


 Profesor Responsable: **José María Moratal Mascarell.**

2019

Ejercicios Tema 11: Química de los Halógenos

1.- La lejía comercial se obtiene electroquímicamente a partir de salmuera.

- explica con detalle la obtención electroquímica de la lejía, escribiendo las semirreacciones redox implicadas en el proceso, así como las reacciones globales ajustadas
- ¿por qué es peligroso mezclar lejía con productos de limpieza de carácter ácido? justifica la respuesta escribiendo las correspondientes reacciones ajustadas y determina ΔE°

Datos: $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$; $E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}_2) = 0,42 \text{ V}$; $E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2) = 1,63 \text{ V}$

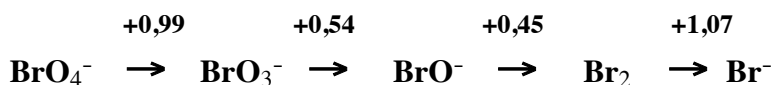
2.- Escribe la estructura de Lewis de cada una de las siguientes especies químicas teniendo en cuenta las reglas de la carga formal: i) Cl_2SO_2 , ii) ClO_3^- , iii) H_5IO_6 . Predecir la geometría de dichas especies.

3.- Teniendo en cuenta el diagrama de Latimer para las especies de bromo en medio ácido y básico:

$E^\circ(\text{V})$ medio ácido:



$E^\circ(\text{V})$ medio básico:



- Representa el diagrama de Frost en medio ácido y en medio básico.
- Identifica qué especies serán inestables respecto a la dismutación en **medio ácido**, escribe la correspondiente reacción de dismutación en cada caso y calcula ΔG° y la constante de equilibrio.
- Explica qué especies serán inestables respecto a la dismutación en **medio básico** y escribe la correspondiente **reacción de dismutación** en cada caso.
- Determina el potencial redox $E^\circ(\text{BrO}_4^-/\text{Br}^-)$, en medio básico.
- Explica qué especies serán inestables en presencia de oxígeno en medio ácido, y cuáles lo serán en medio básico.

Datos: $\mathcal{F} = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 0,401 \text{ V}$; $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

4.- Cuando en medio neutro reacciona 1 mol de IO_4^- con exceso de I^- se forma 1 mol de I_2 . Si la disolución resultante se acidifica se liberan otras 3 moles de I_2 adicionales.

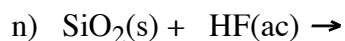
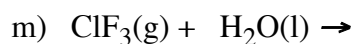
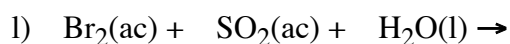
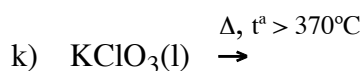
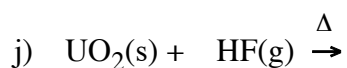
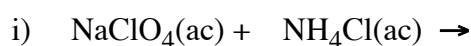
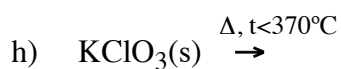
- ¿a qué especie se reduce el IO_4^- en medio neutro en presencia de un exceso de I^- ? Escribe las correspondientes semirreacciones y la reacción global ajustada.
- Explica por qué se forman otras 3 moles de I_2 al acidificar la disolución resultante del apartado anterior. Escribe las correspondientes semirreacciones y la reacción global ajustada.

5.- En la síntesis industrial del perbromato se utiliza como agente oxidante $\text{F}_2(\text{g})$ en **medio básico** para oxidar al bromato. Escribe las semirreacciones redox y la reacción global ajustada correspondiente a la obtención del perbromato y calcula el valor de ΔG_r° para la citada reacción.

Datos: $E^\circ(\text{F}_2/\text{F}^-) = 2,87 \text{ V}$; $E^\circ(\text{BrO}_4^-/\text{BrO}_3^-) = 1,03 \text{ V}$; $\mathcal{F} = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

6.- Escribe las ecuaciones químicas ajustadas para las siguientes reacciones:

- a) adición de bromo a una disolución acuosa de hidróxido de sodio
- b) cloro con una solución acuosa de bromuro de sodio
- c) cloro con una disolución caliente de NaOH(ac)
- d) perclorato de sodio y cloruro de potasio en medio acuoso
- e) cloro y una suspensión acuosa de hidróxido de calcio
- f) disolución acuosa de clorato de bario con ácido sulfúrico(conc)
- g) cloro con una suspensión acuosa de óxido de mercurio(II)



7.- Calcula la entalpía de formación del ión Cl_2^+ , sabiendo que la energía de enlace en el cloro molecular es de $240 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, que la primera energía de ionización del átomo de cloro es de $1250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y que la energía de ionización de la molécula de Cl_2 es $1085 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Comenta la fuerza del enlace en este ión molecular respecto de la que tiene la molécula neutra.

