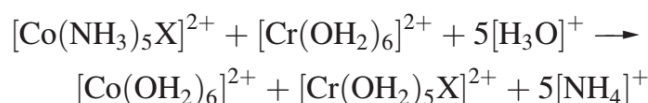


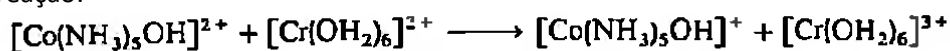
01 – Para a reação:



As velocidades das reações quando X= Cl e I são de 6×10^5 e $3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ respectivamente. Faça uma análise sobre o mecanismo envolvido e qual a etapa determinante da velocidade da reação.

02 – a) Discuta, com exemplos, as principais diferenças sobre os mecanismo de esfera externa e interna. b) O que é uma reação de auto-troca?

03 - A reação:



Caminha rapidamente ($k = 9,5 \times 10^6$) via mecanismo de esfera interna. Quando o ligante hidróxido é substituído por H_2O no complexo de cobalto, a velocidade cai abruptamente ($k = 0,1$). Foi observada uma dependência inversamente proporcional a concentração de $[\text{H}^+]$. Forneça uma justificativa para essa evidência e para a mudança na velocidade da reação.

04 - Considere os valores relativos das constantes de velocidade para as seguintes reações de transferência de elétrons em solução aquosa:

Reaction number	Reactants	$k / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
I	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10^4
II	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10^{-2}
III	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10^{-6}

Em quais casos podemos afirmar que o ΔG^0 é igual a zero?

05 – O composto $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ pode ser detectado durante a reação entre o $[\text{Co}(\text{SCN})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ com o $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ para gerar os respectivos complexos de Fe(III) e Co(II). O que esta observação pode sugerir em relação ao possível mecanismo?

06 - A velocidade de redução de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{3+}$ por Cr(II) é sete ordens de magnitude mais lenta (10^7 vezes) do que a redução de sua base conjugada, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^{2+}$, por Cr(II). Para as reduções correspondentes ao 2 complexos de cobalto pelo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, os dois diferem por um fator de 10 vezes. O que essas observações sugerem sobre os mecanismos?

07 – Calcule k_{12} para a reação:



Valores das constantes de auto-troca do oxidante e do redutor são: $4,2$ e $4,0 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ respectivamente. A constante de equilíbrio é de $2,1 \times 10^6$.

08 - Calcule as constantes de velocidade para a transferência de elétrons na oxidação de $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ($E^\circ(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}) = -0,255 \text{ V}$) pelos oxidantes (a) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($E^\circ(\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+}) = +0,07 \text{ V}$), (b) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($E^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = +0,10 \text{ V}$). Comente sobre os tamanhos relativos das constantes de velocidade encontradas.

Tabela - Correlações entre constantes de velocidade e configurações eletrônica para reações de auto-troca de elétrons

Reaction	Electron configuration	$\Delta d/\text{pm}^*$	$k_{11}/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+/2+}$	$t_{2g}^3/t_{2g}^3 e_g^1$	20	1×10^{-5}
$[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{3+/2+}$	t_{2g}^2/t_{2g}^3	13	1×10^{-5}
$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+/2+}$	$t_{2g}^3 e_g^2/t_{2g}^4 e_g^2$	13	1.1
$[\text{Ru}(\text{OH}_2)_6]^{3+/2+}$	t_{2g}^5/t_{2g}^6	9	20
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$	t_{2g}^5/t_{2g}^6	4	6.6×10^3
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$	$t_{2g}^6/t_{2g}^5 e_g^2$	22	6×10^{-6}
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+/2+}$	t_{2g}^5/t_{2g}^6	0	3×10^8
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+/2+}$	t_{2g}^5/t_{2g}^6	0	4×10^8
$[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{3+/2+}$	$t_{2g}^6 e_g/t_{2g}^6 e_g^2$	12	1.5×10^3

* Δd is the change in mean M—L bond length.

09 - A partir do espectro de $[\text{Cr}(\text{Cl})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ mostrado na figura, proponha um comprimento de onda para fotorreação de redução de Cr(III) a Cr(II) acompanhada pela oxidação de um de seus ligantes.

