Química Inorgánica I. 2019



https://www.uv.es/moratal/

Facultat de Química

Ejercicios Temas 9-10: Grupo 16_O, S

Prof. Responsable: José María Moratal Mascarell. Catedràtic de Química Inorgànica (jose.m.moratal@uv.es)

Ejercicios Temas 9-10: Grupo 16_0, S

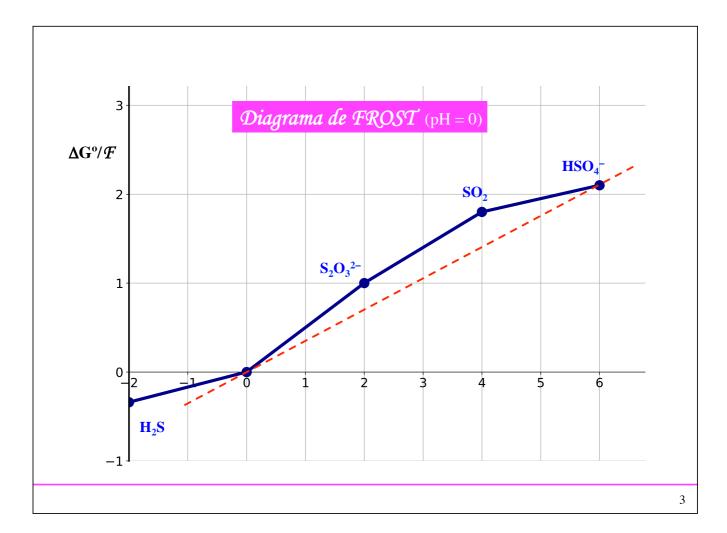
- 1.- A partir del diagrama de Latimer para las especies del azufre en medio ácido, representa el correspondiente diagrama de Frost y responde razonadamente a las cuestiones siguientes:
 - a) explica qué especies son termodinámicamente inestables frente a la dismutación en medio ácido, indicando los productos resultantes de la dismutación
 - b) calcula el valor de $E^{o}(HSO_{4}^{-}/S)$ en medio ácido
 - c) explica qué especies serán susceptibles de ser oxidadas por el oxígeno atmosférico en medio ácido
 - d) escribe la reacción ajustada del azufre con ácido nítrico concentrado y calcula ΔG° .

Datos: $E^{\circ}(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V}; E^{\circ}(NO_3^{-}/NO_2) = 0,80 \text{ V}; \mathcal{F} = 96485 \text{ C·mol}^{-1}$

$$E^{o}(V) pH = 0$$
: $HSO_{4}^{-} \xrightarrow{+0.15} SO_{2} \xrightarrow{+0.40} S_{2}O_{3}^{2-} \xrightarrow{+0.50} S \xrightarrow{+0.17} H_{2}S$

• Solución:

Par	e. o.	ΔΕο	- n·ΔE°	y	x
S/H ₂ S	0 → −2	+ 0,17	-2.0,17 = -0,34	- 0,34	-2
S/ S ₂ O ₃ ²⁻	0 → 2	- 0,50	$-2 \cdot (-0,50) = +1,00$	+1,00	+2
$S_2O_3^{2-}/SO_2$	2 → 4	- 0,40	$-2\cdot(-0,40) = +0,80$	+1,80	+4
SO ₂ /HSO ₄ -	4 → 6	- 0,15	$-2 \cdot (-0,15) = +0,30$	+2,10	+6



- 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:
 - a) explica qué especies son termodinámicamente inestables frente a la dismutación en medio ácido, indicando los productos resultantes de la dismutación
 - b) calcula el valor de $E^o(HSO_4^-/S)$ en medio ácido

E°(V) pH = 0:
$$HSO_4^- \xrightarrow{+0,15} SO_2 \xrightarrow{+0,40} S_2O_3^{2-} \xrightarrow{+0,50} S \xrightarrow{+0,17} H_2S$$