8.- El I_2 reacciona en presencia de un exceso de cloro para formar un compuesto de fórmula ICl_x . Cuando 1 mol de ICl_x reacciona en presencia de un exceso de yoduro se producen 2 moles de I_2 ¿Cuál es la fórmula empírica de ICl_x ?

9.- El pentafluoruro de yodo(I) sufre autoionización. a) Deducir las formulas del catión y del anión formados en el equilibrio y escribir una ecuación ajustada del mismo, identificando cuál de las especies es el ácido de Lewis y cuál la base. b) Dibujar las estructuras de Lewis y predecir la geometría del IF_5 y de la especie catiónica presente en el equilibrio de autoionización.

10.- Calcula el valor de $E^\circ[\text{F}_2(\text{g})/\text{HF}(\text{ac})]$ ($\text{pH} = 0$). Datos: $E^\circ[\text{F}_2(\text{g})/\text{F}^-(\text{ac})] = 2,87 \text{ V}$; $K_a(\text{HF}) = 10^{-3}$

11.- Los valores de puntos de fusión ($^\circ\text{C}$) para diversos haluros del grupo 13 se resumen en la siguiente tabla.

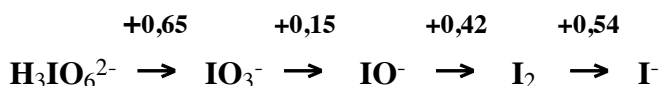
	F	Cl	Br	I
BX_3	-127	-107	-46	+50
AlX_3	1290	+192(sb)	+98	+189
GaX_3	950	+78	+122	+212

Justifica las variaciones que se observan en los puntos de fusión.

12.- Escribe la estructura de Lewis de cada una de las siguientes especies químicas teniendo en cuenta las reglas de la carga formal: ICl_4^- , F_3ClO y F_4ClO^- . Predecir la geometría de dichas especies.

13.- El paraperyodato de sodio, $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$, se puede obtener por oxidación del yodo con cloro en una disolución de hidróxido de sodio. Responde a las siguientes cuestiones:

$E^\circ(V)$ medio básico:



- Determina el valor del potencial del par $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}/\text{I}_2$, en medio básico, y explica si el Cl_2 [$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$] será adecuado para obtener $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ a partir de I_2 en medio básico.
- Escribe las correspondientes semirreacciones redox y la reacción global ajustada para la obtención de $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ a partir de I_2 y Cl_2 en una disolución acuosa de hidróxido de sodio.

14.- Escribe las siguientes reacciones ajustadas:

- diyodo con diflúor en proporción molar 1:5
- reacciones de cada una de las siguientes sustancias con agua:
 - $\text{PBr}_5(\text{s})$; ii) $\text{IF}_5(\text{l})$; iii) $\text{SiBr}_4(\text{l})$. iv) $\text{HI}(\text{g})$.

Ejercicios adicionales

15.- Con referencia a la obtención industrial electroquímica del flúor, responde a las siguientes cuestiones:

- Explica por qué el F_2 **no se puede** obtener electroquímicamente a partir de una disolución acuosa de fluoruro de sodio en lo que sería un proceso similar a la obtención de Cl_2 a partir de salmuera.
- Explica detalladamente la obtención electroquímica del flúor utilizando como materia prima la fluorita y haciendo referencia a los siguientes aspectos: tratamiento de la materia prima, electrolito, descripción de la celda, semirreacciones que tienen lugar y dificultades/precauciones en la síntesis del flúor. Dato: p. e. (HF) = $19,5^\circ\text{C}$
- ¿Por qué no se puede utilizar un ánodo de grafito en la síntesis electrolítica de F_2 ?

16.- Supongamos que, en la industria donde trabajas, sólo dispones de salmuera como única fuente de cloro.

