UNIVERSIDAD DE MURCIA — Región de Murcia — Universidad Politécnica de Cartagena

PRUEBA DE ACCESO A LA UNIVERSIDAD
322 - QUÍMICA
PAU2025 - **JULIO**

NOTA IMPORTANTE: El examen consta de **5 BLOQUES** con dos cuestiones en cada bloque, **A** y **B**, con una puntuación de 2 puntos cada una. Hay que **CONTESTAR UNA CUESTIÓN DE CADA BLOQUE**, *pudiéndose elegir en un bloque la opción A y en otro bloque la B*.

Algunos datos y constantes que pueden ser de utilidad durante el examen:
$\mathbf{K_w} = 10^{-14}$; **R** = 0,082 atm·l·K^{-1}·mol^{-1} = 8,31 J·K^{-1}·mol^{-1} ; **F** = 96.500 C·mol^{-1}
Masas atómicas (g·mol^{-1}): **H** = 1; **C** = 12; **O** = 16; **Na** = 23

BLOQUE 1. ESTRUCTURA ATÓMICA Y ENLACE QUÍMICO. Elegir una cuestión, **1A** o **1B**:

1A Considere los iones $^{19}\mathbf{F^-}$ y $^{16}\mathbf{O^{2-}}$ y conteste a las siguientes cuestiones:

a) Copie la siguiente frase, completándola con dos de los términos que se proponen: **(0,50 puntos)**

"Se trata de dos iones _____, que tienen el mismo número de _____."

"isotópicos", "isotónicos", "isoelectrónicos", "protones", "neutrones", "electrones"

b) Escriba la configuración electrónica de ambos iones e indique con qué gas noble coincide. **(0,40 puntos)**

c) Indique qué catión monopositivo posee la misma configuración electrónica que dichos iones. **(0,25 puntos)**

d) Razone brevemente cuál de los dos iones, $\mathbf{F^-}$ y $\mathbf{O^{2-}}$, tendrá un radio menor. **(0,40 puntos)**

e) Considere el proceso de formación de los aniones $\mathbf{F^-}$ y $\mathbf{O^{2-}}$ a partir de los átomos neutros, siendo AE^1 la primera afinidad electrónica y AE^2 la segunda afinidad electrónica de cada elemento:

$$F \xrightarrow[AE^1(F)]{+\,1\,e^-} \mathbf{F^-} \qquad O \xrightarrow[AE^1(O)]{+\,1\,e^-} \mathbf{O^-} \xrightarrow[AE^2(O)]{+\,1\,e^-} \mathbf{O^{2-}}$$

Explique razonadamente a cuál de las tres afinidades electrónicas, $AE^1(F)$, $AE^1(O)$ y $AE^2(O)$ corresponderá cada uno de los tres siguientes valores: **(0,45 puntos)**

+780 kJ·mol^{-1}; –328 kJ·mol^{-1}; –141 kJ·mol^{-1}

1B El **$CHCl_3$ (l)** es un líquido incoloro que se utiliza en la industria como disolvente y en la elaboración de refrigerantes, resinas y plásticos. Dejó de utilizarse como anestésico en cirugías por sus efectos adversos en el organismo. El **CCl_4 (l)** se ha usado como disolvente, desengrasante y refrigerante, entre otras aplicaciones, pero ha caído prácticamente en desuso por su muy alta toxicidad.

a) Nombre ambas sustancias. **(0,30 puntos)**

b) Represente sus estructuras de Lewis y, en base a ellas, explique brevemente cómo será la geometría y polaridad de estas moléculas. **(0,80 puntos)**

c) Explique si una mezcla equimolar de $CHCl_3$ y CCl_4 será conductora de la electricidad. **(0,30 puntos)**

d) Considere la siguiente tabla:

	Peso molecular (g·mol^{-1})	Punto de ebullición
CCl_4	154	76,7 ºC
$CHCl_3$	119,5	61,2 ºC
CH_3OH	32	64,7 ºC

Puede verse que los puntos de ebullición de los tres compuestos son bastante similares. Sin embargo, las interacciones intermoleculares son diferentes en cada uno de ellos. Explique brevemente qué interacciones intermoleculares predominan en cada uno de ellos, y por qué el punto de ebullición del CCl_4 es el mayor de los tres. **(0,60 puntos)**

BLOQUE 2. REDOX. Elegir una cuestión, **2A** o **2B**:

La **corrosión** es un proceso de degradación de los metales debido a reacciones con su entorno. Se trata de un problema de gran magnitud que causa graves daños a infraestructuras y equipos, con un elevado impacto económico (un 3.5% del PIB mundial). Uno de los procesos implicados en la corrosión es la oxidación.

