

## OPCIÓN A

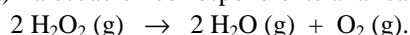
**PROBLEMA 1.- Para la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno gas para dar agua y oxígeno a 298 K,**

- Escribe la reacción ajustada.**
- Calcula  $\Delta H$  y  $\Delta S$  estándar de la reacción.**
- Razona si se puede esperar que el peróxido de hidrógeno gaseoso sea estable a 298 K.**

**DATOS:**  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{H}_2\text{O g}$ ) =  $-241,82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ$  ( $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ g}$ ) =  $-135,82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $S^\circ$  ( $\text{H}_2\text{O g}$ ) =  $188,83 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $S^\circ$  ( $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ g}$ ) =  $335,67 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $S^\circ$  ( $\text{O}_2$ ) =  $205,14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Solución:

a) La ecuación correspondiente a la reacción de descomposición del agua oxigenada es:



b) De la expresión:  $\Delta H_r^\circ = \sum a \cdot \Delta H_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta H_f^\circ \text{ reactivos}$ , se obtiene la variación de entalpía, y de la  $\Delta S_r^\circ = \sum a \cdot \Delta S_f^\circ \text{ productos} - \sum b \cdot \Delta S_f^\circ \text{ reactivos}$ , la de entropía.

Sustituyendo en cada una de las expresiones las variables por sus valores y operando:

$$\Delta H_r^\circ = 2 \cdot (-241,8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \cdot (-135,82) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -211,96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta S_r^\circ = 2 \cdot 188,83 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 205,14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \cdot 335,67 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -88,54 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

c) Para conocer si el agua oxigenada es o no estable a la temperatura indicada, se calcula  $\Delta G$  y se comprueba si es positiva o negativa. En el primer caso se diría que es estable, y en el segundo que no lo es, pues la reacción de descomposición sería instantánea.

$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -211,96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot (-88,54 \cdot 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -185,57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , que al ser negativa pone de manifiesto que la reacción es espontánea y por tanto, el agua oxigenada es inestable a la temperatura de 298 K.

**Resultado:** b)  $\Delta H_r^\circ = -211,96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta S_r^\circ = -88,54 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**CUESTIÓN 1.- La estructura de la molécula de agua es esencial en el desarrollo de la vida en la Tierra. Describe:**

- La hibridación y la geometría de la molécula de agua.**
- El tipo de interacción entre un átomo de hidrógeno de una molécula de agua y un átomo de nitrógeno de una molécula de amoníaco (en una mezcla amoníaco-agua).**

Solución:

a) La configuración electrónica de la capa de valencia del oxígeno es  $2s^2 2p^4$ , y por combinación lineal de ambos orbitales se obtienen 4 orbitales híbridos  $sp^3$ , de la misma energía y dirigidos desde el átomo de oxígeno, hacia los vértices de un tetraedro regular.

Dos de los orbitales híbridos  $sp^3$  albergan 1 electrón cada uno, y los utiliza para unirse a dos átomos de hidrógeno mediante enlaces covalentes. La geometría de la molécula sería angular, con ángulo de enlace  $\text{H} - \text{O} - \text{H}$  de unos  $109,5^\circ$ , pero al situarse en los otros dos orbitales híbridos  $sp^3$  un par de electrones no compartidos en cada uno, la interacción electrostática entre estos pares de electrones y los dos pares compartidos, hace que la geometría de la molécula se distorsione y siga siendo angular pero con un ángulo de enlace de unos  $104,5^\circ$ .

b) Tanto en la molécula de agua como de amoníaco, el hidrógeno se une covalentemente a un átomo muy pequeño y muy electronegativo, por lo que el par de electrones del enlace se aproxima mucho al átomo electronegativo, provocando la aparición de una carga parcial positiva sobre el hidrógeno y otra parcial negativa sobre el nitrógeno y oxígeno en sus respectivas moléculas, es decir, los enlaces  $\text{H}^{\delta+} - \text{N}^{\delta-}$  y  $\text{H}^{\delta+} - \text{O}^{\delta-}$  se encuentran polarizados.

Al aproximarse dos moléculas, una de  $\text{NH}_3$  y otra de  $\text{H}_2\text{O}$ , el polo positivo del enlace  $\text{H}^{\delta+} - \text{N}^{\delta-}$  de la molécula de amoníaco, se orienta hacia el polo negativo y par de electrones no compartidos del átomo de oxígeno en la molécula de agua  $\text{O}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$ , apareciendo una fuerza electrostática atractiva que se conoce con el nombre de enlace de hidrógeno.

El mismo efecto se produce cuando una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  se aproxima a una de  $\text{NH}_3$ . Ahora es el polo positivo  $\text{H}^{\delta+} - \text{O}^{\delta-}$  del enlace de la molécula de agua, el que se orienta hacia el polo negativo y par

de electrones no compartidos del átomo de nitrógeno en la molécula de amoníaco,  $N^{\delta-} - H^{\delta+}$ , apareciendo la fuerza electrostática atractiva, enlace de hidrógeno, correspondiente.

**CUESTIÓN 3.- Al mezclar cierta disolución acuosa de un ácido fuerte con otra de una base fuerte se obtiene una disolución con pH mayor que 7. Indica el nombre de la reacción química que tiene lugar y razona si había mayor número de equivalentes de ácido o de base en las disoluciones iniciales.**

Solución:

Si en la neutralización de un ácido fuerte con una base fuerte el pH de la disolución resultante es distinto de 7, se debe a que o bien el ácido o la base se encuentran en exceso. En el caso que se propone, por ser el pH de la disolución resultante mayor que 7, indica que la base se encuentra en exceso, es decir, la disolución inicial tiene un mayor número de equivalentes.

