

MODELO EXAMEN PAU (CRUE) – QUÍMICA

El examen constará de **5 preguntas**, que a su vez podrán estar divididas en varios apartados, con una puntuación total de **2 puntos por pregunta**.

De las cinco preguntas, **una será de respuesta obligatoria** (sin optatividad) y **las otras cuatro** se plantearán de manera que en cada una de ellas haya **dos opciones, A y B**, pudiéndose elegir en cada pregunta con total libertad la opción A o la B. Si se contestan las dos opciones de una misma pregunta, sólo se corregirá la primera contestada.

La **totalidad del examen responderá a un diseño competencial**, que permitirá comprobar el grado de consecución de las **seis competencias específicas** de la materia a través de la aplicación de **criterios de evaluación** de entre los previstos en el currículo establecido en el RD 243/2022.

En la medida que cada comisión lo estime conveniente para un mejor diseño de la prueba, los ejercicios **se contextualizarán en entornos científicos y tecnológicos, preferentemente próximos a la vida del alumno**. Se recomienda que esto se tenga **especialmente** en cuenta en la redacción **de la pregunta de carácter obligatorio**.

Los ejercicios requerirán del alumnado **capacidad de pensamiento crítico, reflexión y madurez**, de manera que puedan demostrar que han asimilado las competencias específicas de la materia y los **saberes básicos** asociados a ellas.

Se consideran los siguientes **tres bloques de saberes básicos**:

Bloque A: Enlace químico y estructura de la materia.

A1. Espectros atómicos. Estructura atómica. Tabla periódica y propiedades de los átomos.

A2. Teoría del enlace químico. Propiedades de las sustancias.

Bloque B: Reacciones químicas.

B1. Termodinámica química. Primer principio. Entropía y espontaneidad.

B2. Cinética química. Ecuaciones de velocidad. Teoría de Arrhenius.

B3. Equilibrio químico. Equilibrios homogéneos y heterogéneos. Principio de Le Châtelier.

B4. Reacciones ácido-base. Cálculos de pH. Carácter ácido-base de las sales. Neutralización.

B5. Reacciones redox. Ajuste de reacciones. Pilas electroquímicas: espontaneidad. Electrolisis.

Bloque C: Química Orgánica.

C1. Estructura de las moléculas orgánicas. Grupos funcionales. Isomería.

C2. Reactividad orgánica.

Cada Comisión de Química de cada Comunidad Autónoma decidirá libremente el formato y contenido de la pregunta obligatoria, pudiendo versar sobre un único bloque de saberes básicos, que la Comisión estime de mayor relevancia, o incluir apartados de varios bloques. En cualquier caso, la puntuación global de la pregunta obligatoria siempre será de 2 puntos.

Cada una de las cuatro preguntas con opcionalidad versará mayoritariamente, *en sus dos opciones*, sobre contenidos de *uno* de los tres bloques de saberes básicos, teniendo en cuenta que, en términos globales, y junto con la pregunta obligatoria, **aproximadamente el 20% del examen corresponderá al Bloque A de saberes básicos, otro 20% al Bloque C, y el 60% restante al bloque B.**

Se propone a continuación un modelo de examen, en el que la pregunta obligatoria corresponde mayoritariamente a contenidos del Bloque C (Química Orgánica). Como ya se ha indicado, podría haber correspondido a cualquiera de los otros dos bloques de saberes, o a una mezcla de ellos.

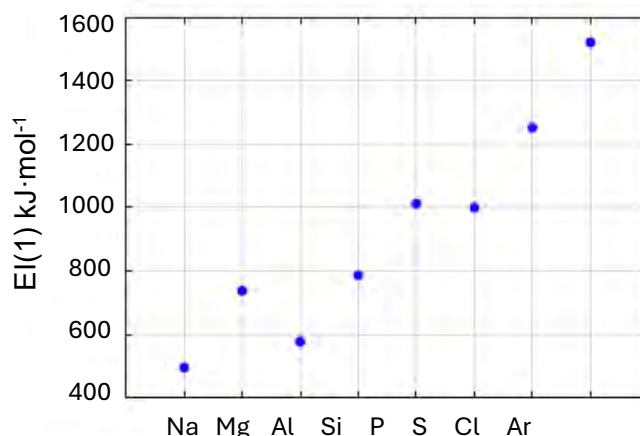
MODELO DE EXAMEN PAU – QUÍMICA

CONSTANTES Y FACTORES DE CONVERSIÓN:

$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; $K_w (298 \text{ K}) = 10^{-14}$; $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$

PREGUNTA 1.

OPCIÓN 1A. La gráfica muestra los valores de la **primera energía de ionización** $EI(1)$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), de los ocho elementos que forman el tercer periodo de la tabla periódica:



a) Explique a qué es debida la tendencia general observada. **(0,60 puntos)**

b) Justifique las excepciones encontradas (Mg y P). **(0,80 puntos)** **(NO SE PREGUNTARÁN EXCEPCIONES EN LA PAU DE LA REGIÓN MURCIA)**

c) Razone cuál de los siguientes conjuntos de valores puede corresponder a la segunda y tercera energías de ionización del Mg. **(0,60 puntos)**

c1) $EI(2) = 1451 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $EI(3) = 7733 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

c2) $EI(2) = 1451 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $EI(3) = 1817 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

c3) $EI(2) = 578 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $EI(3) = 1817 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

OPCIÓN 1B. El CO_2 es un gas incoloro cuya concentración en la atmósfera es actualmente de unas 400 ppm, lo que supone un aumento de aproximadamente el 50% con respecto a los niveles preindustriales de 1750 (unas 270 ppm). Por otra parte, el OF_2 es también un compuesto gaseoso, pero no está presente en la atmósfera. Es un gas tóxico y fuertemente oxidante.

