução. **20.25** (a) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \Gamma(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + \text{IO}_3^-(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$; agente oxidante, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; agente redutor, Γ ; (b) $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 5 \text{CH}_3\text{OH}(\text{aq}) + 12 \text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow 4 \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 5 \text{HCO}_2\text{H}(\text{aq}) + 12 \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$; agente oxidante, MnO_4^- ; agente redutor, CH_3OH ; (c) $\text{I}_2(\text{s}) + 5 \text{OCl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2 \text{IO}_3^-(\text{aq}) + 5 \text{Cl}^-(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$; agente oxidante, OCl^- ; agente redutor, I_2 ; (d) $\text{As}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2 \text{NO}_3^-(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq}) + \text{N}_2\text{O}_3(\text{aq})$; agente oxidante, NO_3^- ; agente redutor, As_2O_3 ; (e) $2 \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2 \text{MnO}_2(\text{s}) + \text{BrO}_3^-(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$,

agente oxidante, MnO_4^- ; agente redutor, Br^- ; (f) $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq}) + \text{ClO}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{PbO}_2(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$; agente oxidante, $\text{ClO}^-(\text{aq})$; agente redutor, $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$. **20.27** (a) A reação $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ está ocorrendo em ambas as figuras. Na Figura 20.3, os reagentes estão em contato, enquanto na Figura 20.4, a semirreação de oxidação e a semirreação de redução estão ocorrendo em compartimentos separados. Na Figura 20.3, o fluxo de elétrons não pode ser isolado ou utilizado; na Figura 20.4, a corrente elétrica é isolada e flui por meio do voltímetro. (b) Cátions de Na^+ são atraídos para o compartimento catódico a fim de manter o equilíbrio da carga à medida que os íons Cu^{2+} são removidos. **20.29** (a) $\text{Fe}(\text{s})$ é oxidado, $\text{Ag}^+(\text{aq})$ é reduzida. (b) $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$; $\text{Fe}(\text{s}) \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$. (c) $\text{Fe}(\text{s})$ é o ânodo, $\text{Ag}(\text{s})$ é o cátodo. (d) $\text{Fe}(\text{s})$ é negativo; $\text{Ag}(\text{s})$ é positiva. (e) Os elétrons fluem do eletrodo de Fe (-) para o eletrodo de Ag (+). (f) Os cátions migram para o cátodo $\text{Ag}(\text{s})$; os ânions migram para o ânodo $\text{Fe}(\text{s})$. **20.31** A força eletromotriz, fem, é a diferença de energia potencial entre um elétron no ânodo e um elétron no cátodo de uma célula voltaica. (b) Um volt representa a diferença de energia potencial necessária para transmitir um J de energia a uma carga de 1 Coulomb. (c) O potencial de célula, E_{cel} , representa a fem de uma célula eletroquímica. **20.33** (a) $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$; (b) $\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$; (c) um eletrodo padrão de hidrogênio, EPH, tem componentes que estão em condições padrão, 1M $\text{H}^+(\text{aq})$ e $\text{H}_2(\text{g})$ a 1 atm. (c) A lâmina de platina em um EPH serve como transportador inerte de elétrons e uma superfície de reação sólida. **20.35** (a)



(c)



20.37 (a) $E^\circ = 0,823 \text{ V}$; (b) $E^\circ = 1,89 \text{ V}$; (c) $E^\circ = 1,211 \text{ V}$. (d) $E^\circ = 0,62 \text{ V}$. **20.39** (a) $3 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cr}(\text{s}) \longrightarrow 3 \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cr}^{3+}(\text{aq})$, $E^\circ = 1,54 \text{ V}$; (b) Duas das combinações têm valores de E° essencialmente iguais: $2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s}) \longrightarrow 2 \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, $E^\circ = 0,462 \text{ V}$; $3 \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cr}(\text{s}) \longrightarrow 3 \text{Ni}(\text{s}) + 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq})$, $E^\circ = 0,46 \text{ V}$. **20.41** (a) Ânodo, $\text{Sn}(\text{s})$; cátodo, $\text{Cu}(\text{s})$. (b) O eletrodo de cobre ganha massa à medida que o Cu é depositado, e o eletrodo de estanho perde massa à medida que o Sn é oxidado. (c) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Sn}(\text{s}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$. (d) $E^\circ = 0,473 \text{ V}$. **20.43** (a) $\text{Mg}(\text{s})$; (b) $\text{Ca}(\text{s})$; (c) $\text{H}_2(\text{g})$; (d) $\text{BrO}_3^-(\text{aq})$. **20.45** (a) $\text{Cl}_2(\text{aq})$,

oxidante forte; (b) $\text{MnO}_4^-(aq)$, meio ácido, oxidante forte; (c) $\text{Ba}(s)$ redutor forte; (d) $\text{Zn}(s)$, redutor.

20.47 (a) $\text{Cu}^{2+}(aq) < \text{O}_2(g) < \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(aq) < \text{Cl}_2(g) < \text{H}_2\text{O}_2(aq)$; (b) $\text{H}_2\text{O}_2(aq) < \text{I}_2(aq) < \text{Sn}^{2+}(aq) < \text{Zn}(s) < \text{Al}(s)$. **20.49** Al e $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. **20.51** (a) $2 \text{Fe}^{2+}(aq) + \text{S}_2\text{O}_6^{2-}(aq) + 4 \text{H}^+(aq) \longrightarrow 2 \text{Fe}^{3+}(aq) + 2 \text{H}_2\text{SO}_3(aq)$; $2 \text{Fe}^{2+}(aq) + \text{N}_2\text{O}(aq) + 2 \text{H}^+(aq) \longrightarrow 2 \text{Fe}^{3+}(aq) + \text{N}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$; $\text{Fe}^{2+}(aq) + \text{VO}_2^+(aq) + 2 \text{H}^+(aq) \longrightarrow \text{Fe}^{3+}(aq) + \text{VO}^{2+}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$; (b) $E^\circ = -0,17 \text{ V}$, $\Delta G^\circ = 33 \text{ kJ}$; $E^\circ = -2,54 \text{ V}$, $\Delta G^\circ = 4,90 \times 10^2 \text{ kJ}$; $E^\circ = 0,23 \text{ V}$, $\Delta G^\circ = -22 \text{ kJ}$; (c) $K = 1,8 \times 10^{-6} = 10^{-6}$; $K = 1,2 \times 10^{-86} = 10^{-86}$; $K = 7,8 \times 10^3 = 8 \times 10^3$. **20.53** $\Delta G^\circ = 21,8 \text{ kJ}$, $E^\circ_{\text{cél}} = -0,113 \text{ V}$. **20.55** (a) $E^\circ = 0,16 \text{ V}$, $K = 2,54 \times 10^5 = 3 \times 10^5$; (b) $E^\circ = 0,277 \text{ V}$, $K = 2,3 \times 10^9$; (c) $E^\circ = 0,45 \text{ V}$, $K = 1,5 \times 10^{75} = 10^{75}$. **20.57** (a) $K = 9,8 \times 10^2$; (b) $K = 9,5 \times 10^5$; (c) $K = 9,3 \times 10^8$. **20.59** $w_{\text{máx}} = -130 \text{ kJ/mol Sn}$. **20.61** (a) Na equação de Nernst, $Q = 1$, se todos os reagentes e produtos estão em condições padrão. (b) Sim. A equação de Nernst é aplicável à fem da célula fora das condições padrão, por isso deve ser aplicável a temperaturas diferentes de 298 K. São necessários valores de E° para temperaturas diferentes de 298 K. Há uma variável em T no segundo termo. Se for usada a forma abreviada da Equação 20.18, será necessário um coeficiente diferente de 0,0592. **20.63** (a) E diminui; (b) E diminui; (c) E diminui; (d) sem efeito. **20.65** (a) $E^\circ = 0,48 \text{ V}$; (b) $E = 0,53 \text{ V}$; (c) $E = 0,46 \text{ V}$. **20.67** (a) $E^\circ = 0,46 \text{ V}$; (b) $E = 0,37 \text{ V}$. **20.69** (a) O compartimento com $[\text{Zn}^{2+}] = 1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$ é o ânodo. (b) $E^\circ = 0$; (c) $E = 0,0668 \text{ V}$; (d) No compartimento do ânodo, $[\text{Zn}^{2+}]$ aumenta; no compartimento do cátodo $[\text{Zn}^{2+}]$ diminui. **20.71** $E^\circ = 0,763 \text{ V}$, $\text{pH} = 1,6$. **20.73** (a) 464 g de PbO_2 ; (b) $3,74 \times 10^5 \text{ C}$ de carga transferida. **20.75** (a) O ânodo; (b) $E^\circ = 0,50 \text{ V}$; (c) a fem da bateria, 3,5 V, é exatamente o potencial padrão calculado no item (b). (d) Em condições ambiente, $E \approx E^\circ$, então, $\log Q \approx 1$. Considerando que o valor de E° é relativamente constante com a temperatura, o valor do segundo termo na equação de Nernst é aproximadamente zero a 37 °C, e $E \approx 3,5 \text{ V}$. **20.77** (a) A fem da bateria terá um valor menor. (b) Baterias de NiMH usam uma liga como ZrNi_2 , como material do ânodo. Isso elimina os problemas de uso e descarte associados ao Cd, um metal pesado tóxico. **20.79** (a) Quando a bateria está totalmente carregada, a razão molar dos elementos no cátodo é: 0,5 mol de Li^+ para 0,5 mol de Co^{3+} para 0,5 mol de Co^{4+} para 2 mols de O^{2-} . (b) $4,9 \times 10^3 \text{ C}$ de eletricidade entregue na descarga total de uma bateria totalmente carregada. **20.81** A principal vantagem de uma célula a combustível é que o combustível é fornecido continuamente, de modo que ela pode produzir corrente elétrica por um período limitado apenas para a quantidade de combustível disponível. Para a célula a combustível de hidrogênio-oxigênio, isso também é uma desvantagem porque o hidrogênio volátil e explosivo deve ser adquirido e armazenado. As pilhas alcalinas são convenientes, mas têm vida curta, e o descarte de seus sólidos de zinco e manganês é mais problemático do que o descarte de água produzida pela célula a combustível de hidrogênio-oxigênio. **20.83** (a) Ânodo: $\text{Fe}(s) \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(aq) + 2 \text{e}^-$; cátodo: $\text{O}_2(g) + 4 \text{H}^+(aq) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(l)$; (b) $2 \text{Fe}^{2+}(aq) + 3 \text{H}_2\text{O}(l) + 3 \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}(s) + 6 \text{H}^+(aq) + 2 \text{e}^-$; $\text{O}_2(g) + 4 \text{H}^+(aq) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(l)$. **20.85** (a) Mg é chamado de “ânodo de sacrifício” porque tem E°_{red} mais negativo do que o metal da tubulação e é preferencialmente oxidado quando os dois são combinados. Ele é sacrificado para preservar a tubulação. (b) E°_{red} para Mg^{2+} é $-2,37 \text{ V}$, mais negativo do que a maioria dos metais presentes nos tubos, incluindo Fe e Zn. **20.87** Sob condições ácidas, a oxidação de $\text{Zn}(s)$ na presença de ar (O_2), 1,99 V;