### OPCIÓN B

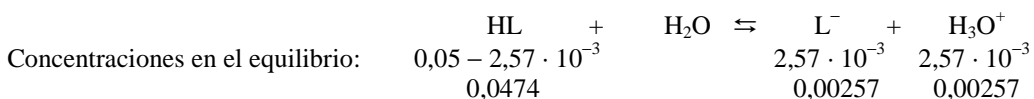
**PROBLEMA 1.- El ácido láctico es el responsable de las agujetas que se padece después de realizar un ejercicio físico intenso sin estar acostumbrados a ello. Desde el punto de vista químico, se trata de un ácido débil que se puede indicar como HL. Al medir el pH de una disolución 0,05 M de este ácido, se obtiene un valor de 2,59. Calcula:**

- La concentración de  $H^+$  de la disolución.
- El valor de su constante de acidez.
- La concentración de  $OH^-$  de la disolución.

Solución:

a) Al ser el pH de la disolución 2,59, la concentración de protones hidratados en el equilibrio de ionización del ácido es:  $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,59} = 10^{0,41} \cdot 10^{-3} = 2,57 \cdot 10^{-3} M$ .

b) Conocida la concentración de  $H_3O^+$  se conoce la del anión del ácido, pues según el equilibrio de disociación, se forman los mismos moles de iones oxonios que del anión ácido. Como además la  $[HL]$  del ácido también se conoce, las concentraciones en el equilibrio de las distintas especies son:



que sustituidas en la constante de acidez del ácido y operando da como valor para  $K_a$ :

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [L^-]}{[HL]} = \frac{2,57^2 \cdot (10^{-3})^2 M^{-2}}{0,0474 M} = 1,39 \cdot 10^{-4} M$$

c) En toda disolución el producto  $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ , de donde despejando la concentración de  $OH^-$  y operando se obtiene su valor:  $[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{2,57 \cdot 10^{-3}} = 3,9 \cdot 10^{-12} M$ .

**Resultado:**  $[H_3O^+] = 2,57 \cdot 10^{-3} M$ ; b)  $K_a = 1,39 \cdot 10^{-4}$ ; c)  $[OH^-] = 3,9 \cdot 10^{-12}$ .

**CUESTIÓN 2.- Se desea construir una celda galvánica en la que el cátodo está constituido por el electrodo  $Cu^{2+}/Cu$ . Para el ánodo se dispone de los electrodos  $I_2/I^-$  y  $Al^{3+}/Al$ .**

- Indica razonadamente cual de los dos electrodos se podrá utilizar como ánodo.
- Calcula la fuerza electromotriz estándar de la pila formada.

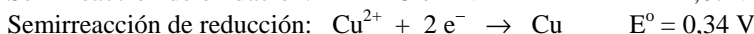
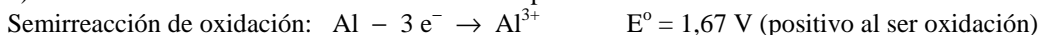
**DATOS:**  $E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 V$ ;  $E^{\circ}(I_2/I^-) = 0,54 V$ ;  $E^{\circ}(Al^{3+}/Al) = -1,67 V$ .

Solución:

a) En una pila galvánica el ánodo lo constituye el electrodo de potencial estándar de reducción más negativo o menos positivo, mientras que el cátodo lo forma el electrodo con potencial estándar de reducción más positivo o menos negativo. Luego, si el cátodo de la pila lo forma el electrodo  $Cu^{2+}/Cu$ , el

ánodo lo constituirá el electrodo  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$  pues su potencial estándar de reducción, como se expuso con anterioridad es el más negativo.

b) Las semirreacciones de oxido-reducción de la pila son:



Multiplicando la semirreacción de oxidación por 2 y la de reducción por 3, se suman para que los electrones se simplifiquen, y se obtiene la reacción iónica global ajustada con el valor de su potencial:



$\text{Al} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Cu} \quad E_p^\circ = 2,01 \text{ V}$ , que por ser positivo pone de manifiesto que la reacción es espontánea.

**Resultado: b)  $E_p^\circ = 2,01 \text{ V}$ .**

**CUESTIÓN 3.- Indica cuales de las siguientes afirmaciones sobre los catalizadores son ciertas:**

- a) **Modifican  $\Delta H$  de la reacción.**
- b) **Aumenta la velocidad de la reacción.**
- c) **Disminuye la energía de activación de la reacción.**
- d) **Se consumen durante la reacción.**

Solución:

a) Falsa. La acción de un catalizador no incide en la variación del valor de la entalpía de una reacción, la cuál, por ser función de estado, sólo depende de los estados inicial y final del sistema, sin tener en cuenta el camino seguido en la evolución.

b) Verdadera. Si el catalizador es positivo, un mayor número de moléculas adquieren la energía suficiente para que sus choques formen el complejo activado, y su evolución hacia los productos de reacción. La intervención de un mayor número de moléculas en el proceso, implica el incremento de la velocidad de la reacción.

c) Verdadera. Los catalizadores son sustancias que, sin ser consumidas, participan en una reacción disminuyendo la energía de activación, si son positivos, o aumentándola si son negativos, lo que provoca un aumento o disminución de la velocidad de la reacción.

d) Falsa. Como se expone en el apartado anterior, el catalizador permanece inalterado al final de la reacción, incluso cuando interviene en reacciones intermedias. Esta es la razón por la que nunca aparece como reactivo o producto de reacción en ninguna ecuación química.