a) Nombre ambos compuestos, indique el estado de oxidación formal de los átomos que los forman y explique la distinta posición que ocupa el oxígeno en ambas fórmulas. **(0,60 puntos)**

b) Justifique el carácter fuertemente oxidante del OF_2 . **(0,25 puntos)**

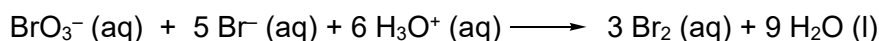
c) Dibuje las estructuras de Lewis de ambas moléculas e indique su geometría y polaridad. **(0,60 puntos)**

d) El $\text{CO}_2(\text{s})$ se denomina “nieve carbónica” o “hielo seco” porque su apariencia es similar a la de la nieve o el hielo, pero a presión atmosférica sublima a $-78,5^\circ \text{C}$, sin dejar residuo de humedad. Explique brevemente qué significa el término “sublimar”. **(0,25 puntos)**

e) Explique brevemente a qué se debe la variación de la concentración de CO_2 en la atmósfera descrita en el enunciado, y qué problemas puede causar. **(0,30 puntos)**

PREGUNTA 2

OPCIÓN 2A. Se ha determinado, a la misma temperatura, pero en cuatro condiciones iniciales diferentes, la **velocidad inicial**, v_o , de la reacción:



Exp	$[\text{BrO}_3^-]_o (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$[\text{Br}^-]_o (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_o (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$v_o (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
1	0,10	0,10	0,10	$1,2 \cdot 10^{-3}$
2	0,20	0,10	0,10	$2,4 \cdot 10^{-3}$
3	0,10	0,30	0,10	$3,5 \cdot 10^{-3}$
4	0,20	0,10	0,15	$5,5 \cdot 10^{-3}$

- a) Calcule el orden de la reacción respecto a cada uno de los reactivos, y determine el orden total de reacción. **(0,75 puntos)**
- b) Calcule el valor de la constante cinética k , expresándola con las unidades adecuadas, y escriba la ecuación de velocidad. **(0,60 puntos)**
- c) Si en un instante dado el Br_2 se está formando a una velocidad de $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, ¿a qué velocidad se estarán consumiendo en ese mismo instante los iones H_3O^+ ? **(0,25 puntos)**
- d) Nombre los aniones BrO_3^- y Br^- . **(0,40 puntos)**

OPCIÓN 2B. En los altos hornos, el monóxido de carbono es el reductor químico principal que permite la obtención de algunos metales a partir de sus correspondientes minerales. La formación del monóxido de carbono es posible gracias al equilibrio que se establece a altas temperaturas entre el carbono sólido añadido en el alto horno y el dióxido de carbono presente. Para estudiar este último proceso, se pone en contacto en un recipiente cerrado y vacío de 10 L una masa de 4,4 g de dióxido de carbono con 12 g carbono sólido, a 850°C . $K_c = 0,153$ para este equilibrio a dicha temperatura. Las masas atómicas del C y el O son, respectivamente, 12,0 y 16,0 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- a) Calcule la masa de dióxido de carbono en el equilibrio. **(0,90 puntos)**
- b) Calcule, en el equilibrio, la presión parcial de monóxido de carbono y la presión total. **(0,90 puntos)**
- c) Una vez generado el CO, en el alto horno se produce su reacción con el mineral de hierro, fundamentalmente Fe_2O_3 , para obtener el Fe metálico. Indique en qué se transformará el CO en esta reacción (no es necesario que escriba la reacción). **(0,20 puntos)**

PREGUNTA 3

Los **ácidos carboxílicos** son compuestos orgánicos que tienen un grupo carboxilo ($-\text{COOH}$) unido a un grupo alquilo o arilo. Son ácidos débiles, muy importantes en química orgánica y en biología, y tienen numerosas aplicaciones. Muchos de ellos se emplean como aditivos alimentarios, por lo que tienen asignado un código E.

El **ácido metanoico** (E236 , $K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$) es el más simple de todos los ácidos carboxílicos, al tener un solo átomo de carbono. Se encuentra en el veneno de las hormigas (de ahí que se le denomine ácido fórmico) y en algunas frutas y verduras. Se utiliza como conservante en numerosos alimentos.

El **ácido benzoico** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$, E210 , $K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$) es muy importante en el metabolismo de las plantas. Se utiliza en la industria alimentaria y cosmética, entre otros usos.

OPCIÓN 3A

- a) Calcule el calor de formación del **ácido metanoico** a partir de los siguientes calores de reacción: **(1,25 puntos)**

Entalpías de formación: $\Delta H_f^\circ (\text{CO}) = -110,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -285,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Entalpías de combustión: $\Delta H_c^\circ (\text{CO}) = -283,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_c^\circ (\text{HCOOH}) = -259,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

- b) En un almacén hay dos botellas con sendas disoluciones acuosas de ácido fórmico y benzoico, de idéntica concentración, cuyas etiquetas se han despegado. Se mide el pH del contenido de ambas botellas, resultando valores de 1,9 y 2,1. Explique qué botella corresponde a qué ácido. **(0,50 puntos)**
- c) Si en un laboratorio se tiene un bidón que contiene 50 L de una disolución de ácido fórmico 1 M y se traspasa su contenido a 10 garrafas de 5 L cada una. ¿Cuál será la concentración de ácido en las garrafas? **(0,25 puntos)**

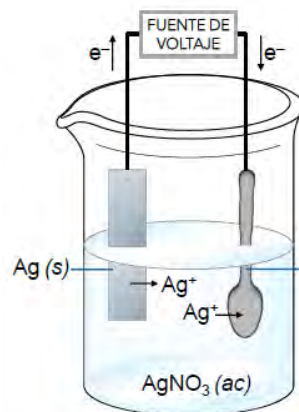
OPCIÓN 3B

El **ácido benzoico** tiene un efecto antimicrobiano y para que se pueda utilizar como conservante alimentario su pH tiene que ser inferior a 5.