- Solución:
 - a) ¿dismutaciones a pH = 0?
 - deberían dismutarse las especies $S_2O_3^{2-}$ y SO_2 → S y HSO_4^{-}
 - » no obstante el SO₂ es cinéticamente estable
 - $> S_2O_3^{2-}$ dismuta realmente a S_6 y SO_2
 - b) $E^{\circ}(HSO_4^{-}/S)$?
 - $E^{o}(HSO_{4}^{-}/S) = \Delta y / \Delta x = 2,10/6 = + 0,35 V$

- 1.- A partir del diagrama de Latimer para las especies del azufre en medio ácido, responde razonadamente a las cuestiones siguientes:
 - c) explica qué especies serán susceptibles de ser oxidadas por el oxígeno atmosférico en medio ácido d) escribe la reacción ajustada del azufre con ácido nítrico concentrado y calcula ΔG° .

Datos: $E^{\circ}(O_{2}/H_{2}O) = 1,23 \text{ V}; E^{\circ}(NO_{3}^{-}/NO_{2}) = 0,80 \text{ V}; \mathcal{F} = 96485 \text{ C·mol}^{-1}$

E°(V) pH = 0:
$$HSO_4^- \xrightarrow{+0,15} SO_2 \xrightarrow{+0,40} S_2O_3^{2-} \xrightarrow{+0,50} S \xrightarrow{+0,17} H_2S$$

- Solución:
 - c) medio ácido $[E^{\circ}(O_{2}/H_{2}O) = 1,23 \text{ V}]$
 - potencialmente el O₂ puede oxidar a todas las especies del azufre a HSO₄-
 - d) el HNO₃(conc) puede oxidar al S → HSO₄-

$$S + 4 H_2O \rightarrow HSO_4^- + 7 H^+ + 6 e^-$$

 $6 \times [NO_3^- + 2 H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O]$

$$6~\text{NO}_3^-(\text{ac}) + \text{S(s)} + 5~\text{H}^+(\text{ac}) \longrightarrow 6~\text{NO}_2(\text{ac}) + \text{HSO}_4^-(\text{ac}) + 2~\text{H}_2\text{O(l)}$$

»
$$\Delta G^{o} = -n \cdot \mathcal{F} \cdot \Delta E^{o} = -6.96485 \cdot (0,80-0,35) = -260.509,5 \text{ J} = -260,51 \text{ kJ}$$

5

- 2.- Calcula el valor del potencial redox $E^{\circ\prime}("O_3/H_2O")$ a pH=7.0. Dato: $E^{\circ}("O_3/H_2O")=2.07$ V.
 - Solución:

$$\mathrm{O_3(g)} + 2~\mathrm{H^+(ac)} + 2~e^- \! \longrightarrow \mathrm{O_2(g)} + \mathrm{H_2O(l)}$$

$$E_{O3/H2O} = E^{o}_{O3/H2O} + \frac{0,05916}{2} log [H^{+}]^{2}$$

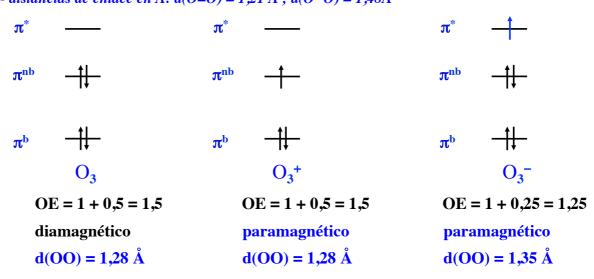
$$E_{O3/H2O} = 2,07 + \frac{0,05916}{2} \log (10^{-7})^2$$

$$E_{O3/H2O} = 2,07 + (-0,414) = 1,656$$

• a pH = 7,
$$E["O_3(g)/H_2O"] = 1,656 V$$

3.- a) Predecir el orden de enlace en el catión y en el anión trioxígeno, O_3^+ y O_3^- ¿estos iones son paramagnéticos o diamagnéticos? b) Asocia cada una de las especies O_3 , O_3^+ y O_3^- 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) = 1,48Å