$\text{Fe}(s)$, 1,67 V; e $\text{Cu}(s)$, 0,893 V são todos espontâneos. Quando os três metais estiverem em contato, o Zn atuará como um ânodo de sacrifício para ambos, Fe e Cu, mas após o Zn ser esgotado, o Fe será oxidado (corroído). **20.89** (a) *Eletrolise* é um processo eletroquímico impulsionado por uma fonte de energia externa. (b) Por definição, as reações de eletrolise são não espontâneas. (c) $2 \text{Cl}^-(l) \longrightarrow \text{Cl}_2(g) + 2 \text{e}^-$; (d) quando uma solução aquosa de NaCl é submetida a eletrolise, o sódio metálico não é formado porque H_2O é preferencialmente reduzido, formando $\text{H}_2(g)$. **20.91** (a) 236 g de $\text{Cr}(s)$; (b) 2,51 A. **20.93** (a) $4,0 \times 10^5 \text{ g Li}$; (b) a tensão mínima necessária para realizar a eletrolise é 4,41 V. **20.95** O ouro é menos ativo do que o cobre e, portanto, mais difícil de oxidar. Quando o cobre bruto é refinado por eletrolise, Cu é oxidado a partir do ânodo bruto, mas qualquer ouro metálico presente no cobre bruto não é oxidado, ficando disponível para a coleta ao ser acumulado próximo ao ânodo. **20.97** (a) $2 \text{Ni}^+(aq) \longrightarrow \text{Ni}(s) + \text{Ni}^{2+}(aq)$; (b) $3 \text{MnO}_4^{2-}(aq) + 4 \text{H}^+(aq) \longrightarrow 2 \text{MnO}_4^-(aq) + \text{MnO}_2(s) + 2 \text{H}_2\text{O}(l)$; (c) $3 \text{H}_2\text{SO}_3(aq) \longrightarrow \text{S}(s) + 2 \text{HSO}_4^-(aq) + 2 \text{H}^+(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$; (d) $\text{Cl}_2(aq) + 2 \text{OH}^-(aq) \longrightarrow \text{Cl}^-(aq) + \text{ClO}^-(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$. **20.99** (a) $E^\circ = 0,627 \text{ V}$, espontânea; (b) $E^\circ = -0,82 \text{ V}$, não espontânea; (c) $E^\circ = 0,93 \text{ V}$, espontânea; (d) $E^\circ = 0,183 \text{ V}$, espontânea. **20.103** $K = 1,6 \times 10^6$. **20.106** O casco do navio deve ter carga negativa. O navio, como um “eletrodo” de carga negativa, torna-se um local de redução, em vez de oxidação, em um processo eletrolítico. **20.109** $3 \times 10^4 \text{ kWh}$ são necessários. **20.114** (a) $E^\circ = 0,028 \text{ V}$; (b) catodo: $\text{Ag}^+(aq) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(s)$; anodo: $\text{Fe}^{2+}(aq) \longrightarrow \text{Fe}^{3+}(aq) + \text{e}^-$; (c) $\Delta S^\circ = 148,5 \text{ J}$. Visto que ΔS° é positivo, ΔG° se tornará mais negativo e E° mais positivo à medida que a temperatura se eleva. **20.117** K_{ps} para AgSCN é de $1,0 \times 10^{-12}$.

CAPÍTULO 21

21.1(a) ^{24}Ne ; fora; reduzir a razão nêutron-próton via decaimento β ; (b) ^{32}Cl ; fora; aumentar a razão nêutron-próton por meio de emissão de pósitrons ou captura de elétron; (c) ^{108}Sn ; fora; aumentar a razão nêutron-próton via emissão de pósitrons ou captura de elétron; (d) ^{216}Po ; fora; núcleos com $Z \geq 84$, normalmente decaimento via emissão α . **21.6** (a) 7 min; (b) $0,1 \text{ min}^{-1}$; (c) 30% (3/10) da amostra permanecem após 12 min; (d) ^{88}Nb . **21.7** (a) ^{10}B , ^{11}B ; ^{12}C , ^{13}C ; ^{14}N , ^{15}N ; ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O ; ^{19}F ; (b) ^{14}C ; (c) ^{11}C , ^{13}N , ^{15}O , ^{18}F ; (d) ^{11}C . **21.9** (a) 24 prótons, 32 nêutrons; (b) 81 prótons, 112 nêutrons; (c) 18 prótons, 20 nêutrons. **21.11** (a) ^1_0n ; (b) ^4_2He ou α ; (c) $^0_0\gamma$ ou γ . **21.13** (a) $^{90}\text{Rb} \longrightarrow ^{90}\text{Sr} + ^0_{-1}\text{e}$; (b) $^{72}\text{Se} + ^0_{-1}\text{e}$ (elétron orbital) $\longrightarrow ^{72}\text{As}$; (c) $^{76}\text{Kr} \longrightarrow ^{76}\text{Br} + ^0_{-1}\text{e}$; (d) $^{226}\text{Ra} \longrightarrow ^{222}\text{Rn} + ^4_2\text{He}$. **21.15** (a) $^{211}_{82}\text{Pb} \longrightarrow ^{211}_{83}\text{Bi} + ^0_{-1}\beta$; (b) $^{50}_{25}\text{Mn} \longrightarrow ^{50}_{24}\text{Cr} + ^0_{+1}\text{e}$; (c) $^{179}_{74}\text{W} + ^0_{-1}\text{e} \longrightarrow ^{179}_{73}\text{Ta}$; (d) $^{230}_{90}\text{Th} \longrightarrow ^{266}_{88}\text{Ra} + ^4_2\text{He}$. **21.17** Sete emissões alfa, quatro emissões beta. **21.19** (a) Emissão de pósitrons (para números atômicos baixos, a emissão de pósitrons é mais comum do que a captura de elétron); (b) emissão beta; (c) emissão beta; (d) emissão beta. **21.21** (a) $^{40}_{19}\text{K}$, radioativo, próton ímpar, nêutron ímpar; $^{39}_{19}\text{K}$, estável, 20 nêutrons é um número mágico; (b) $^{208}_{83}\text{Bi}$, radioativo, próton ímpar, nêutron ímpar; $^{209}_{83}\text{Bi}$, estável, 126 nêutrons é um número mágico; (c) $^{65}_{28}\text{Ni}$, radioativo, alta razão nêutron-próton; $^{58}_{28}\text{Ni}$, estável, próton par, nêutron par. **21.23** (a) ^4_2He ; (b) $^{40}_{20}\text{Ca}$; (c) $^{126}_{52}\text{Pb}$. **21.25** A partícula alfa, ^4_2He , tem um número mágico tanto de prótons quanto de nêutrons, enquanto que o próton é uma partícula de próton ímpar, nêutron par. Alfa é uma partícula emitida bastante estável, tornando a emissão alfa um processo favorável. O próton não é uma partícula emitida estável, e sua formação não favorece a emissão de prótons como