- a) ¿Podrá usarse como conservante alimentario una disolución acuosa de ácido benzoico 0,05 M que esté disociada en un 3,49%? **(0,60 puntos)**
- b) ¿Qué volumen de agua habrá que añadir a 50 mL de una disolución de ácido clorhídrico 0,01 M para que tenga igual pH que la citada disolución de ácido benzoico? (Suponga que los volúmenes son aditivos). **(0,70 puntos)**
- c) El **benzoato de sodio** (E211) es un conservante sintético que se obtiene por reacción de hidróxido de sodio con ácido benzoico. Se emplea para prevenir el crecimiento de levaduras, bacterias y algunos tipos de hongos.
- c1)** Escriba la reacción de formación del benzoato de sodio a partir de ácido benzoico. **(0,20 puntos)**
- c2)** Explique si una disolución de benzoato de sodio en agua será ácida o básica, en función de los procesos químicos que tienen lugar en ella, y calcule el valor de K_a o K_b , según corresponda. **(0,50 puntos)**

PREGUNTA 4

OPCIÓN 4A. La **galvanostegia** es un proceso electrolítico mediante el cual se recubre un objeto metálico con una lámina de otro metal. Esta técnica se aplica, por ejemplo, para el cromado, dorado o plateado de metales menos nobles. Se ha preparado una disolución de AgNO_3 y se quiere utilizar para recubrir de Ag una cucharilla metálica, mediante una celda electrolítica como la que representa la figura.



a) ¿La cuchara actúa como ánodo o como cátodo? Escriba la semirreacción que tendrá lugar en ella. **(0,35 puntos)**

b) Calcule durante cuántos minutos debe ser aplicada una corriente de 5,00 A para depositar 10,1 g de Ag metálica sobre la cucharilla.

Dato: masa atómica de la plata = $107,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

c) Con los datos de la Tabla 1, razone en términos de E° si la disolución de AgNO_3 se podrá preparar disolviendo Ag metálica con HNO_3 1 M. En caso afirmativo, formule y ajuste por el método del ion-electrón las semirreacciones de oxidación y reducción y la reacción global. **(0,80 puntos)**

Tabla 1. Potenciales de reducción	
Par redox	$E^\circ(\text{V})$
Au^{3+}/Au	1,52
NO_3^-/NO	0,96
Ag^+/Ag	0,80
Cu^{2+}/Cu	0,34
Fe^{2+}/Fe	-0,44

d) Explique brevemente qué metal de los que aparecen en la Tabla 1 es el más noble (el que menos tendencia tiene a oxidarse). **(0,25 puntos)**

OPCIÓN 4B. Considere una pila galvánica formada por un electrodo de Ni sumergido en una disolución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, y un electrodo de Ag sumergido en una disolución de AgNO_3 , ambas a concentración 1 M.

Datos: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$;

a) Dibuje un esquema de la pila, con todos sus elementos, etiquetando los electrodos como ánodo y cátodo e indicando el sentido de circulación de los electrones. **(0,40 puntos)**

b) Escriba las semirreacciones que se producen en cada electrodo, indicando los electrones intercambiados y si se trata de una oxidación o de una reducción. **(0,40 puntos)**

c) Escriba la reacción global de la pila. **(0,25 puntos)**

d) Calcule su diferencia de potencial ($\Delta E^\circ_{\text{pila}}$), indicando si el proceso será espontáneo. **(0,40 puntos)**

e) Calcule la variación de energía libre de la pila (ΔG°). **(0,25 puntos)**

f) Nombre las sales $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y AgNO_3 . **(0,30 puntos)**

PREGUNTA 5, de respuesta OBLIGATORIA

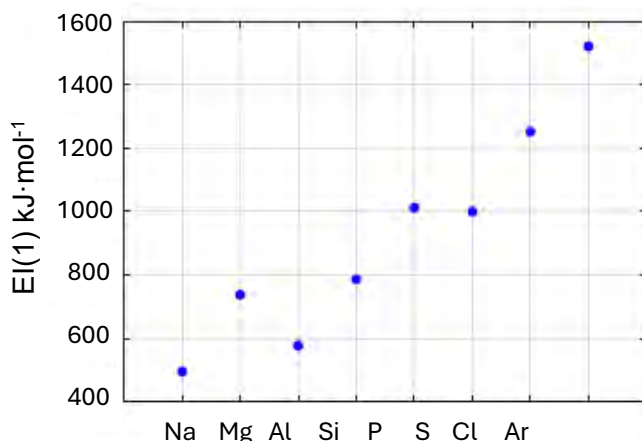
El **1-butanol** o butan-1-ol es un compuesto orgánico de forma molecular $C_4H_{10}O$. A temperatura ambiente es un líquido parcialmente soluble en agua, y completamente soluble en disolventes orgánicos. Se utiliza como disolvente, aditivo alimentario e intermedio en síntesis orgánica. Por ejemplo, se emplea para la producción de acetato de butilo, un aroma artificial y también un disolvente ampliamente utilizado.

- a) Dibuje la estructura de Lewis *totalmente desarrollada* del 1-butanol y de un isómero de *posición* que sea quiral. Nombre dicho isómero y señale con un * la posición del carbono quiral. **(0,60 puntos)**
- b) Escriba la reacción de síntesis del acetato de butilo (etanoato de butilo) a partir de 1-butanol e indique qué tipo de reacción orgánica es. **(0,40 puntos)**
- c) Razone brevemente qué compuesto será más soluble en agua, el 1-butanol o el acetato de butilo. **(0,50 puntos)**
- d) Escriba la reacción de combustión del 1-butanol, y calcule el volumen de CO_2 que se formará a partir de 1 mol de 1-butanol a 25 °C y 800 mmHg. Expresé el resultado con 2 cifras significativas. **(0,50 puntos)**

MODELO DE EXAMEN PAU (CRUE) – QUÍMICA RESUELTO

PREGUNTA 1

OPCIÓN 1A. La gráfica muestra los valores experimentales de la **primera energía de ionización** $EI(1)$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), de los ocho elementos que forman el tercer periodo de la tabla periódica:



a) Explique a qué es debida la tendencia general observada. **(0,60 puntos)**

b) Justifique las excepciones encontradas (Mg y P). **(0,80 puntos)** **(NO SE PREGUNTARÁN**