- distancia enlace más larga (1,35) se puede asociar a la especie con menor O. E. O₃
- distancia enlace más corta (1,28) se puede asociar a las especies con mayor O. E.

$$-\mathbf{O}_3 \mathbf{y} \mathbf{O}_3^+$$

7

- 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.
 - Solución:
 - recordemos la configuración del Cr: [Ar] 3d⁵ 4s¹ → E.O. max +6
 - Si suponemos que el E. O. del oxígeno es -2 → E. O. Cr sería +13
 - S1: si todos los O fueran peroxo sería un peroxocompuesto de $Cr(V) \rightarrow K_3Cr^V(O_2)_4$
 - **S2:** ¿podría ser un oxoperocompuesto de Cr(VI)?
 - en total hay 8 átomos de O y podemos calcular el nº de grupo -oxo (-2) y de peroxo(-1)
 - sea X el nº de átomos de oxígeno -oxo
 - » B. C.: (-2) X + (8-X) (-1) + 9 = 0 → X = 1 → un O oxo // y 7 O peroxo
 - el compuesto se podría escribir como ${}_{6}K_{3}CrO(O_{7})$?
 - -; peroxo compuesto con nº impar de oxígenos peroxo? → descartar
 - Solución: K₃Cr^V(O₂)₄

- 5.- Aunque el H_2O_2 es un agente oxidante, puede actuar como reductor frente a oxidantes fuertes.
 - a) Calcula el valor del potencial redox del par O_2/H_2O_2 a pH = 10.
 - b) $A pH = 10, E^{o}(Cl_1/Cl_1) = 1,36V$. Explica si el agua oxigenada reducirá al Cl_2 y en caso afirmativo escribe las correspondientes semirreacciones y la reacción global ajustada.

Dato.- $E^{\circ}(O_{\gamma}/H_{\gamma}O_{\gamma}) = 0.68 \text{ V}.$

• Solución:

a)
$$O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O_2$$

- $E^{0}(O_2/H_2O_2) = 0.68 + (0.05916/2) log [H^+]^2 = 0.68 + 0.05916 (-10) = +0.0884 V$

• b) a pH = 10, el Cl_2 es capaz de oxidar al H_2O_2 ya que,

$$-\Delta E^{0} = 1,36 - 0,0884 > 0 \rightarrow espontánea$$

$$Cl_{2} + 2 e^{-} \rightarrow 2 Cl^{-}$$

$$H_{2}O_{2} + 2 OH^{-} \rightarrow O_{2} + 2 H_{2}O + 2 e^{-}$$

$$Cl_{2}(g) + H_{2}O_{3}(g) + 2 OH^{-}(g) \rightarrow 2 Cl_{2}(g) + O_{3}^{*}(g) + 2 H_{3}O(g)$$

 $Cl_2(g) + H_2O_2(ac) + 2 OH^-(ac) \rightarrow 2 Cl^-(ac) + O_2^*(g) + 2 H_2O(l)$

Ejercicios Temas 9-10: Grupo 16_O, S

- 6.- Escribe las ecuaciones químicas ajustadas para las siguientes reacciones:
 - a) disolución acuosa de yoduro de potasio con ozono(g)

$$O_3(g) + 2 I^-(ac) + H_2O(l) \rightarrow I_2(ac) + O_2(g) + 2 OH^-(ac)$$

b) peróxido de bario sólido con ácido sulfúrico(ac)

$$BaO_2(s) + H_2SO_4(ac) \rightarrow BaSO_4(s) + H_2O_2(ac)$$

c) disolución acuosa de hidróxido de potasio con dióxido de carbono

$$2 \text{ KOH(ac)} + \text{CO}_2(g) \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3(ac) + \text{H}_2\text{O}(l)$$

d) disolución acuosa de sulfuro de sodio con ácido sulfúrico(ac)