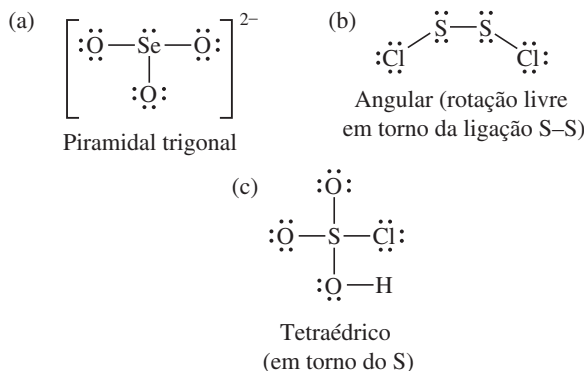
um processo. **21.27** Prótons e partículas alfa têm carga positiva e devem estar se movendo muito rápido para superar as forças eletrostáticas, que os repelem do núcleo-alvo. Nêutrons são eletricamente neutros e não são repelidos pelo núcleo. **21.29** (a) $^{252}_{98}\text{Cf} + ^{10}_5\text{B} \longrightarrow 3\ ^1_0\text{n} + ^{259}_{103}\text{Lr}$; (b) $^1_1\text{H} + ^3_2\text{He} \longrightarrow ^4_2\text{He} + ^1_1\text{H}$; (c) $^1_1\text{H} + ^{11}_5\text{B} \longrightarrow 3\ ^4_2\text{He}$; (d) $^{122}_{53}\text{I} \longrightarrow ^{122}_{54}\text{Xe} + ^0_{-1}\text{e}$; (e) $^{59}_{26}\text{Fe} \longrightarrow ^0_{-1}\text{e} + ^{59}_{27}\text{Co}$. **21.31** (a) $^{238}_{92}\text{U} + ^4_2\text{He} \longrightarrow ^{241}_{94}\text{Pu} + ^1_0\text{n}$; (b) $^{14}_7\text{N} + ^4_2\text{He} \longrightarrow ^{17}_8\text{O} + ^1_1\text{H}$; (c) $^{56}_{26}\text{Fe} + ^4_2\text{He} \longrightarrow ^{60}_{28}\text{Cu} + ^0_{-1}\text{e}$. **21.33** (a) Verdadeira. A constante de velocidade de decaimento e a meia-vida são inversamente proporcionais. (b) Falsa. Se X não for radioativo, sua meia-vida será essencialmente infinita. (c) Verdadeira. Variações na quantidade de A seriam substanciais e mensuráveis no período de 40 anos, enquanto as variações na quantidade de X seriam muito pequenas e difíceis de detectar. **21.35** Um relógio de 50 anos terá apenas 6% de trítio restantes. O mostrador perderá 94% de sua luminosidade. **21.37** A fonte deve ser substituída após 2,18 anos ou 26,2 meses; isso corresponderia a agosto de 2015. **21.39** (a) $1,1 \times 10^{11}$ partículas alfa emitidas em 5,0 min; (b) 9,9 mCi. **21.41** $k = 1,21 \times 10^{-4} \text{ ano}^{-1}$; $t = 4,3 \times 10^3 \text{ ano}$. **21.43** $k = 5,46 \times 10^{-10} \text{ ano}^{-1}$; $t = 3,0 \times 10^9 \text{ ano}$. **21.45** A energia liberada quando um mol de Fe_2O_3 reage é $8,515 \times 10^5 \text{ J}$. A energia liberada quando um mol de ^4_2He é formado a partir de prótons e nêutrons é $2,73 \times 10^{12} \text{ J}$. Trata-se de 3×10^6 ou 3 milhões de vezes mais energia do que a reação da termita. **21.47** $\Delta m = 0,2414960 \text{ uma}$, $\Delta E = 3,604129 \times 10^{-11} \text{ J/}^{27}\text{Al}$ de núcleo necessário, $8,044234 \times 10^{13} \text{ J/}^{100} \text{ g}^{27}\text{Al}$. **21.49** (a) Massa nuclear: ^2H , 2,013553 uma; ^4He , 4,001505 uma; ^6Li , 6,0134771 uma; (b) energia de coesão nuclear: ^2H , $3,564 \times 10^{-13} \text{ J}$; ^4He , $5,5336 \times 10^{-12} \text{ J}$; ^6Li , $5,12602 \times 10^{-12} \text{ J}$. (c) energia de coesão/núcleon: ^2H , $1,782 \times 10^{-13} \text{ J/núcleon}$; ^4He , $1,1334 \times 10^{-12} \text{ J/núcleon}$; ^6Li , $8,54337 \times 10^{-13} \text{ J/núcleon}$. Essa tendência na energia de coesão/núcleon está em conformidade com a curva na Figura 21.12. O valor alto anormal calculado para ^4He também é evidente na figura. **21.51** (a) $1,71 \times 10^5 \text{ kg/d}$; (b) $2,1 \times 10^8 \text{ g}^{235}\text{U}$. **21.53** (a) ^{59}Co , que tem a maior energia de coesão por núcleon, e a energia de coesão dá origem à perda de massa. **21.55** (a) NaI é uma boa fonte de iodo, porque representa uma grande porcentagem de sua massa; ele é completamente dissociado em íons em solução aquosa, e o iodo sob a forma de $\text{I}^-(\text{aq})$ é móvel e imediatamente disponível para biocaptação. (b) Um contador Geiger colocado próximo à tireoide imediatamente após a ingestão vai registrar o valor de base, em seguida, aumentar gradualmente de sinal até que a concentração de iodo na tireoide atinja o seu máximo. Ao longo do tempo, o iodo-131 decai, e o sinal diminui. (c) O iodo radioativo vai decair para 0,01% da quantidade original em cerca de 82 dias. **21.57** (a) As características (ii) e (iv) são necessárias para o combustível em uma usina de energia nuclear. (b) ^{235}U . **21.59** As barras de controle de um reator nuclear regulam o fluxo de nêutrons para manter a cadeia da reação autossustentável e também para evitar o superaquecimento do núcleo do reator. São constituídas de materiais como boro ou cádmio que absorvem nêutrons. **21.61** (a) $^1_1\text{H} + ^1_1\text{H} \longrightarrow ^2_2\text{He} + ^1_0\text{n}$; (b) $^{239}_{92}\text{U} + ^1_0\text{n} \longrightarrow ^{133}_{51}\text{Sb} + ^{98}_{41}\text{Nb} + 9^1_0\text{n}$. **21.63** (a) $\Delta m = 0,006627 \text{ g/mol}$; $\Delta E = 5,956 \times 10^{11} \text{ J} = 5,956 \times 10^8 \text{ kJ/mol } ^1_1\text{H}$; (b) A temperatura extremamente alta é necessária para superar as repulsões da carga eletrostática entre os núcleos, de modo que eles possam se unir para reagir. **21.65** (a) Reator de água fervente; (b) reator regenerador rápido; (c) reator refrigerado a gás. **21.67** Abstração de hidrogênio: $\text{RCOOH} + \text{OH} \longrightarrow \text{RCOO} + \text{H}_2\text{O}$; desprotonação: $\text{RCOOH} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{RCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$. O radical hidroxila é mais tóxico para os sistemas vivos porque produz outros radicais quando re-