EXCEPCIONES EN LA PAU DE LA REGIÓN MURCIA)

c) Razone cuál de los siguientes conjuntos de valores puede corresponder a la segunda y tercera energías de ionización del Mg. **(0,60 puntos)**

c1) $EI(2) = 1451 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $EI(3) = 7733 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

c2) $EI(2) = 1451 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $EI(3) = 1817 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

c3) $EI(2) = 578 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $EI(3) = 1817 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

a) Se observa que al avanzar en el periodo la primera energía de ionización, en general, aumenta. Esto es debido al aumento de la carga nuclear efectiva (Z^*), ya que se van añadiendo protones al núcleo, aumentando su carga, mientras que los electrones que se añaden se sitúan todos en el mismo nivel electrónico, por lo que no apantallan eficientemente la creciente carga nuclear.

b) Entre el Mg y el Al la primera energía de ionización disminuye debido a que el electrón externo del Mg se encuentra en la subcapa 3s mientras que el del Al se encuentra en la subcapa 3p. El electrón 3s se encuentra en un nivel energético inferior (más estable) y, por tanto, se necesita más energía para arrancarlo del átomo. En consecuencia, se produce un descenso en la EI entre Mg y Al, que no se ve compensado por el aumento de la Z^* entre estos metales.

Entre el P y S la EI disminuye muy ligeramente porque en el S hay dos electrones apareados en un orbital 3p, mientras que en el P los tres electrones están desapareados (subcapa semillena, una disposición especialmente estable). Esto hace que sea relativamente más fácil arrancar un electrón 3p del S que del P y, por tanto, se produce un descenso en la EI entre P y S que, de nuevo, no se ve compensado por el aumento de la Z^* entre estos elementos.



c) Primero hay que observar en la gráfica que la $EI(1)$ del Mg es de unos $750 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Los valores correctos para $EI(2)$ y $EI(3)$ serán los de la opción c1), por los siguientes motivos:

La segunda EI siempre es mayor que la primera, pues cuesta más trabajo arrancar un electrón de un átomo con carga positiva, así que la opción c3) queda descartada.

Cuando un ion tiene configuración electrónica de gas noble (capa completa), se produce un salto muy grande en la siguiente energía de ionización. Esto ocurre para el Mg entre la segunda y tercera EI, ya que Mg^{2+} es isoelectrónico con Ne. Por tanto, la opción correcta es la c1), en la que $EI(3) \gg EI(2)$. ($578 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $1817 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ son la primera y segunda EI del Al).

Pregunta adaptada del modelo de Asturias (pregunta 1A)

OPCIÓN 1B. El CO_2 es un gas incoloro cuya concentración en la atmósfera es actualmente de unas 400 ppm, lo que supone un aumento de aproximadamente el 50% con respecto a los niveles preindustriales de 1750 (unas 270 ppm). Por otra parte, el OF_2 es también un compuesto gaseoso, pero no está presente en la atmósfera. Es un gas tóxico y fuertemente oxidante.

- a) Nombre ambos compuestos, indique el estado de oxidación formal de los átomos que los forman y explique la distinta posición que ocupa el oxígeno en ambas fórmulas. **(0,60 puntos)**

CO_2 : Dióxido de carbono, óxido de carbono (IV) OF_2 : Difluoruro de oxígeno.

(El estado de oxidación formal es la carga eléctrica que se le asigna a un átomo de un elemento en un compuesto, suponiendo todos los enlaces iónicos)

En el CO_2 el e.o. del C es +4, y el del O -2. En el OF_2 el e.o. del O es +2 y el del F -1.

(De hecho, el O sólo presenta e.o. +2 frente al F, ya que en los demás “haluros de oxígeno”, como p. ej. el O_3Cl_2 , el O realmente presenta e.o. -2 y el halógeno un e.o. +n (+1, +3, +5, +7))

Según las normas de la IUPAC, al formular los compuestos, el elemento considerado más EN se escribe al final, a la derecha. En el CO_2 el O es el elemento más EN, pero en el OF_2 lo es el F, que es el elemento más EN del sistema periódico.

(El orden de EN propuesto por la IUPAC para seguir este criterio es un orden arbitrario, que no siempre se corresponde con el real ya que, por ejemplo, en la secuencia propuesta por la IUPAC, todos los halógenos se consideran más EN que el O, cuando en la realidad sólo el F lo es)

- b) Justifique el carácter fuertemente oxidante del OF_2 . **(0,25 puntos)**

Un carácter fuertemente oxidante significa que alguno de sus átomos tiene mucha tendencia a reducirse. El F se encuentra en e.o. -1, así que ya no se puede reducir más. Sin embargo, el O se encuentra en un e.o. inusualmente alto, +2, por lo que presentará gran tendencia a reducirse.

- c) Dibuje las estructuras de Lewis de ambas moléculas e indique su geometría y polaridad. **(0,60 puntos)**

CO_2 : $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ Molécula tipo AB_2E_0 . Geometría lineal. Apolar

OF_2 : $\text{F}-\text{O}-\text{F}$ Molécula tipo AB_2E_2 . Geometría angular. Polar

- d) El $\text{CO}_2(\text{s})$ se denomina “nieve carbónica” o “hielo seco”, porque su apariencia es similar a la de la nieve o el hielo, pero a presión atmosférica sublima a $-78,5^\circ\text{C}$, sin dejar residuo de humedad. Explique en pocas palabras qué significa el término “sublimar”. **(0,25 puntos)**

Sublimar significa pasar de sólido a gas.

(El CO_2 no existe en fase en líquida a presión de 1 bar. Por este motivo, no podemos comparar los p. ebul. del CO_2 y el OF_2 a presión atmosférica. Sin embargo, es curioso que a pesar de ser el CO_2 apolar y el OF_2 polar, el OF_2 tiene un p.f. de -224°C y un p. ebul. de -145°C , mucho menores que el punto de sublimación del CO_2 , $-78,5^\circ\text{C}$. La explicación está en que la estructura lineal del CO_2 permite un empaquetamiento más eficiente en el estado sólido, comparado con el OF_2 , cuya estructura es angular).

