



Profesor Responsable: José María Moratal Mascarell.

2019

Ejercicios Temas 9/10.- Grupo 16

1.- A partir del diagrama de Latimer para las especies del azufre en medio ácido, representa el correspondiente diagrama de Frost y responde razonadamente a las cuestiones siguientes:

- explica qué especies son termodinámicamente inestables frente a la dismutación en medio ácido, indicando los productos resultantes de la dismutación,
- calcula el valor de $E^\circ(\text{HSO}_4^-/\text{S})$ en medio ácido,
- explica qué especies serán susceptibles de ser oxidadas por el oxígeno atmosférico en medio ácido,
- escribe la reacción ajustada del azufre con ácido nítrico concentrado y calcula ΔG° .

Datos: $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = 0,80 \text{ V}$; $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$E^\circ (\text{V})$ medio ácido:



2.- Calcula el valor del potencial redox E° ("O₃/H₂O") a pH = 7,0. Dato: E° ("O₃/H₂O") = 2,07 V.

3.- a) Predecir el orden de enlace en el catión y en el anión trioxígeno, O₃⁺ y O₃⁻, respectivamente, ¿estos iones son paramagnéticos o diamagnéticos? b) Asocia cada una de las especies O₃, O₃⁺ y O₃⁻ con alguna de las distancias de enlace: d(OO) = 1,35 Å, d(OO) = 1,28 Å, razonando la respuesta.

Datos.- distancias de enlace en Å: d(O=O) = 1,21 Å ; d(O-O) = 1,48 Å

4.- Cuando se adiciona peróxido de hidrógeno a una disolución básica de cromato de potasio, se forma un compuesto de fórmula K₃CrO₈. Si el E.O. máximo del cromo es +6, razona cuál es el E.O. del cromo en este compuesto.

5.- Aunque el H₂O₂ es un agente oxidante, puede actuar como reductor frente a oxidantes fuertes.

- Calcula el valor del potencial redox del par O₂/H₂O₂ a pH=10.
 - A pH = 10, $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$. Explica si el agua oxigenada reducirá al Cl₂ y en caso afirmativo escribe las correspondientes semirreacciones y la reacción global ajustada.
- Datos.- $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,68 \text{ V}$.

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

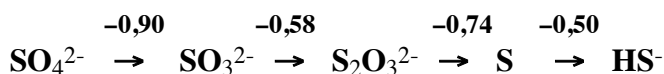
- disolución acuosa de yoduro de potasio con ozono(g)
- peróxido de bario sólido con ácido sulfúrico(ac)
- disolución acuosa de hidróxido de potasio con dióxido de carbono
- disolución acuosa de sulfuro de sodio con ácido sulfúrico(ac)
- disolución acuosa de sulfito de sodio con ácido sulfúrico(ac)
- calentar una disolución acuosa de sulfito de sodio con ciclooctaazufre
- trioxido de azufre(g) y ácido sulfúrico líquido
- disolución acuosa de ión sulfito con ión peroxodisulfato(ac).

7.- A partir del diagrama de Latimer para las especies del azufre en medio básico, representa el correspondiente diagrama de Frost y responde razonadamente a las cuestiones siguientes:

- explica qué especies son termodinámicamente inestables frente a la dismutación en medio básico, indicando los productos resultantes de la dismutación,
- calcula el valor de $E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-)$ en medio básico,
- explica qué especies serán susceptibles de ser oxidadas por el oxígeno atmosférico en medio básico.

Datos: $E^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0,40 \text{ V}$.

$E^\circ \text{ (V) medio básico:}$



8.- Clasifica, justificando la respuesta, los siguientes óxidos según sus propiedades ácido-base (ácido/básico/...): SO_2 , BeO , SiO_2 , P_4O_6 , Al_2O_3 , CO , N_2O_5 , N_2O , SrO , Li_2O .

9.- En la 2ª etapa de la síntesis industrial del H_2SO_4 , se obtiene el trióxido de azufre a partir del dióxido de azufre. En la industria química el proceso se realiza a $400\text{--}450^\circ\text{C}$, exceso de aire seco y en presencia de un catalizador. Datos.- $\Delta H_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$: $\text{SO}_2(\text{g}) = -297$, $\text{SO}_3(\text{g}) = -396$; catalizadores y temperaturas de mayor eficiencia de los mismos: $\text{Pt}(400^\circ\text{C})$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(600^\circ\text{C})$, $\text{V}_2\text{O}_5(400^\circ\text{C})$.

- Escribe la correspondiente reacción ajustada y calcula ΔH_r° .
- Realiza un análisis de cuáles serían las condiciones de P y T más adecuadas para la síntesis del trióxido de azufre a partir del dióxido de azufre y justifica qué catalizador utilizarías.

10.- a) Escribe la estructura de Lewis del ión tiosulfato, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. b) Escribe la estructura de Lewis para la molécula NSF_3 ; teniendo en cuenta las reglas de la carga formal, razona si la estructura con enlace doble NS contribuye más o menos que la que presenta enlace triple NS.

Ejercicios adicionales

11.- a) Escribe la reacción ajustada que tiene lugar cuando una disolución acuosa de tiosulfato de sodio se acidifica con $\text{HCl}(\text{ac})$. Datos: $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}) = +0,50 \text{ V}$; $E^\circ(\text{SO}_2/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = +0,40 \text{ V}$.

b) Escribe la reacción ajustada correspondiente a la síntesis del tiosulfato de sodio en medio básico. Datos: $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}) = -0,74 \text{ V}$; $E^\circ(\text{SO}_3^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = -0,58 \text{ V}$.

12.- El dióxido de azufre es el agente químico que más contribuye al problema ambiental de la lluvia ácida. En las plantas termoeléctricas que queman hulla, el SO_2 se puede eliminar mediante reacción con carbonato de calcio.

- escribe la correspondiente reacción ajustada,
- si la hulla utilizada contiene un 3% de azufre y se queman 1000 toneladas de hulla ¿qué masa de carbonato de calcio se necesitaría para reaccionar con el dióxido de azufre resultante de dicha combustión?

13.- Explica por qué las reacciones del O_2 con reductores a los que corresponden potenciales $E^\circ(\text{ox/red})$ entre $1,23 \text{ V}$ y $0,69 \text{ V}$, suelen ser lentas. ¿Cómo se podría aumentar la velocidad de reacción?

- 14.-** Papel de filtro “empapado” con una disolución ácida de dicromato de potasio se puede utilizar para el reconocimiento del SO_2 . Explica el fundamento de éste reconocimiento y ajusta la reacción correspondiente.
- 15.-** Escribe y ajusta la reacción entre el ácido sulfúrico líquido puro y el ácido perclórico líquido puro. Dato: el ácido perclórico líquido es un ácido más fuerte que el sulfúrico puro.
- 16.-** a) Escribe la estructura de Lewis de cada una de las siguientes especies químicas teniendo en cuenta las reglas de la carga formal: i) ión sulfito, ii) trióxido de azufre. b) Razona cuál tiene mayor energía promedio de enlace SO.
- 17.-** Explica por qué al intentar cristalizar NaHSO_3 de la disolución acuosa, lo que se obtiene es el disulfito de sodio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$.
- 18.-** Escribe la estructura de Lewis de cada una de las siguientes especies químicas: i) ácido piro sulfúrico, ii) ácido peroxodisulfúrico.
- 19.-** Explica que ensayos químicos sencillos podrías utilizar para identificar a) sulfuro de hidrógeno, b) ión sulfato.