age com moléculas no organismo. O íon hidróxido, OH^- , por outro lado, será facilmente neutralizado no ambiente tamponado da célula. As reações ácido-base do OH^- costuma ser muito menos prejudiciais para o organismo do que a cadeia de reações redox iniciadas pelo radical OH^\cdot . **21.69** (a) $5,3 \times 10^8 \text{ dis/s}$, $5,3 \times 10^8 \text{ Bq}$; (b) $6,1 \times 10^2 \text{ mrad}$, $6,1 \times 10^{-3} \text{ Gy}$; (c) $5,8 \times 10^3 \text{ mrem}$, $5,8 \times 10^{-2} \text{ Sv}$. **21.72** $^{210}_{82}\text{Pb}$. **21.74** (a) $^{36}_{17}\text{Cl} \longrightarrow ^{36}_{18}\text{Ar} + ^0_{-1}\text{e}$; (b) $^{35}_{17}\text{Cl}$ e $^{37}_{17}\text{Cl}$ têm, ambos, um número ímpar de prótons, mas um número par de nêutrons. $^{36}_{17}\text{Cl}$ tem um número ímpar de prótons e nêutrons, por isso é menos estável do que os outros dois isótopos. **21.76** (a) $^6_3\text{Li} + ^{56}_{28}\text{Ni} \longrightarrow ^{62}_{31}\text{Ga}$; (b) $^{40}_{20}\text{Ca} + ^{248}_{96}\text{Cm} \longrightarrow ^{147}_{62}\text{Sm} + ^{141}_{54}\text{Xe}$; (c) $^{88}_{38}\text{Sr} + ^{84}_{36}\text{Kr} \longrightarrow ^{116}_{46}\text{Pd} + ^{56}_{28}\text{Ni}$; (d) $^{40}_{20}\text{Ca} + ^{238}_{92}\text{U} \longrightarrow ^{70}_{30}\text{Zn} + 4\ ^1_0\text{n} + 2\ ^{102}_{41}\text{Nb}$. **21.80** $k = 9,2 \times 10^{-13} \text{ s}^{-1}$; $N = 9,7 \times 10^{20}$ átomos de Pu; velocidade = $8,9 \times 10^8$ contagens/s. **21.84** ^9Be , $8,612 \times 10^{-13} \text{ J/núcleon}$; ^9Be , $1,035 \times 10^{-12} \text{ J/núcleon}$; ^{10}Be , $1,042 \times 10^{-12} \text{ J/núcleon}$. As energias de coesão/núcleon para ^9Be e ^{10}Be são muito semelhantes; a de ^{10}Be é um pouco mais alta. **21.90** $1,4 \times 10^4 \text{ kg C}_8\text{H}_{18}$.

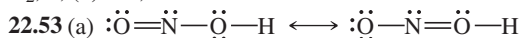
CAPÍTULO 22

22.1 (a) C_2H_4 , a estrutura à esquerda, é o composto estável. O carbono pode formar fortes ligações múltiplas para satisfazer a regra do octeto, enquanto que o silício não pode. (b) A geometria em torno dos átomos centrais no C_2H_4 é trigonal plana. **22.3** As moléculas (b) e (d) terão a estrutura de gangorra mostrada na figura. **22.6** O gráfico mostra a tendência na densidade (c) para os elementos do grupo 6A. Descendo pela família, a massa atômica aumenta mais rápido do que o volume atômico (raio), e a densidade aumenta. **22.9** O composto da esquerda, com o anel de três membros tensionados, geralmente, será o mais reativo. Quanto maior for o desvio dos ângulos de ligação ideais, maior será a tensão na molécula e, geralmente, mais reativa ela será. **22.11** Metais: (b) Sr, (c) Mn, (e) Na; não metais: (a) P, (d) Se, (f) Kr; metaloides: nenhum. **22.13** (a) O; (b) Br; (c) Ba; (d) O; (e) Co; (f) Br. **22.15** (a) O N é um átomo central pequeno demais para acomodar cinco átomos de flúor e não tem orbitais d disponíveis, fato que poderia ajudar a acomodar mais de oito elétrons. (b) Si não mostra facilidade em formar ligações π , que são necessárias para satisfazer a regra do octeto para ambos os átomos da molécula. (c) O As tem eletronegatividade inferior ao N; isto é, cede mais facilmente elétrons a um receptor sendo oxidado mais facilmente. **22.17** (a) $\text{NaOCH}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{NaOH}(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{OH}(\text{aq})$; (b) $\text{CuO}(\text{s}) + 2\text{HNO}_3(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$; (c) $\text{WO}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{W}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$; (d) $4\text{NH}_2\text{OH}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 6\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{N}_2(\text{g})$; (e) $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s}) + 12\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 4\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{CH}_4(\text{g})$. **22.19** (a) ^1_1H , prótio; ^2_1H , deutério; ^3_1H , trítio; (b), por ordem decrescente de abundância natural: prótio > deutério > trítio; (c) O trítio é radioativo. (d) $^3_1\text{H} \longrightarrow ^3_2\text{He} + ^0_{-1}\text{e}$. **22.21** Conforme outros elementos do grupo 1A, o hidrogênio tem apenas um elétron de valência e o seu máximo estado de oxidação comum é +1. **22.23** (a) $\text{Mg}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Mg}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$; (b) $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{1100^\circ} \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$; (c) $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{1100^\circ} \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$. **22.25** (a) $\text{NaH}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{NaOH}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$; (b) $\text{Fe}(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$; (c) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HBr}(\text{g})$; (d) $2 + \text{Na}(\text{l}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NaH}(\text{s})$; (e) $\text{PbO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta} \text{Pb}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. **22.27** (a) Iônico; (b) molecular; (c) metálico. **22.29** Os combustíveis para veículos produzem energia por meio de reações de combustão. A combustão do hidrogênio é muito exotérmica, e o seu único produto, H_2O ,

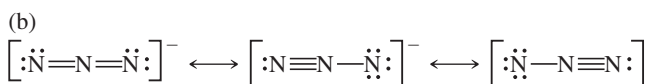
não é poluente. **22.31** O xenônio tem energia de ionização menor do que o argônio; visto que os elétrons de valência não são tão fortemente atraídos para o núcleo, eles são mais facilmente promovidos a um estado em que o átomo pode formar ligações com o flúor. Além disso, Xe é maior e pode acomodar mais facilmente um octeto expandido de elétrons. **22.33** (a) $\text{Ca}(\text{OBr})_2$, Br, +1; (b) HBrO_3 , Br, +5; (c) XeO_3 , Xe, +6; (d) ClO_4^- , Cl, +7; (e) HIO_2 , I, +3; (f) IF_5 , I, +5; F, -1. **22.35** (a) cloreto de ferro(III), Cl, +5; (b) ácido cloroso, Cl, +3; (c), hexafluoreto de xenônio, F, -1; (d) pentafluoreto de bromo, Br, +5; F, -1; (e) tetrafluoreto óxido de xenônio, F, -1; (f) ácido iódico, I, +5. **22.37** (a) As forças intermoleculares de van der Waals aumentam com o aumento do número de elétrons nos átomos. (b) F_2 reage com a água: $\text{F}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2 \text{HF}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$. Isto é, o flúor é um agente oxidante muito forte para existir em água. (c) HF tem uma vasta ligação de hidrogênio. (d) O poder oxidante está relacionado à eletronegatividade. Eletronegatividade e redução do poder oxidante na ordem dada. **22.39** (a) $2\text{HgO}(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} 2 \text{Hg}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$; (b) $2 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} 2 \text{CuO}(\text{s}) + 4 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$; (c) $\text{PbS}(\text{s}) + 4 \text{O}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 4 \text{O}_2(\text{g})$; (d) $2 \text{ZnS}(\text{s}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{ZnO}(\text{s}) + 2 \text{SO}_2(\text{g})$; (e) $2 \text{K}_2\text{O}_2(\text{s}) + 2 \text{CO}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{K}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$; (f) $3 \text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow{h\nu} 2 \text{O}_3(\text{g})$. **22.41** (a) ácido; (b) ácido; (c) anfotérico; (d) base. **22.43** (a) H_2SeO_3 , Se, +4; (b), KHSO_3 , S, +4; (c) H_2Te , Te, -2; (d) CS_2 , S, -2; (e) CaSO_4 , S, +6; (f) CdS , S, -2; (g) ZnTe , Te, -2. **22.45** (a) $2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$; (b) $\text{Br}_2(\text{l}) + \text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{Br}^-(\text{aq}) + \text{S}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$; (c) $2 \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 6 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 5 \text{S}(\text{s}) + 8 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$; (d) $2 \text{NO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{aq}) + \text{S}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

22.47

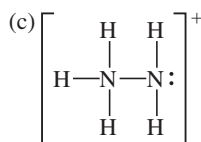
22.49 (a) $\text{SO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HSO}_3^-(\text{aq})$; (b) $\text{ZnS}(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{aq}) \longrightarrow \text{ZnCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$; (c) $8 \text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{S}_8(\text{s}) \longrightarrow 8 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$; (d) $\text{SO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7(\text{l})$. **22.51** (a) NaNO_2 , -3; (b) NH_3 , -3; (c) N_2O , +1; (d) de NaCN , -3; (e), HNO_3 , +5; (f), NO_2 , +4; (g) N_2 , 0; (h) BN , -3.



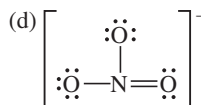
A molécula é angular em torno dos átomos centrais de oxigênio e nitrogênio; os quatro átomos não precisam ser coplanares. A forma mais à direita não minimiza as cargas formais e é menos importante no modelo de ligação. O estado de oxidação do N é +3.



A molécula é linear. O estado de oxidação do N é -1/3.



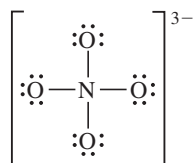
A geometria é tetraédrica em torno do nitrogênio da esquerda, e piramidal trigonal em torno do da direita. O estado de oxidação do N é -2.