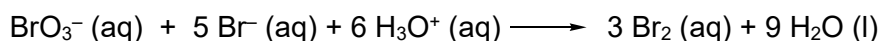
- e) Explique brevemente a qué se debe la variación de la concentración de CO_2 en la atmósfera descrita en el enunciado, y qué problemas puede causar. **(0,30 puntos)**

El aumento de la concentración de CO_2 en la atmósfera se debe a la quema de combustibles fósiles, que ha experimentado un gran aumento con la actividad humana desde la Revolución Industrial. Este gas es responsable del **efecto invernadero**, por lo que su mayor concentración en la atmósfera está produciendo un **cambio climático** mundial, caracterizado por un aumento de la temperatura promedio del planeta, lo que puede producir graves problemas ambientales.

Pregunta adaptada del modelo de Canarias (pregunta 1)

PREGUNTA 2

OPCIÓN 2A. Se ha determinado, a la misma temperatura, pero en cuatro condiciones iniciales diferentes, la **velocidad inicial**, v_o , de la reacción:



Exp	$[\text{BrO}_3^-]_o (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$[\text{Br}^-]_o (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_o (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$v_o (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
1	0,10	0,10	0,10	$1,2 \cdot 10^{-3}$
2	0,20	0,10	0,10	$2,4 \cdot 10^{-3}$
3	0,10	0,30	0,10	$3,5 \cdot 10^{-3}$
4	0,20	0,10	0,15	$5,5 \cdot 10^{-3}$

- a) Calcule el orden de la reacción respecto a cada uno de los reactivos, y determine el orden total de reacción. **(0,75 puntos)**

La ecuación de velocidad tendrá la siguiente forma genérica:

$$v = k \cdot [\text{BrO}_3^-]^\alpha \cdot [\text{Br}^-]^\beta \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^\gamma$$

Si se duplica la concentración inicial de BrO_3^- , manteniendo constantes las concentraciones iniciales de los otros dos reactivos (experimentos 1 y 2), se observa que la v_o se duplica, por lo que la reacción es de orden 1 en BrO_3^- , $\alpha = 1$.

Entre los experimentos 1 y 3 se triplica la concentración inicial del Br^- , manteniéndose constantes las de los otros dos reactivos, y se observa que la v_o se triplica, por lo que la reacción es también de orden 1 en Br^- , $\beta = 1$.

Entre los experimentos 2 y 4 se multiplica por 1,5 la concentración inicial de H_3O^+ , manteniéndose constante las de los otros dos reactivos. Se observa que la v_o aumenta en un factor de aprox. 2,25, que es igual a $1,5^2$, por que la reacción es de orden 2 en H_3O^+ , $\gamma = 2$.

Por tanto, el orden total de reacción es 4.

- b) Calcule el valor de la constante cinética k , expresándola con las unidades adecuadas, y escriba la ecuación de velocidad. **(0,60 puntos)**

Como la ecuación de velocidad ha quedado de la siguiente forma: $v = k \cdot [\text{BrO}_3^-] \cdot [\text{Br}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2$, sustituyendo cualquier conjunto de valores de la tabla, obtendremos el valor de k .

Si usamos los datos del experimento 1, tenemos que:

$$1,2 \cdot 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = k \cdot 0,10^4 (\text{mol}^4 \cdot \text{L}^{-4}) \text{ y, despejando, queda } k = 12 \text{ mol}^{-3} \cdot \text{L}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

Con lo que la ecuación de velocidad queda: $v = 12 \cdot [\text{BrO}_3^-] \cdot [\text{Br}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2$

- c) Si en un instante dado el Br_2 se está formando a una velocidad de $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, ¿a qué velocidad se estarán consumiendo en ese mismo instante los iones H_3O^+ ? **(0,25 puntos)**

Al doble de velocidad, $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

- d) Nombre los aniones BrO_3^- y Br^- . **(0,40 puntos)**

BrO_3^- : anión bromato; Br^- : anión bromuro.

Pregunta adaptada del modelo de Asturias (pregunta 5A)

OPCIÓN 2B. En los altos hornos, el monóxido de carbono es el reductor químico principal que permite la obtención de algunos metales a partir de sus correspondientes minerales. La formación del monóxido de carbono es posible gracias al equilibrio que se establece a altas temperaturas entre el carbono sólido añadido en el alto horno y el dióxido de carbono presente. Para estudiar este último proceso, se pone en contacto en un recipiente cerrado y vacío de 10 L una masa de 4,4 g de dióxido de carbono con 12 g carbono sólido, a 850°C. $K_c = 0,153$ para este equilibrio a dicha temperatura. Las masas atómicas del C y el O son, respectivamente, 12,0 y 16,0 g·mol⁻¹.

- a) Calcule la masa de dióxido de carbono en el equilibrio. **(0,90 puntos)**
- b) Calcule, en el equilibrio, la presión parcial de monóxido de carbono y la presión total. **(0,90 puntos)**
- c) Una vez generado el CO, en el alto horno se produce su reacción con el mineral de hierro, fundamentalmente Fe₂O₃, para obtener el Fe metálico. Indique en qué se transformará el CO en esta reacción (no es necesario que escriba la reacción). **(0,20 puntos)**

a) La reacción ajustada será: $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2 CO(g)$

Moles iniciales de C (s): $12 / 12 = 1$ mol, pero al ser un sólido no se tiene en cuenta en la Ley de Acción de Masas

Moles iniciales de CO₂: $4,4 / 44 = 0,1$ moles, que en 10 L da una concentración de 0,01 M

Planteamos el equilibrio: $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2 CO(g)$

Concentraciones iniciales: $0,01$ 0

Concentraciones en el equilibrio: $0,01-x$ $2x$

$$K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} = \frac{(2x)^2}{0,01-x} = 0,153; \quad x = 0,00823$$

Por tanto, la [CO₂] en el equilibrio es $0,01-x = 1,77 \cdot 10^{-3}$ M

En 10 L suponen $1,77 \cdot 10^{-2}$ moles, es decir **0,78 g**

- b) Para calcular la P_T en el equilibrio tengo que saber el número de moles de gases totales, o su concentración.