$$Na_2S(ac) + H_2SO_4(ac) \rightarrow Na_2SO_4(ac) + H_2S(g)$$

e) disolución acuosa de sulfito de sodio con ácido sulfúrico

$$Na_2SO_3(ac) + H_2SO_4(ac) \rightarrow Na_2SO_4(ac) + SO_2(g) + H_2O(l)$$

- 6.- Escribe las ecuaciones químicas ajustadas para las siguientes reacciones:
 - f) calentar una disolución acuosa de sulfito de sodio con ciclooctaazufre

$$Na_2SO_3(ac) + 1/8 S_8(s) \xrightarrow{\Delta} Na_2S_2O_3(ac)$$

g) trióxido de azufre(g) y ácido sulfúrico líquido

$$SO_3(g) + H_2SO_4(l) \rightarrow H_2S_2O_7(l)$$

h) disolución acuosa de ión sulfito con ión peroxodisulfato(ac)

$$SO_3^{2-}(ac) + S_2O_8^{2-}(ac) + H_2O(1) \rightarrow 3 SO_4^{2-}(ac) + 2 H^+(ac)$$

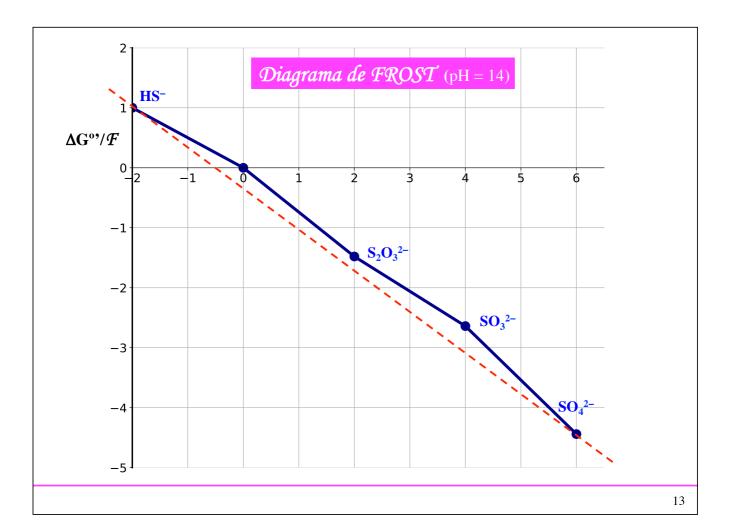
11

Ejercicios Temas 9-10: Grupo 16_0, S

- 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:
 - a) explica qué especies son termodinámicamente inestables frente a la dismutación en medio básico, indicando los productos resultantes de la dismutación
 - b) calcula el valor de E°'(SO₄²⁻/HS⁻) en medio básico
 - c) explica qué especies serán susceptibles de ser oxidadas por el oxígeno atmosférico en medio básico Datos: $E^{o}(O_2/OH^-) = 0.40 \text{ V}$.

• Solución:

Medio básico	pH = 14				
Par	e. o.	ΔΕο,	-n·ΔE°'	y	X
S/HS-	0 → -2	- 0,50	$-2 \cdot (-0,50) = +1,00$	+ 1,00	-2
S/ S ₂ O ₃ ²⁻	0 → 2	+0,74	$-2\cdot(0,74) = -1,48$	- 1,48	+2
S ₂ O ₃ ²⁻ /SO ₃ ²⁻	2 -> 4	+0,58	$-2 \cdot (0,58) = -1,16$	- 2,64	+4
SO ₃ ²⁻ /SO ₄ ²⁻	4 → 6	+0,90	$-2\cdot(0,90) = -1,80$	- 4,44	+6



- 7.- A partir del diagrama de Latimer ... responde razonadamente a las cuestiones siguientes:
 - a) explica qué especies son termodinámicamente inestables frente a la dismutación en medio básico, indicando los productos resultantes de la dismutación
 - b) calcula el valor de E°'(SO₄²⁻/HS⁻) en medio básico
 - c) explica qué especies serán susceptibles de ser oxidadas por el oxígeno atmosférico en medio básico. Datos: $E^{o\prime}(O_2/OH^-) = 0.40 \text{ V}$.