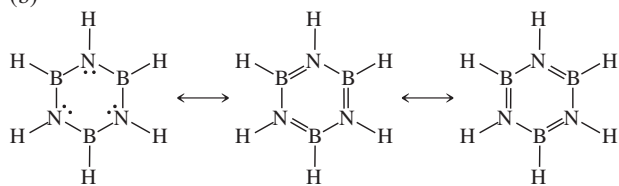
O íon é trigonal plano; tem três formas de ressonância equivalentes. O estado de oxidação do N é +5.

22.55 (a) $\text{Mg}_3\text{N}_2(\text{s}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 3 \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2 \text{NH}_3(\text{aq})$; (b) $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$, reação redox; (c) $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{NO}_3^-(\text{aq})$; (d) $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq})$; (e) $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, reação redox. **22.57** (a) $\text{HNO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{NO}_3^-(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$; (b) $\text{N}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$. **22.59** (a) H_3PO_3 , +3; (b), $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, +5; (c), SbCl_3 , +3; (d) Mg_3As_2 , +5; (e) P_2O_5 , +5; (f) Na_3PO_4 , +5. **22.61** (a) O fósforo é um átomo maior que o nitrogênio, e P tem orbitais 3d energeticamente disponíveis, que participam da ligação, mas o nitrogênio não. (b) Somente um dos três hidrogênios no H_3PO_2 está ligado ao oxigênio. Os outros dois estão ligados diretamente ao átomo de fósforo e não são facilmente ionizados. (c) PH_3 é uma base mais fraca do que H_2O , portanto, qualquer tentativa de adicionar H^+ ao PH_3 na presença de H_2O resulta na protonação de H_2O . (d) As moléculas de P_4 no fósforo branco têm ângulos de ligação mais severamente tensionados do que as cadeias no fósforo vermelho, fazendo com que o fósforo branco seja mais reativo. **22.63** (a) $2 \text{Ca}_3\text{PO}_4(\text{s}) + 6 \text{SiO}_2(\text{s}) + 10 \text{C}(\text{s}) \longrightarrow \text{P}_4(\text{g}) + 6 \text{CaSiO}_3(\text{l}) + 10 \text{CO}(\text{g})$; (b) $\text{PBr}_3(\text{l}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_3\text{PO}_3(\text{aq}) + \text{HBr}(\text{aq})$; (c) $4 \text{PBr}_3(\text{g}) + 6 \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{P}_4(\text{g}) + 12 \text{HBr}(\text{g})$. **22.65** (a) HCN ; (b) $\text{Ni}(\text{CO})_4$; (c) $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$; (d) CaC_2 ; (e) K_2CO_3 . **22.67** (a) $\text{ZnCO}_3(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \text{ZnO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$; (b) $\text{BaC}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$; (c) $2 \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 4 \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$; (d) $\text{CS}_2(\text{g}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{SO}_2(\text{g})$; (e) $\text{Ca}(\text{CN})_2(\text{s}) + 2 \text{HBr}(\text{aq}) \longrightarrow \text{CaBr}_2(\text{aq}) + 2 \text{HCN}(\text{aq})$. **22.69** (a) $2 \text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{NH}_3(\text{g}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow{800^\circ\text{C}} 2 \text{HCN}(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$; (b) $\text{NaHCO}_3(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Na}^+(\text{aq})$; (c) $2 \text{BaCO}_3(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{SO}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{BaSO}_4(\text{s}) + 2 \text{CO}_2(\text{g})$. **22.71** (a) H_3BO_3 , 3; (b) SiBr_4 , 4; (c), PbCl_2 , +2; (d) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, +3; (e) B_2O_3 , +3; (f) GeO_2 , +4. **22.73** (a) Estanho; (b) carbono, silício e germânio; (c) silício. **22.75** (a) Tetraédrica. (b) Provavelmente, o ácido metasilícico adota a estrutura de tira única da cadeia de silicato mostrada na Figura 22.33; (b) a razão Si para O está correta e há dois átomos terminais de O por Si, que podem acomodar os dois átomos de H associados a cada átomo de Si do ácido. **22.77** (a) Dois Ca^{2+} ; (b) dois OH^- . **22.79** (a) O diborano tem átomos de H em ponte que ligam os dois átomos de B. A estrutura do etano possui os átomos de carbono ligados diretamente, sem átomos em ponte. (b) B_2H_6 é uma molécula deficiente de elétrons. Os 6 pares de elétrons de valência estão todos envolvidos na ligação sigma B-H, de modo que a única maneira de satisfazer a regra do octeto no B é ter os átomos de H em ponte mostrados na Figura 22.35. (c) O termo *hidrídrico* indica que os átomos de H no B_2H_6 têm mais densidade eletrônica do que a quantidade habitual para um átomo de H ligado covalentemente. **22.81** (a)

Falsa; (b) verdadeira; (c) falsa; (d) verdadeira; (e) verdadeira; (f) verdadeira; (g) falsa. **22.84** (a) SO_3 ; (b) Cl_2O_5 ; (c) N_2O_3 ; (d) CO_2 ; (e) P_2O_5 . **22.88** (a) PO_4^{3-} , +5; NO_3^- , +5. (b) A estrutura de Lewis para NO_4^{3-} seria:

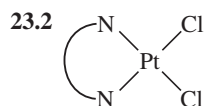


A carga formal do N é +1 e em cada átomo de O, -1. Os quatro átomos eletronegativos de oxigênio retiram densidade eletrônica do nitrogênio, deixando-o deficiente. Visto que o N pode formar um máximo de quatro ligações, não pode formar uma ligação π com um ou mais dos átomos de O para recuperar densidade eletrônica, assim como ocorre com o átomo de P no PO_4^{3-} . Além disso, a menor distância N-O levaria a um tetraedro compacto de átomos de O, sujeitos à maior repulsão estérica. **22.92** (a) $1,94 \text{ g} \times 10^3 \text{ g H}_2$; (b) $2,16 \times 10^4 \text{ L H}_2$; (c) $2,76 \times 10^5 \text{ kJ}$. **22.94** (a) $-285,83 \text{ kJ/mol de H}_2$; $-890,4 \text{ kJ/mol CH}_4$; (b) $-141,79 \text{ kJ/g H}_2$; $-55,50 \text{ kJ/g CH}_4$; (c) $1,276 \times 10^4 \text{ kJ/m}^3 \text{ H}_2$; $3,975 \times 10^4 \text{ kJ/m}^3 \text{ CH}_4$. **22.96** (a) $[\text{HClO}] = 0,036 \text{ M}$; (b) $\text{pH} = 1,4$. **22.99** (a) $\text{SO}_2(\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{S}(\text{aq}) \longrightarrow 3 \text{ S}(\text{s})$ ou $+2 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$ ou $8 \text{ SO}_2(\text{g}) + 16 \text{ H}_2\text{S}(\text{aq}) \longrightarrow 3 \text{ S}_8(\text{s}) + 16 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$; (b) $4,0 \times 10^3 \text{ mol} = 9,7 \times 10^4 \text{ L H}_2\text{S}$; (c) $1,9 \times 10^5 \text{ g S}$ produzidos. **22.101** As entalpias médias das ligações são H-O, 463 kJ; H-S, 367 kJ; H-Se, 316 kJ; H-Te, 266 kJ. A entalpia de ligação H-X diminui de forma constante na série. A origem desse efeito é, provavelmente, o tamanho crescente do orbital de X, com o qual o orbital 1s do hidrogênio deve se sobrepor. **22.105** A dimetilhidrazina produz 0,0369 mol de gás por grama de reagentes, enquanto a metilhidrazina produz 0,0388 mol de gás por grama de reagentes. A metilhidrazina tem propulsão marginalmente maior. **2.107** (a) $3 \text{ B}_2\text{H}_6(\text{g}) + 6 \text{ NH}_3(\text{g}) \longrightarrow 2 (\text{BH})_3(\text{NH})_3(\text{l}) + 12 \text{ H}_2(\text{g})$; $3 \text{ LiBH}_4(\text{s}) + 3 \text{ NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \longrightarrow 2 (\text{BH})_3(\text{NH})_3(\text{l}) + 9 \text{ H}_2(\text{g}) + 3 \text{ LiCl}(\text{s})$; (b)