2A El **Al** es un metal muy reductor (E^o (Al^{3+}/Al) = –1,67 V), por lo que no debería ser adecuado como material de construcción. En cambio, es ampliamente utilizado, y esto es debido a que se pasiva, recubriéndose de una fina capa de óxido que actúa como barrera protectora frente a la corrosión de todo el material.

a) Explique brevemente qué significa que el Al es muy reductor. **(0,25 puntos)**

b) Un método industrial para pasivar el Al es mediante su reacción con $\mathbf{K_2Cr_2O_7}$ en medio ácido, generando iones Cr^{3+} y la capa protectora de $\mathbf{Al_2O_3}$. La reacción, en forma iónica y sin ajustar, es:

$$\mathbf{Al + Cr_2O_7^{2-} + H^+ \longrightarrow Al_2O_3 + Cr^{3+} + H_2O}$$

b1) Ajuste la reacción, *en forma iónica*, mediante el método del ion-electrón, indicando cuál es la semirreacción de reducción y cuál la de oxidación. **(1,20 puntos)**

b2) Nombre los compuestos $\mathbf{K_2Cr_2O_7}$ y $\mathbf{Al_2O_3}$. **(0,30 puntos)**

b3) Explique brevemente cómo variará el pH durante el transcurso de la reacción. **(0,25 puntos)**

2B Una forma de evitar la corrosión en equipamientos, como cascos de buques, oleoductos o tanques, es emplear "**ánodos de sacrificio**", también llamados **ánodos galvánicos**. Como su nombre indica, se trata de *piezas de metal que se oxidan más fácilmente que el metal a proteger*, evitando que este se corrompa. Considere los siguientes potenciales de reducción y conteste a las siguientes cuestiones:

$$E^o\ (Mg^{2+}/Mg) = -2{,}34\ V \quad y \quad E^o\ (Fe^{3+}/Fe) = -0{,}04\ V$$

a) Entre el **Fe** y el **Mg**, explique brevemente cuál de ellos sería el componente del ánodo de sacrificio, protegiendo al otro de la oxidación. **(0,30 puntos)**

b) El ánodo de sacrificio debe estar en contacto físico con el metal a proteger de forma que, si dicho metal es oxidado por el entorno, el ánodo de sacrificio actuará, reduciéndolo de nuevo.

b1) Escriba la reacción redox ajustada que se produciría entre el $\mathbf{Fe^{3+}}$ y el **Mg**. Para ello escriba primero las semirreacciones de oxidación y reducción, indicando cuál es cada una. **(0,50 puntos)**

b2) Indique cuántos electrones se intercambian en dicha reacción. **(0,25 puntos)**

b3) Calcule el potencial de dicha reacción (fuerza electromotriz) y la variación de energía libre, indicando si se trata de una reacción espontánea o no. **(0,70 puntos)**

c) Razone brevemente si será necesario reemplazar los ánodos de sacrificio cada cierto tiempo. **(0,25 puntos)**

BLOQUE 3. ÁCIDO-BASE. Elegir una cuestión, **3A** o **3B**:

3A Muchos ácidos carboxílicos se emplean como aditivos alimentarios. Por ejemplo, el $\mathbf{C_6H_5}$**-COOH** tiene efecto antimicrobiano y es eficaz como conservante si su pH es inferior a 5. Se dispone de una disolución acuosa 0,04 M de este ácido, disociada en un 4%. Responda a las siguientes cuestiones:

a) Nombre el C_6H_5-COOH. **(0,20 puntos)**

b) Calcule el pH de la disolución y, en función del valor obtenido, determine si será efectiva como conservante. **(0,80 puntos)**

c) Calcule el valor de K_a para el C_6H_5-COOH. **(0,40 puntos)**

d) Compruebe si el valor de K_a obtenido es compatible con un valor de $K_b = 1{,}6 \cdot 10^{-10}$ para el C_6H_5-COONa. (**0,30 puntos)**

e) Explique cualitativamente cómo variará el pH de la disolución de C_6H_5-COOH si se adiciona una cierta cantidad de benzoato de sodio. (**0,30 puntos)**