La concentración total de gases en el equilibrio será $0,01-x + 2x = 0,01 + x = 0,01823$ M

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T; \quad P = 0,01823 \cdot 0,082 \cdot 1123 = \mathbf{1,68 \text{ atm}}$$

(Hemos tenido en cuenta que la concentración es n / V, y que T = 850 + 273)

De igual forma se puede calcular la P parcial de CO, a partir de su concentración, $2x = 0,01646$

$$P_{CO} \cdot V = n_{CO} \cdot R \cdot T; \quad P_{CO} = 0,01646 \cdot 0,082 \cdot 1123 = \mathbf{1,52 \text{ atm}}$$

- c) Como dice el enunciado, el CO actúa como reductor en el alto horno, reduciendo el Fe₂O₃ a Fe y, por tanto, él se oxidará a CO₂.

Pregunta adaptada del modelo de Castilla y León (pregunta 2)

PREGUNTA 3. OPCIÓN 3ª. Los **ácidos carboxílicos** son compuestos orgánicos que tienen un grupo carboxilo ($-\text{COOH}$) unido a un grupo alquilo o arilo. Son ácidos débiles, muy importantes en química orgánica y en biología, y tienen numerosas aplicaciones. Muchos de ellos se emplean como aditivos alimentarios, por lo que tienen asignado un código E.

El **ácido metanoico** (E236 , $K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$) es el más simple de todos los ácidos carboxílicos, al tener un solo átomo de carbono. Se encuentra en el veneno de las hormigas (de ahí que se le denomine ácido fórmico) y en algunas frutas y verduras. Se utiliza como conservante en numerosos alimentos.

El **ácido benzoico** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$, E210 , $K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$) es muy importante en el metabolismo de las plantas. Se utiliza en la industria alimentaria y cosmética, entre otros usos.

OPCIÓN 3A.

- a) Calcule el calor de formación del **ácido metanoico** a partir de los siguientes calores de reacción: **(1,25 puntos)**

Entalpías de formación: $\Delta H_f^\circ(\text{CO}) = -110,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -285,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Entalpías de combustión: $\Delta H_c^\circ(\text{CO}) = -283,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H_c^\circ(\text{HCOOH}) = -259,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

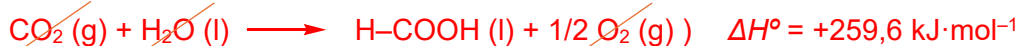
La reacción de formación del ácido metanoico a partir de sus elementos es:



Y tenemos los datos de las siguientes reacciones:



Tenemos que expresar la reacción de formación del HCOOH como suma de las otras, para poder aplicar la **Ley de Hess**:



- b) En un almacén hay dos botellas con sendas disoluciones acuosas de ácido fórmico y benzoico, de idéntica concentración, cuyas etiquetas se han despegado. Se mide el pH del contenido de ambas botellas, resultando valores de 1,9 y 2,1. Explique qué botella corresponde a qué ácido. **(0,50 puntos)**

Como el ácido metanoico es más fuerte que el benzoico (su K_a es mayor), estará disociado en mayor medida y, por tanto, generará un medio ácido más fuerte, así que la botella cuyo pH sea menor (1,9) será la de ácido fórmico y la otra (pH = 2,1) será de la ácido benzoico.

- c) Si en un laboratorio se tiene un bidón que contiene 50 L de una disolución de ácido fórmico 1 M y se traspasa su contenido a 10 garrafas de 5 L cada una. ¿Cuál será la concentración de ácido en las garrafas? **(0,25 puntos)**

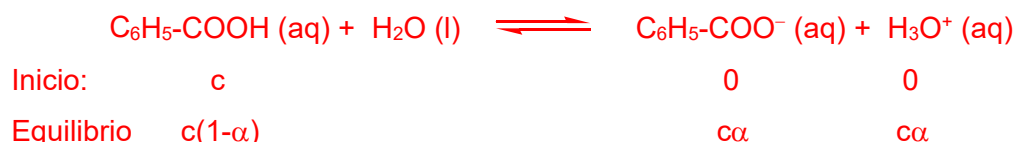
La concentración será la misma, 1M (es una propiedad intensiva, que no depende del V)

Pregunta adaptada del modelo de Canarias (pregunta 3A)

OPCIÓN 3B. El **ácido benzoico** tiene un efecto antimicrobiano y para que se pueda utilizar como conservante alimentario su pH tiene que ser inferior a 5.

- a) ¿Podrá usarse como conservante alimentario una disolución acuosa de ácido benzoico 0,05 M que esté disociada en un 3,49%? **(0,60 puntos)**
- b) ¿Qué volumen de agua habrá que añadir a 50 mL de una disolución de ácido clorhídrico 0,01 M para que tenga igual pH que la citada disolución de ácido benzoico? (Suponga que los volúmenes son aditivos). **(0,70 puntos)**
- c) El **benzoato de sodio** (E211) es un conservante sintético que se obtiene por reacción de hidróxido de sodio con ácido benzoico. Se emplea para prevenir el crecimiento de levaduras, bacterias y algunos tipos de hongos.
- c1) Escriba la reacción de formación del benzoato de sodio a partir del ácido benzoico. **(0,20 puntos)**
- c2) Explique si una disolución de benzoato de sodio en agua será ácida o básica, en función de los procesos químicos que tienen lugar en ella, y calcule el valor de K_a o K_b , según corresponda. **(0,50 puntos)**

a) El equilibrio de disociación del ácido será:



$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(c\alpha) = -\log(0,05 \cdot 0,0349) = -\log(1,745 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{2,76 = \text{pH}}$$

Como el pH es < 5, sí se podrá usar como conservante alimentario.

b) Para que el pH de una disolución de HCl sea 2,76, la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ será $10^{-\text{pH}} = 1,74 \cdot 10^{-3}$

Como el HCl es un ácido fuerte, estará completamente ionizado, por lo que la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ será igual a la concentración inicial del ácido.

$$V \cdot M = V' \cdot M'; \quad 50 \text{ mL} \cdot 0,01 \text{ M} = V' \cdot 1,74 \cdot 10^{-3} \text{ M}; \quad V' = 287 \text{ mL},$$

por lo que habrá que añadir 237 mL de H_2O

c1) La reacción de formación del benzoato de sodio será:



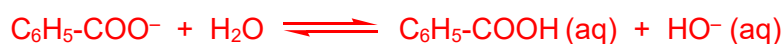
c2) En una disolución de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COONa}$ en agua la sal se encontrará disociada en sus iones:



El catión Na^+ es inerte y no sufre reacción de hidrólisis.