(c) 2,40 g $(\text{BH})_3(\text{NH})_3$

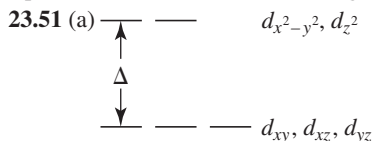
CAPÍTULO 23



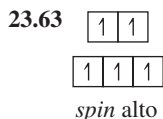
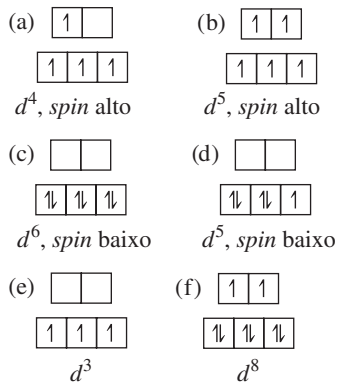
(a) O número de coordenação é 4. (b) A geometria de coordenação é quadrática plana. (c) O estado de oxidação é +2. **23.6** Moléculas (1), (3) e (4) são quirais porque suas imagens especulares não são superponíveis sobre as moléculas originais. **23.8** (a) Diagrama (4); (b) diagrama (1); (c) diagrama (3); (d) diagrama (2). **23.11** A contração dos lantanídeos explica a tendência (c). Contração dos lantanídeos é o nome dado à redução do tamanho atômico em razão do aumento da carga nuclear efetiva à medida que nos movemos pelos lantanídeos e além deles. Esse efeito

compensa o aumento esperado no tamanho atômico, passando dos elementos de transição do período 5 para o período 6. **23.13** (a) Ti^{2+} , $[\text{Ar}]3d^2$; (b), Ti^{4+} , $[\text{Ar}]$; (c) Ni^{2+} , $[\text{Ar}]3d^8$; (d) Zn^{2+} , $[\text{Ar}]3d^{10}$. **23.15** (a) Ti^{3+} , $[\text{Ar}]3d^1$; (b), Ru^{2+} , $[\text{Kr}]4d^6$; (c) Au^{3+} , $[\text{Xe}]4f^{14}5d^8$; (d) Mn^{4+} , $[\text{Ar}]3d^3$. **23.17** (a) Os elétrons desemparelhados em um material paramagnético fazem com que ele seja fracamente atraído por um campo magnético. **23.19** O diagrama mostra um material com *spins* desalinhados que se alinham na direção do campo magnético aplicado. Trata-se de um material paramagnético. **23.21** (a) Valência primária é quase igual ao número de oxidação. Este é um termo mais amplo do que carga iônica, mas complexos de Werner contêm íons metálicos em que carga do cátion e número de oxidação são iguais. (b) Número de coordenação é o termo moderno para valência secundária. (c) O NH_3 pode servir como ligante porque tem um par de elétrons não compartilhado, enquanto o BH_3 não. Ligantes são as bases de Lewis nas interações metal-ligante. Como tal, devem possuir pelo menos um par de elétrons não compartilhado. **23.23** (a) +2; (b) 6; (c) precipitará 2 mols de $\text{AgBr}(\text{s})$ por mol de complexo. **23.25** (a) Número de coordenação = 4, número de oxidação = 2; (b) 5, +4; (c) 6, +3; (d) 5, +2; (e) 6, +3; (f) 4, +2. **23.27** (a) Um ligante monodentado liga-se a um metal por meio de um átomo; um ligante bidentado liga-se por meio de dois átomos. (b) Três ligantes bidentados preenchem a esfera de coordenação de um complexo hexacoordenado. (c) Um ligante tridentado tem pelo menos três átomos com pares de elétrons não compartilhados com orientação correta para se ligarem simultaneamente a um ou mais íons metálicos. **23.29** (a) *Orto*-fenantrolina, *o*-phen, é bidentada; (b) oxalato, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, é bidentado; (c), etilenodiaminotetraacetato, EDTA, é pentadentado; (d) etilenodiamino, en, é bidentado. **23.31** (a) O termo efeito quelato refere-se à estabilidade especial associada à formação de um complexo metálico, contendo um ligante polidentado (quelato) em relação a um complexo contendo apenas ligantes monodentados. (b) O aumento na entropia $+\Delta S$ associada à substituição de um ligante quelante por dois ou mais ligantes monodentados geralmente origina ao *efeito quelato*. Reações químicas com $+\Delta S$ tendem a ser espontâneas, têm ΔG negativa e grandes valores de K . (c) Ligantes polidentados são usados como agentes sequestrantes para ligar íons metálicos e impedir que eles sofram reações químicas indesejadas sem ter que removê-los da solução. **23.33** Falso. O ligante não é um típico ligante bidentado. A molécula inteira é plana, e os anéis benzênicos em cada lado dos dois átomos de N inibem sua aproximação na orientação correta para que ocorra a quelação. **23.35** (a) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$; (b) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]_2\text{SO}_4$; (c) $[\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Br}_2$; (d) $\text{K}[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_4]$; (e) $[\text{Zn}(\text{en})_2][\text{HgI}_4]$. **23.37** (a) Cloreto de tetraminodiclororródio(III); (b) hexaclorotitanato(IV) de potássio; (c) tetracloroxomolibdênio(VI); (d) brometo de tetraqua(oxalato)platina(IV). **23.39** (a) Complexos 1, 2 e 3 podem ter isômeros geométricos; cada um tem isômeros *cis-trans*. (b) Complexo 2 pode ter isômeros de ligação, devido à presença do ligante nitrato. (c) O isômero geométrico *cis* do complexo 3 pode ter isômeros óticos; (d) Complexo 1 pode ter isômeros de esfera de coordenação. É o único complexo com um contra-íon, que também pode ser um ligante. **23.41** Sim. Nenhum isômero estrutural ou estereoisômeros são possíveis para um complexo tetraédrico MA_2B_2 . O complexo deve ser quadrático plano com isômeros geométricos *cis* e *trans*. **23.43** (a) Um isômero; (b) isômeros *trans* e *cis* com ângulos Cl-Ir-Cl de 180° e 90° , respectivamente; (c) isômeros *trans* e *cis* com ângulos Cl-Fe-Cl de 180° e 90° , respectivamente. O isômero *cis* é óticamente ati-

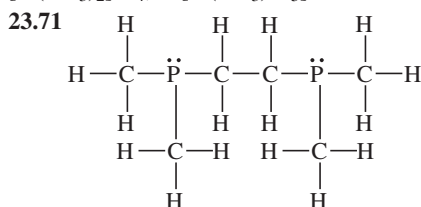
vo. **23.45** (a) Azul; (b) $E = 3,26 \times 10^{-19}$ J/fóton; (c) $E = 196$ kJ/mol. **23.47** (a) Diamagnético. Zn^{2+} , $[Ar]3d^{10}$. Não há elétrons desemparelhados. (b) Diamagnético. Pd^{2+} , $[Kr]4d^8$. Complexos quadráticos planos, com 8 elétrons- d costumam ser diamagnéticos, em especial com um centro de metal pesado como Pd. (c) Paramagnético. V^{3+} , $[Ar]3d^2$. Os dois elétrons- d seriam desemparelhados em qualquer um dos diagramas de níveis de energia dos orbitais- d . **23.49** A maior parte da atração entre um íon metálico e um ligante é eletrostática. Seja a interação íon-íon ou íon-dipolo, o ligante é fortemente atraído para o centro metálico e pode ser modelado como uma carga negativa pontual.



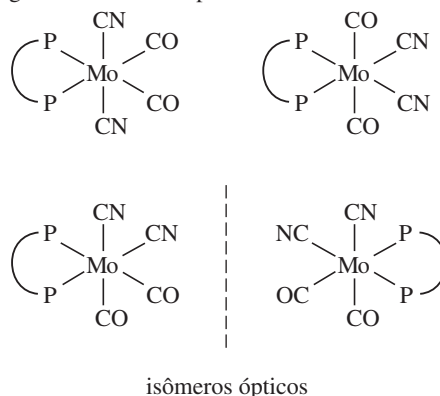
(b) A magnitude do Δ e a energia da transição $d-d$ para um complexo d^1 são iguais. (c) $\Delta = 220$ kJ/mol. **23.53** (a) Cu^{2+} , $[Ar]3d^9$. Uma vez que os dois minerais são coloridos, os íons cobre neles devem estar no estado de oxidação +2. (b) Azurita terá, provavelmente, maior Δ . Ela absorve a luz visível laranja, que tem comprimentos de onda mais curtos do que a luz vermelha absorvida pela malaquita. **23.55** (a) Ti^{3+} , d^1 ; (b), Co^{3+} , d^6 ; (c) Ru^{3+} , d^5 ; (d) Mo^{5+} , d^1 ; (e) Re^{3+} , d^4 . **23.57** Sim. Um ligante de campo fraco leva a um pequeno valor de Δ e a um pequeno desdobramento na energia dos orbitais d . Se o desdobramento na energia de um complexo é menor do que a necessária para emparelhar elétrons em um orbital, o complexo é de *spin* alto. **23.59** (a) Mn, $[Ar]4s^23d^5$; Mn^{2+} , $[Ar]3d^5$; 1 elétron não emparelhado; (b) Ru, $[Kr]5s^14d^7$; Ru^{2+} , $[Kr]4d^6$; 0 elétrons desemparelhados; (c) Rh, $[Kr]5s^14d^8$; Rh^{2+} , $[Kr]4d^7$; 1 elétron não emparelhado. **23.61** Todos os complexos neste exercício são octaédricos hexacoordenados.