$$E^{0}$$
, (V) pH = 14:

$$SO_4^{2-} \xrightarrow{-0.90} SO_3^{2-} \xrightarrow{-0.58} S_2O_3^{2-} \xrightarrow{-0.74} S \xrightarrow{-0.50} HS^{-}$$

- Solución:
 - a) ¿dismutaciones a pH = 14?
 - deberían dismutarse las especies S, $S_2O_3^{2-}$ y SO_3^{2-} → HS⁻ y SO_4^{2-}
 - » no obstante $S_2O_3^{2-}$ y SO_3^{2-} son cinéticamente estables
 - b) $E^{0}(SO_4^{2-}/HS^-)$?
 - $E^{\circ \circ}(HSO_4^-/HS^-) = \Delta y / \Delta x$; $\Delta y = -4.44 1 = -5.44 // \Delta x = 6 (-2) = 8$
 - $E^{\circ}'(HSO_4^-/HS^-) = -5,44 / 8 = -0,68 V$
 - c) medio básico, $E^{o}(O_2/OH^-) = 0.40 \text{ V}$
 - potencialmente el O₂ puede oxidar a todas las especies del azufre a SO₄²⁻

- 8.- Clasifica, justificando la respuesta, los siguientes óxidos según sus propiedades ácido-base (ácido/básico/...): SO₂, BeO, SiO₂, P₄O₆, Al₂O₃, CO, N₂O₅, N₂O, SrO, Li₂O.
 - Solución:
 - <u>criterio de clasificación:</u>
 - en términos generales, los óxidos de no metales son ácidos mientras que los óxidos metálicos suelen ser básicos
 - no obstante, los óxidos de iones metálicos polarizantes suelen ser anfóteros al igual que los de los semimetales
 - existen unos pocos óxidos neutros que suelen ser poco solubles en agua
 - óxidos ácidos: SO₂, SiO₂, P₄O₆, N₂O₅
 - óxidos básicos: SrO, Li₂O
 - óxidos anfóteros: BeO, Al₂O₃
 - óxidos neutros: CO, N₂O

15

- 9.- En la 2^a 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 400-450 °C, exceso de aire seco y en presencia de un catalizador. Datos.- $\Delta H_f^{\,\,\,}$ (kJ·mol⁻¹): $SO_2(g) = -297$, $SO_3(g) = -396$; catalizadores y temperaturas de mayor eficiencia de los mismos: Pt(400°C), $Fe_2O_3(600$ °C), $V_2O_5(400$ °C).
 - a) Escribe la correspondiente reacción ajustada y calcula ΔH_r^o .
 - b) 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.
 - Solución:

SO₂(g) +
$$1/2$$
 O₂(g) \rightarrow SO₃(g)

- $-\Delta H_r^0 = -396 (-297) = -99 \text{ kJ}$ exotérmica
- b)) predicción termoquímica → T↓ y P↑
 - proceso exotérmico y con disminución del nº de moles gaseosos → se favorecerá a T↓ y P↑
 - porque el proceso presenta restricciones cinéticas se requiere el uso de catalizador que es quien impone la temperatura de trabajo
 - de los posibles catalizadores utilizaremos el que sea eficiente a la menor temperatura → Pt o V_2O_5
 - » como el Pt es muy sensible a contaminantes es preferible el V₂O₅

- 10.- a) Escribe la estructura de Lewis del ión tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$. 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.
 - Solución:
 - $^{\bullet}$ a) $S_2O_3^{2-}$

$$- n_{ev} = 5.6 + 2 = 32$$
; $n_{eo} = 4.2 = 8$

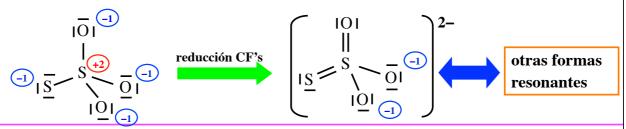
- completar octetos at. terminales:

$$n_{eot} = 4.6 = 24$$

- electrones para átomo central:

$$n_{\text{eatc}} = 32 - (8 + 24) = 0$$

- CF's y su reducción:



17

Ejercicios Temas 9-10: Grupo 16_0, S

- 10.- b) Escribe la estructura de Lewis para la molécula NSF₃; 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.
 - Solución:
 - **b)** NSF₃

$$- n_{ev} = 5 + 6 + 3.7 = 32$$
; $n_{eg} = 4.2 = 8$

– completar octetos at. terminales:

$$F \xrightarrow{S}_{F}$$

$$n_{\text{eqt}} = 4.6 = 24$$

- electrones para átomo central:

$$n_{\text{eatc}} = 32 - (8 + 24) = 0$$

- CF's y su reducción:



Tetraédrica distorsionada (no tiene CF's)

menor contribución (tiene cargas formales)

18



https://www.uv.es/moratal/

Facultat de Química

Ejercicios adicionales

19

Ejercicios Temas 9-10: Grupo 16_0, S

- 11.- a) Escribe la reacción ajustada que tiene lugar cuando una disolución acuosa de tiosulfato de sodio se acidifica con HCl(ac). Datos: E°(S₂O₃²⁻/S) = +0,50 V; E°(SO₂/S₂O₃²⁻) = +0,40 V.
 b) Escribe la reacción ajustada correspondiente a la síntesis del tiosulfato de sodio en medio básico. Datos: E°(S₂O₃²⁻/S) = -0,74 V; E°(SO₃²⁻/S₂O₃²⁻) = -0,58 V.
 - Solución:
 - a) según los potenciales redox, en medio ácido el $S_2O_3^{2-}$ dismuta \rightarrow S y SO_2

$$S_2O_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2 SO_2 + 2 H^+ + 4 e^-$$

 $S_2O_3^{2-} + 6 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 S + 3 H_2O$
 $2 S_2O_3^{2-}(ac) + 4 H^+(ac) \rightarrow 2 SO_2(g) + 2 S(s) + 2 H_2O(l)$

■ b) de acuerdo con los potenciales redox el SO_3^{2-} oxidará al $S \rightarrow S_2O_3^{2-}$

$$-\Delta E^{0} = -0.58 - (-0.74) = +0.16 \text{ V} > 0 \rightarrow espontánea}$$

$$2 \text{ SO}_3^{2-} + 3 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ e}^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6 \text{ OH}^-$$

$$2 \text{ S} + 6 \text{ OH}^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ e}^-$$

$$\overline{\text{SO}_3^{2-}(\text{ac}) + \text{S(s)}} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{ac})$$

- 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 SO₂ se puede eliminar mediante reacción con carbonato de calcio
 - a) escribe la correspondiente reacción ajustada,
 - b) 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?
 - Solución:
 - $^{\bullet}$ SO₂(g) + CaCO₃(s) → CaSO₃(s) + CO₂(g)
 - moles S = moles $SO_2 =$ moles $CaCO_3$
 - moles $S = 0.03 \cdot 1000 \cdot 10^6 / 32 = 0.9375 \cdot 10^6 \text{ moles}$
 - moles $CaCO_3$ = moles $S = 0.9375 \cdot 10^6$ moles; $M_r(CaCO_3) = 100$
 - $-g(CaCO_3) = 100 \cdot 0.9375 \cdot 10^6 = 93.75 \cdot 10^6 g$
 - 93,75 T de CaCO₃

21

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

$$O_2 \xrightarrow{0.68 V} H_2O_2 \xrightarrow{1.78 V} H_2O$$

- reducción directa de O_2 a $H_2O \rightarrow$ poco probable ¿por qué?
 - requiere choque simultáneo de 1 molécula O₂ con 4 H⁺ y transferencia de 4 e⁻

$$O_2(g) + 4 H^+(ac) + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O(l)$$