El anión benzoato sí sufrirá hidrólisis, porque proviene de un ácido débil (el ácido benzoico). Su K_b puede calcularse a partir del producto iónico del agua $K_w = 1 \cdot 10^{-14} = K_a \cdot K_b$; ya que conocemos K_a del ácido benzoico ($K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$), resultando que $K_b = \mathbf{1,6 \cdot 10^{-10}}$

La reacción de hidrólisis será:

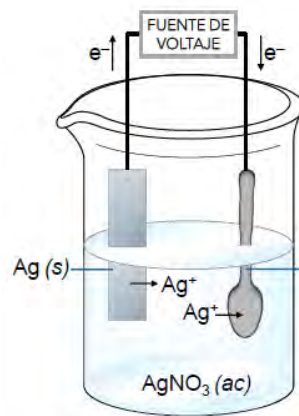


La disolución de benzoato sódico será **básica**.

Pregunta adaptada del modelo de Castilla y León (pregunta 3A)

PREGUNTA 4

OPCIÓN 4A. La **galvanostegia** es un proceso electrolítico mediante el cual se recubre un objeto metálico con una lámina de otro metal. Esta técnica se aplica, por ejemplo, para el cromado, dorado o plateado de metales menos nobles. Se ha preparado una disolución de AgNO_3 y se quiere utilizar para recubrir de Ag una cucharilla metálica, mediante una celda electrolítica como la que representa la figura.



- a) ¿La cuchara actúa como ánodo o como cátodo? Escriba la semirreacción que tendrá lugar en ella. **(0,35 puntos)**

La cuchara es el cátodo, ya que en ella tiene lugar la reducción:



- b) Calcule durante cuántos minutos debe ser aplicada una corriente de 5,00 A para depositar 10,1 g de Ag metálica sobre la cucharilla. **(0,60 puntos)**

Dato: masa atómica de la plata = $107,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Según la Ley de Faraday: $m = \frac{M_{\text{Ag}} \cdot I \cdot t}{n \cdot F} = \frac{107,9 \cdot 5 \cdot t}{1 \cdot 96485} = 10,1$

$$t = 1806 \text{ s} = 30 \text{ minutos}$$

- c) Con los datos de la Tabla 1, razone en términos de E° si la disolución de AgNO_3 se podrá preparar disolviendo Ag metálica con HNO_3 1 M. En caso afirmativo, formule y ajuste por el método del ion-electrón las semirreacciones de oxidación y reducción y la reacción global. **(0,80 puntos)**

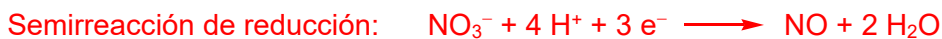
Tabla 1. Potenciales de reducción

Par redox	$E^\circ(\text{V})$
Au^{3+}/Au	1,52
NO_3^-/NO	0,96
Ag^+/Ag	0,80
Cu^{2+}/Cu	0,34
Fe^{2+}/Fe	-0,44

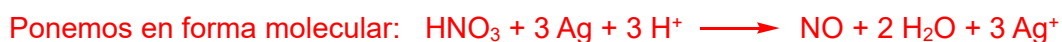
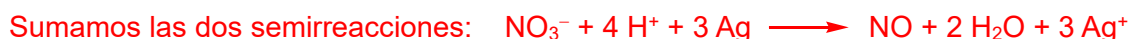
Como el potencial de reducción del par NO_3^-/NO es mayor que el del par Ag^+/Ag , el NO_3^- sí será capaz de oxidar a la Ag:

$$E^\circ = E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,96 - 0,80 = 0,16 \text{ V} (> 0, \text{ luego el proceso será espontáneo}).$$

Las semirreacciones que tendrán lugar son:



Para igualar el número de e^- intercambiados, multiplicamos la oxidación por 3:



Tenemos que añadir 3 NO_3^- a cada lado de la reacción:



COMPROBAMOS que hay el mismo número de átomos de cada tipo a cada lado de la reacción:



- d) Explique brevemente qué metal de los que aparecen en la Tabla 1 es el más noble (el que menos tendencia tiene a oxidarse). **(0,25 puntos)**

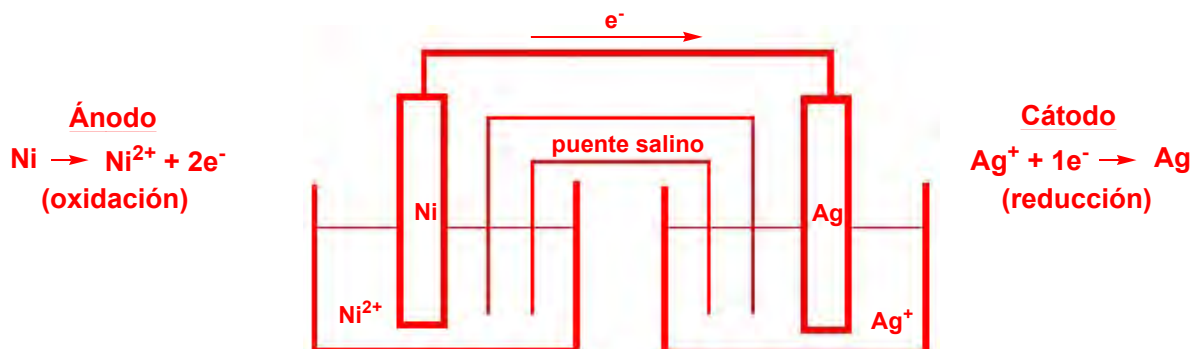
El Au, porque tiene el mayor potencial de reducción y por tanto es el que menor tendencia tiene a oxidarse.