23.67 $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$; $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$; $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$; $[Pt(NH_3)_2]Cl_4$; $K[Pt(NH_3)Cl_5]$.

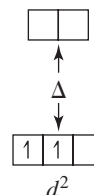


Tanto dmpe quanto en são ligantes bidentados, coordenando-se através do P e do N, respectivamente. Visto que o fósforo é menos eletronegativo do que N, dmpe é um doador de par de elétrons e uma base de Lewis mais fortes do que o en. O dmpe cria um campo ligante mais forte e está mais elevado na série espectroquímica. Estruturalmente, o dmpe ocupa um volume maior do que o en. As ligações M-P são mais longas do que as ligações M-N, e os dois grupos $-CH_3$ em cada átomo de P no dmpe criam maior impedimento estérico do que os átomos de H no N do en. (b) O estado de oxidação do Mo é zero. (c) O símbolo \widehat{PP} representa o ligante bidentado dmpe.

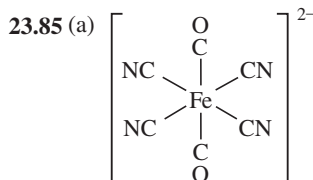


23.74 (a) Ferro; (b) magnésio; (c) ferro. **23.76** (a) Pentacarbonylnífero(0). (b) O estado de oxidação do ferro deve ser zero. (c) Dois. Um isômero tem NC em uma posição axial e o outro em uma posição equatorial.

23.78 (a)



(b) Esses complexos são coloridos porque o desdobramento de energia do campo cristalino, Δ , encontra-se na porção visível do espectro eletromagnético. A luz visível com $\lambda = hc/\Delta$ é absorvida pelo complexo, promovendo um dos elétrons d para um orbital d de maior energia. Os comprimentos de onda remanescentes são refletidos ou transmitidos; a combinação desses comprimentos de onda é a cor que vemos. (c) $[V(H_2O)_6]^{3+}$ absorverá a luz com maior energia porque tem Δ maior do que $[VF_6]^{3-}$. H_2O está no meio da série espectroquímica e produz Δ maior do que o F^- , um ligante de campo fraco. **23.80** $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, amarelo; $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, rosa; $[CoCl_4]^{2-}$, azul.

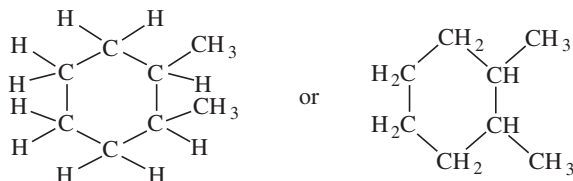


(b) dicarboniltetracianoferrato(II) de sódio; (c) +2, elétrons 6 d ; (d) espera-se que o complexo seja de *spin* baixo. O cianeto (e a carbonila) estão no alto da série espectroquímica, o que significa que o complexo terá um grande desdobramento Δ , caracterís-

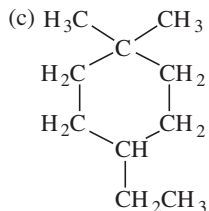
tico dos complexos de *spin* baixo. **23.91** (a) Sim, o estado de oxidação do Co é +3 em ambos os complexos. (b) O composto A possui SO_4^{2-} fora da esfera de coordenação e Br^- coordenado, de modo que forma um precipitado com $\text{BaCl}_2(\text{aq})$, mas não com $\text{AgNO}_3(\text{aq})$. O composto B possui Br^- fora da esfera de coordenação e SO_4^{2-} coordenado, formando um precipitado com $\text{AgNO}_3(\text{aq})$, mas não com $\text{BaCl}_2(\text{aq})$. (c) Os compostos A e B são isômeros de esfera de coordenação. (d) Ambos os compostos são eletrólitos fortes. **23.94** A fórmula química é $[\text{Pd}(\text{NC}_5\text{H}_5)_2\text{Br}_2]$. Trata-se de um complexo quadrático plano eletricamente neutro de Pd(II), um não eletrólito cujas soluções não conduzem eletricidade. Como o momento dipolo é igual a zero, ele deve ser o isômero trans. **23.96** 47,3 mg Mg^{2+}/L , 53,4 mg de Ca^{2+}/L . **23.99** $\Delta E = 3,02 \times 10^{-19} \text{ J/fóton}$, $\lambda = 657 \text{ nm}$. O complexo vai absorver no visível, em torno de 660 nm, e parece azul esverdeado.

CAPÍTULO 24

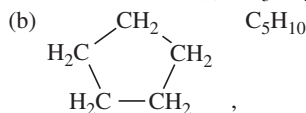
24.1 As moléculas (c) e (d) são iguais. **24.7** (a) Falsa; (b) falsa; (c) verdadeira; (d) falsa. **24.9** Ao numerar a partir da direita na fórmula estrutural condensada, C1 tem geometria de domínio eletrônico trigonal plano, ângulos de ligação de 120° e hibridização sp^2 ; C2 e C5 têm geometria de domínio eletrônico tetraédrica, ângulos de ligação de 109° e hibridização sp^3 ; C3 e C4 têm geometria de domínio eletrônico linear, ângulos de ligação de 180° e hibridização sp . **24.11** NH_3 e CO não são moléculas orgânicas típicas. NH_3 não tem átomos de carbono. O monóxido de carbono tem um átomo de C, que não forma quatro ligações. **24.13** (a) Verdadeira; (b) verdadeira; (c) falsa; (d) falsa; (e) verdadeira; (f) falsa; (g) verdadeira. **24.15** (a) 2-metil-hexano; (b) 4-etil-2,4-dimetildecano; (c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; (d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; (e)



24.17 (a) 2,3-dimetil-heptano; (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$;

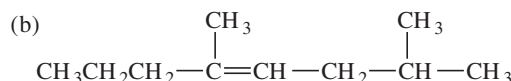
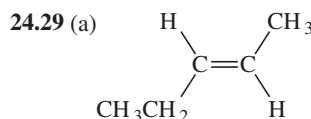
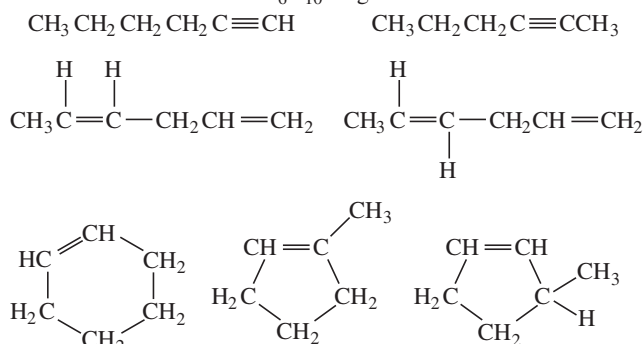


(d) 2,2,5-trimetil-hexano; (e) metilciclobutano. **24.19** 65. **24.21** (a) Os alcanos são considerados saturados porque não podem sofrer reações de adição, tais como aquelas características de ligações duplas carbono-carbono. (b) Não. O composto C_4H_6 não contém o maior número possível de átomos de hidrogênio e é insaturado. **24.23** (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, C_5H_{12}

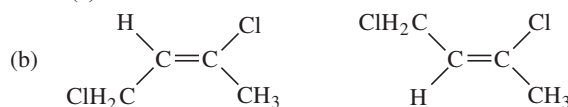


(c) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, C_5H_{10} ;

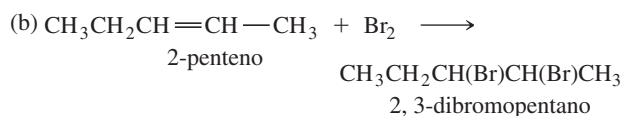
(d) $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, C_5H_8 . **24.25** Uma possível estrutura é $\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$. **24.27** Existe pelo menos 46 isômeros estruturais com a fórmula C_6H_{10} . Alguns deles são



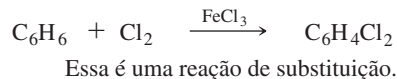
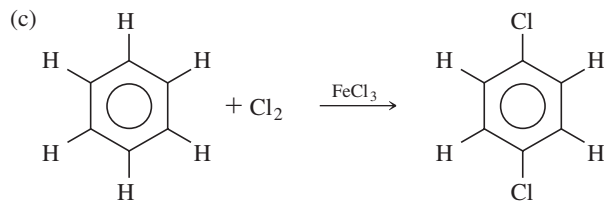
(c) *cis*-6-metil-3-octeno; (d) *para*-dibromobenzeno; (e) 4,4-dimetil-1-hexino. **24.31** (a) Verdadeira; (b) Verdadeira; (c) Falsa. **24.33** (a) Não.



(c) Não. (d) Não. **24.35** (a) Verdadeiro.

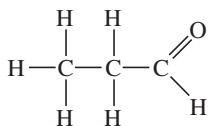


Esta é uma reação de adição.