- mayoría reacciones del O₂(g) ocurren a través del intermedio H₂O₂
- O₂ debería oxidar a cualquier reductor con E⁰(ox/red) < 1,23 V
 - pero... suele ser lenta cuando al reductor le corresponde un potencial E^o(ox/red)
 - » 1,23 > E⁰(ox/red) > 0,69 → reducción lenta del H_2O_2
- ¿cómo podemos aumentar velocidad de reacción?
 - ¿catalizador descomposición redox del H₂O₂?
 - añadir pequeña cantidad ión metálico transición: p. ej. Cu²+

- 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
 - Solución:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 e^- \rightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$$

$$3 \times [SO_2 + 2 H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 4 H^+ + 2 e^-]$$

$$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 3 SO_2(ac) + 2 H^+(ac) \rightarrow 2 Cr^{3+}(ac) + 3 SO_4^{2-}(ac) + H_2O(l)$$

naranja verde

- 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
 - Solución:

$$H_2SO_4(l) + HClO_4(l) \rightarrow H_3SO_4^+(solv) + ClO_4^-(solv)$$

23

Ejercicios Temas 9-10: Grupo 16_0, S

- 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.
 - Solución:

$$- n_{ev} = 4.6 + 2 = 26 ; n_{eo} = 3.2 = 6$$

- completar octetos at. terminales:

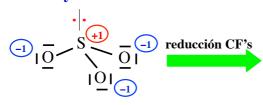
red enlaces σ

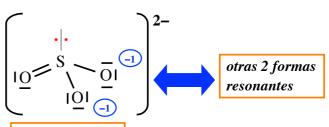
$$n_{eot} = 3.6 = 18$$

- electrones para átomo central:

$$n_{\text{eatc}} = 26 - (6 + 18) = 2$$

- CF's y su reducción:





O. E. SO = 1.33

- 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.
- Solución:

• a2) SO₃

$$- n_{ev} = 4.6 = 24$$
; $n_{eg} = 3.2 = 6$

- completar octetos at. terminales:

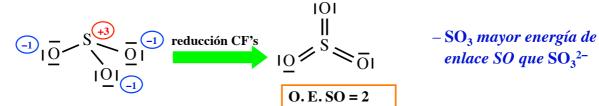
red enlaces σ

$$n_{ext} = 3.6 = 18$$

- electrones para átomo central:

$$n_{\text{eatc}} = 24 - (6 + 18) = 0$$

- CF's y su reducción:



25

Ejercicios Temas 9-10: Grupo 16_O, S

- 17.- Explica por qué al intentar cristalizar NaHSO3 de la disolución acuosa, lo que se obtiene es el disulfito de sodio, Na₂S₂O₅.
 - Solución:
 - el NaHSO3 es muy soluble en agua
 - al concentrar la disolución para cristalizar esta sal, tienen lugar los equilibrios siguientes
 - -1) cuando la disolución está diluída ($< 10^{-3} \text{ M}$) $\rightarrow 2$ formas tautómeras en equilibrio:

$$\begin{array}{c|c}
-0 & 0-H \\
\hline
0 & H-S & 0
\end{array}$$

-2) al continuar concentrando (> 10^{-2} M) se asocian las formas tautómeras mediante enlace-H y por eliminación de H₂O se forma disulfito (S₂O₅²⁻)

- y lo que cristaliza es Na₂S₂O₅

18.- Escribe la estructura de Lewis de las siguientes especies químicas: i) ácido pirosulfúrico, ii) ácido peroxodisulfúrico.

- 19.- Explica que ensayos químicos sencillos podrías utilizar para identificar a) sulfuro de hidrógeno, b) ión sulfato.
 - Solución:

(1)
$$Pb^{2+}(ac) + H_2S(g) \rightarrow 2 H^+(ac) + PbS(s)$$
 negro

(2)
$$\operatorname{Ba^{2+}}(ac) + \operatorname{SO_4^{2-}}(ac) \longrightarrow \operatorname{BaSO_4}(s)$$
 blanco