Pregunta adaptada del modelo de Madrid (pregunta 1)

OPCIÓN 4B. Considere una pila galvánica formada por un electrodo de Ni sumergido en una disolución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y un electrodo de Ag sumergido en una disolución de AgNO_3 , ambas a concentración 1 M.

Datos: $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = + 0,80 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = - 0,25 \text{ V}$;

- a) Dibuje un esquema de la pila, con todos sus elementos, etiquetando los electrodos como ánodo y cátodo e indicando el sentido de circulación de los electrones. **(0,40 puntos)**
- b) Escriba las semirreacciones que se producen en cada electrodo, indicando los electrones intercambiados y si se trata de una oxidación o de una reducción. **(0,40 puntos)**



- c) Escriba la reacción global de la pila. **(0,25 puntos)**



- d) Calcule su diferencia de potencial ($\Delta E^\circ_{\text{pila}}$), indicando si el proceso será espontáneo. **(0,40 puntos)**

$$\Delta E^\circ_{\text{pila}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 0,80 - (-0,25) = 1,05 \text{ V}$$

Como es positiva, el proceso será espontáneo

- e) Calcule la variación de energía libre de la pila (ΔG°). **(0,25 puntos)**

$$\Delta G^\circ = - n \cdot \Delta E^\circ \cdot F = - 2 \cdot 1,05 \cdot 96485 = - 202618 \text{ J} = - 202,62 \text{ kJ}$$

- f) Nombre las sales $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y AgNO_3 . **(0,30 puntos)**

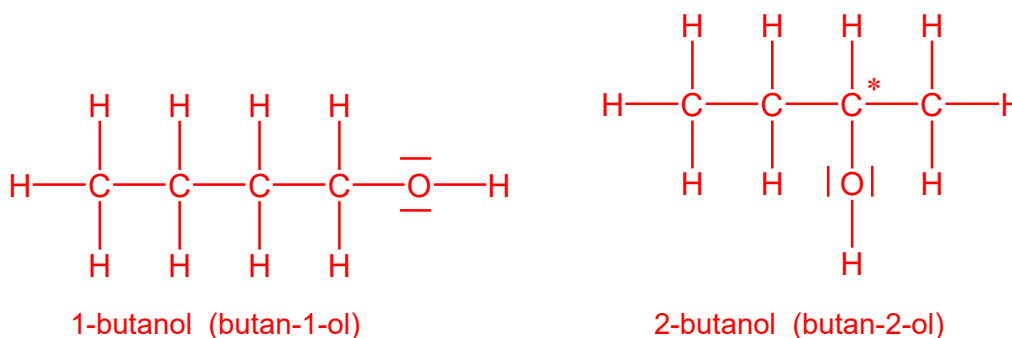
Nitrato de níquel(II) y nitrato de plata.

Pregunta adaptada del modelo de Murcia (pregunta 4B)

PREGUNTA 5, de respuesta OBLIGATORIA

El **1-butanol** o butan-1-ol es un compuesto orgánico de forma molecular $C_4H_{10}O$. A temperatura ambiente es un líquido parcialmente soluble en agua, y completamente soluble en disolventes orgánicos. Se utiliza como disolvente, aditivo alimentario e intermedio en síntesis orgánica. Por ejemplo, se emplea para la producción de acetato de butilo, un aroma artificial y también un disolvente ampliamente utilizado.

- a) Dibuje la estructura de Lewis totalmente desarrollada del 1-butanol y de un isómero de posición que sea quiral. Nombre dicho isómero y señale con un * la posición del carbono quiral. **(0,60 puntos)**



- b) Escriba la reacción de síntesis del acetato de butilo (etanoato de butilo) a partir de 1-butanol e indique qué tipo de reacción orgánica es. **(0,40 puntos)**



Es una reacción de esterificación (formación de un éster por condensación de un ácido carboxílico y un alcohol; también considerada por algunos autores como una reacción de sustitución del -OH del ácido por el O del alcohol)

- c) Razone brevemente qué compuesto será más soluble en agua, el 1-butanol o el acetato de butilo. **(0,50 puntos)**

El 1-butanol, al tener un grupo -OH, tiene una mayor capacidad de formar enlaces por puente de hidrógeno con el agua que el acetato de butilo, que sí que tiene átomos de O pero no tiene agrupaciones -OH. La polaridad de la molécula de 1-butanol es mayor que la del acetato de butilo debido precisamente a los enlaces -OH. Por otro lado, el acetato de butilo tiene más átomos de C que el 1-butanol, y en general cuanto mayor es el número de átomos de C que tiene una molécula de cualquier familia, menor es la solubilidad en agua.

(La solubilidad del 1-butanol en agua, a 25 °C es de 7,9 g/100 mL, unas diez veces mayor que la del acetato de butilo, que es de 0,7 g/100 mL)

- d) Escriba la reacción de combustión del 1-butanol, y calcule el volumen de CO_2 que se formará a partir de 1 mol de 1-butanol a 25 °C y 800 mmHg. Exprese el resultado con 2 cifras significativas. **(0,50 puntos)**



A partir de 1 mol de 1-butanol se formarán 4 moles de CO_2 (esto puede saberse simplemente a partir de la fórmula molecular $C_4H_{10}O$) que, a 25 °C y $800/760 = 1,053$ atm, ocuparán un V de 93 L, según la ecuación de los gases ideales: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$; $V = (4 \cdot 0,082 \cdot 298)/1,053 = 92,82$ L, que de acuerdo con el enunciado del ejercicio, expresado con dos cifras significativas, resulta 93 L.

Pregunta adaptada de los modelos de Castilla y León (5A) y Cataluña (ejercicio 3)