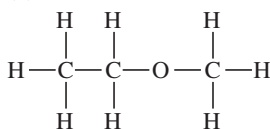


24.37 Os ângulos C—C—C de 60° no anel do ciclopropano causam tensão, que fornece uma força motriz para as reações que resultam na abertura do anel. Não há tensão comparável nos anéis de cinco ou seis membros. (b) $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{HBr}(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}(\text{l})$; $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}(\text{l}) \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3(\text{l}) + \text{HBr}(\text{g})$. **24.39** Sim, essa informação sugere (mas não prova) que as reações ocorrem da mesma maneira. O fato de que as duas leis de velocidade são de primeira ordem em ambos os reagentes e de segunda ordem global indica que o complexo ativado na etapa determinante da velocidade em cada mecanismo é bimolecular e contém uma molécula de cada reagente. Geralmente, isso é indicativo de que os mecanismos são iguais, mas não descarta a possibilidade de diferentes etapas rápidas ou uma ordem

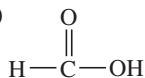
diferente de etapas elementares. **24.41** $\Delta H_{\text{comb}}/\text{mol CH}_2$ para ciclopropano = 696,3 kJ, para ciclopentano = 663,4 kJ. O grupo $\Delta H_{\text{comb}}/\text{CH}_2$ para ciclopropano é maior porque C_3H_6 tem um anel tensionado. Quando a combustão ocorre, a tensão é aliviada e a energia armazenada é liberada. **24.43** (a) (iii); (b) (i); (c) (ii); (d) (iv); (e) (v). **24.45** (a) Propionaldeído (ou propanal):



(b) Éter etilmetílico:



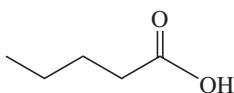
24.47 (a)



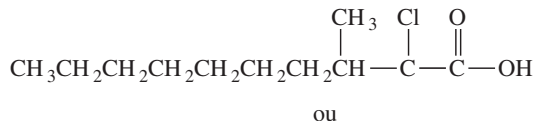
(b)



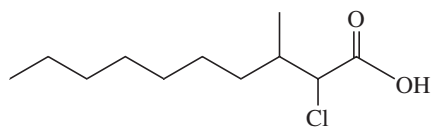
ou



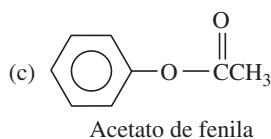
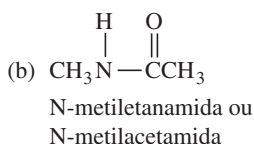
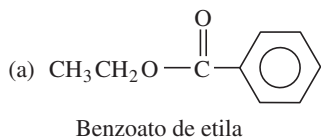
(c)



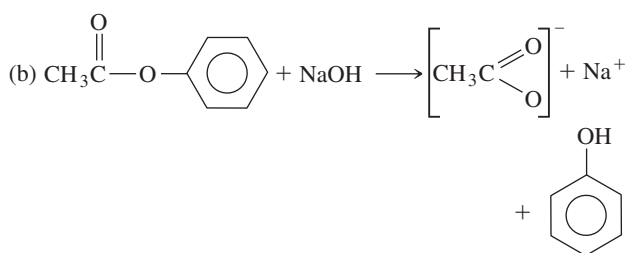
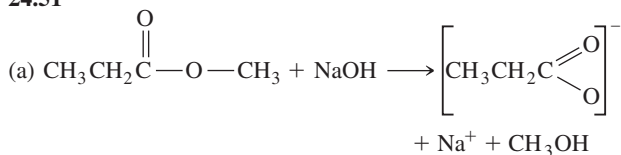
ou



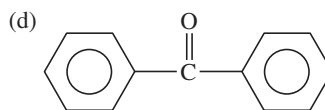
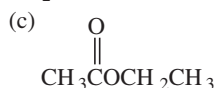
24.49



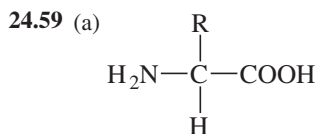
24.51



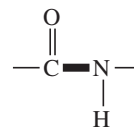
24.53 Pontos de fusão e ebulição elevados são indicadores de forças intermoleculares intensas na substância. A presença de ambos os grupos, $-\text{OH}$ e $-\text{C}=\text{O}$, no ácido acético puro nos leva a concluir que será uma substância com fortes ligações de hidrogênio. O fato de que os pontos de fusão e ebulição do ácido acético puro são ambos superiores aos da água, uma substância que sabemos ter fortes ligações de hidrogênio, sustenta essa conclusão. **24.55** (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$; (b) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$;



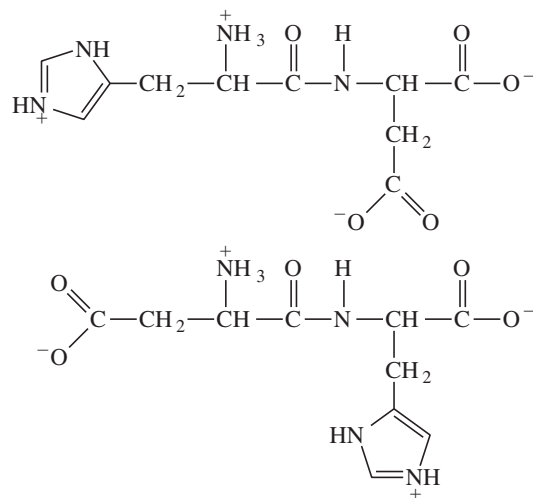
(e) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$. **24.57** (c) Existem dois átomos de carbono quirais na molécula.

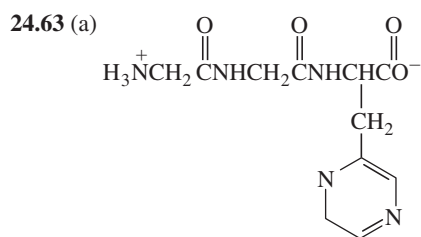


(b) Na formação de proteínas, os aminoácidos sofrem uma reação de condensação entre o grupo amino de uma molécula e o grupo ácido carboxílico de outra, para formar a ligação amida. (c) A ligação que une os aminoácidos em proteínas é chamada peptídica. Ela é mostrada em negrito na figura a seguir.

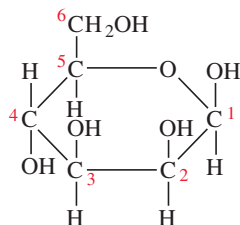
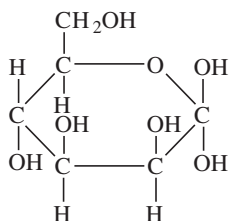


24.61



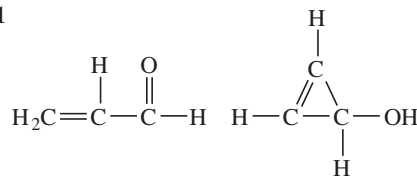


(b) São possíveis três tripeptídeos : Gly-Gly-His, GGH; Gly-His-Gly, GHG; His-Gly-Gly, HGG. **24.65** (a) Verdadeira; (b) falsa; (c) falsa. **24.67** (a) Verdadeira; (b) falsa; (c) verdadeira. **24.69** (a) A fórmula empírica da celulose é $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. (b) A forma do anel de seis membros da glicose é a unidade de monômero que forma a base do polímero de celulose. (c) As ligações de éter conectam as unidades de monômero de glicose na celulose. **24.71** (a) Sim. (b) Quatro. Na forma linear da manose, o carbono aldeídico é C1. Os átomos de carbono 2, 3, 4 e 5 são quirais porque cada um deles carrega quatro grupos diferentes. (c) Ambas as formas α (à esquerda) e β (à direita) são possíveis.



24.73 (a) Falsa; (b) verdadeira; (c) verdadeira. **24.75** Purinas, com maior nuvem eletrônica e massa molar, terão forças de dispersão maiores do que as pirimidinas em solução aquosa. **24.77** 5'-TACG-3'. **24.79** A fita complementar para 5'-GCAT-TGGC-3' é 3'-CGTAACCG-5'.

24.81



24.90 (a) Nenhum. (b) O carbono que carrega -OH secundário tem quatro grupos diferentes ligados e, portanto, é quiral. (c) O carbono que carrega o grupo -NH₂ e o carbono que carrega o grupo CH₃ são ambos quirais. **24.95** Em ambos os casos, intensas forças intermoleculares levam ao maior ponto de ebulição. O etanol tem ligações O-H, que formam fortes ligações de hidrogênio intermoleculares, enquanto o éter dimetílico sofre apenas fracas forças dipolo-dipolo e de dispersão. O mais pesado e polar CH₂F₂ experimenta forças dipolo-dipolo e de dispersão mais fortes, enquanto CH₄ experimenta apenas forças de dispersão mais fracas. **24.99** $\Delta G^\circ = 13 \text{ kJ}$.