- explica detalladamente el procedimiento que seguirías para obtener cada uno de los siguientes compuestos:
 - NaClO_3
 - NaClO_4
- a partir de los compuestos que has obtenido en el apartado a) explica como obtendrías los compuestos i) KClO_3 , ii) KClO_4 (Nota: para este apartado también dispones de KCl).

17.- a) Escribe la estructura de Lewis del dióxido de cloro, ClO_2 , y explica su estereoquímica.

b) Tanto el $\text{ClO}_2(\text{g})$ como el $\text{Cl}_2(\text{g})$ se utilizan en la potabilización del agua para consumo humano.

- ¿qué ventajas presenta el uso del $\text{ClO}_2(\text{g})$ frente al $\text{Cl}_2(\text{g})$?
- una vez potabilizada el agua utilizando $\text{ClO}_2(\text{g})$, para su distribución por la red hasta los puntos de consumo ¿hay que tomar alguna precaución?

18.- Explica las siguientes observaciones, escribiendo las correspondientes reacciones ajustadas:

- el HI no se puede preparar tratando NaI con ácido sulfúrico(conc)
- el I_2 es más soluble en disolución acuosa de yoduro de sodio que en agua pura
- el yoduro de $\text{Fe}(\text{III})$ no es un compuesto estable en medio acuoso

19.- El perclorato de amonio se utiliza como combustible, junto con aluminio, en el *Programa de la Lanzadera Espacial*. Calcula la variación de entalpía para la reacción del perclorato de amonio con aluminio. ¿La reacción es muy exotérmica? ¿qué otros factores hacen que esta mezcla sea buena propulsora?

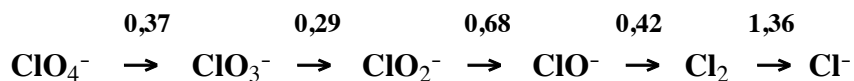
Datos.- $\Delta H_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$: $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = -242$; $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) = -1676$; $\text{NH}_4\text{ClO}_4(\text{s}) = -295$.

20.- A partir del diagrama de Latimer para las especies del cloro, en medio ácido y básico:

$E^\circ(V)$ medio ácido:



$E^\circ(V)$ medio básico:



- representa el diagrama de Frost en medio ácido y básico
- indica qué especies son termodinámicamente inestables frente a la dismutación en medio ácido y calcula el valor del potencial $E^\circ(\text{ClO}_4^-/\text{Cl}_2)$
- indica qué especies son termodinámicamente inestables frente a la dismutación en medio básico y calcula el valor del potencial $E^\circ(\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-)$.

21.- ¿Por qué el perclorato de amonio presenta riesgo de explosión mientras que el de sodio es menos peligroso? Escribe las ecuaciones químicas correspondientes que ilustren tus argumentos e identifica los elementos que sufren un cambio en su estado de oxidación.

22.- Escribe las siguientes reacciones ajustadas:

- fluoruro de calcio con ácido sulfúrico concentrado
- pentafluoruro de bromo(l) con agua
- tetracloruro de azufre(l) con agua
- tricloruro de nitrógeno(l) con agua
- plomo metálico con cloro en exceso

23.- Explica la tendencia/variación en los puntos de fusión y ebullición de los haluros de hidrógeno, ¿cuál es el tipo de interacción determinante de dicha variación?

	HF	HCl	HBr	HI
p. f. (°C)	-83,36	-114,25	-86,92	-50,85
p. e. (°C)	+19,51	-85,09	-66,78	-35,41
μ (Debye)	1,98	1,03	0,79	0,38

24.- Justifica la siguiente observación: mientras que los ácidos perclórico (HClO_4) y perbromico, (HBrO_4) son ácidos fuertes, el ácido paraperyódico, H_5IO_6 , es moderadamente débil ($\text{pK}_a \sim 3$)

25.- Las disoluciones que contienen iones yoduro son incoloras recién preparadas pero con el tiempo adquieren un color amarillo. Escribe las reacciones químicas que justifican este cambio de color.

26.- Explica por qué el ácido fluorhídrico(ac) se ioniza en mayor grado a medida que la disolución se hace más concentrada en HF.

27.- Escribe la estructura de Lewis de cada una de las siguientes especies químicas: X_3^+ , XY_2^+ y ClF_4^+ . Predecir la geometría de dichas especies. (X, Y = halógeno)