PRUEBA DE ACCESO A LA UNIVERSIDAD
322 - QUÍMICA
PAU2025 - **JUNIO**

3B El **$NaHCO_3$** se utiliza en extintores de incendios, pues se transforma fácilmente en H_2CO_3 que, a su vez, se descompone liberando una densa nube de CO_2, que desplaza al O_2 en las proximidades del fuego, sofocándolo. Esta reacción se puede recrear en un experimento casero, mezclando en una botella de plástico (con un orificio de salida), **$NaHCO_3$** y **vinagre** (disolución acuosa de **CH_3COOH**):

$$NaHCO_3 + CH_3COOH \longrightarrow H_2CO_3 + CH_3COONa$$
$$\downarrow$$
$$CO_2 + H_2O$$

a) Nombre los compuestos **$NaHCO_3$ y CH_3COOH** e indique cuál de ellos está actuando como un ácido y cuál como una base, en la primera reacción. **(0,40 p)**

b) Según la etiqueta de un vinagre casero comercial, su concentración es de 6º (grados acéticos), que equivale a 6 g de CH_3COOH en 100 mL de agua. ¿Qué volumen de este vinagre será necesario para reaccionar completamente con 20 g de $NaHCO_3$? **(0,60 p)**

c) Si un extintor comercial contiene 6 kg de **$NaHCO_3$** y se usa completamente para extinguir un fuego, calcule el volumen de **CO_2 (g)** que se generará, a presión atmosférica, suponiendo que la temperatura que se alcanza en la llama es de 1000ºC. **(0,60 p)**

d) En la reacción del enunciado se forma **CH_3COONa**. Sabiendo que el CH_3COOH es un ácido débil, explique brevemente si una disolución de CH_3COONa en agua será ácida, básica o neutra. (No es necesario realizar cálculos numéricos, ni escribir reacciones químicas). **(0,40 p)**

BLOQUE 4. TERMOQUÍMICA, EQUILIBRIO Y CINÉTICA. Elegir una cuestión, **4A** o **4B**:

4A En tres experimentos distintos, realizados a la misma temperatura pero con distintas concentraciones iniciales de los reactivos, se obtuvieron las siguientes **velocidades iniciales** para la reacción:

$$2\ NO\ (g) + 2\ H_2\ (g) \longrightarrow N_2\ (g) + 2\ H_2O\ (g)$$

Exp.	$[NO]_{inicial}$ ($mol \cdot L^{-1}$)	$[H_2]_{inicial}$ ($mol \cdot L^{-1}$)	velocidad inicial de reacción, $M \cdot s^{-1}$
1	0,10	0,10	$1{,}23 \cdot 10^{-3}$
2	0,10	0,20	$2{,}46 \cdot 10^{-3}$
3	0,20	0,10	$4{,}92 \cdot 10^{-3}$

a) Estime el orden de la reacción respecto a cada uno de los reactivos, explicando su respuesta, y escriba la ecuación de velocidad: **(0,80 puntos)**

b) Se realizó un cuarto experimento, en el que se olvidaron de anotar el valor de la $[H_2]_{inicial}$. Deduzca cuál será ese valor, si el resto de datos del experimento son los siguientes: **(0,30 puntos)**

Exp.	$[NO]_{inicial}$ ($mol \cdot L^{-1}$)	$[H_2]_{inicial}$ ($mol \cdot L^{-1}$)	velocidad inicial de reacción, $M \cdot s^{-1}$
4	0,10	¿x?	$3{,}69 \cdot 10^{-3}$

c) Si en un instante dado el N_2 se está formando a una velocidad de $0{,}6 \cdot 10^{-3}$ $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$, ¿a qué velocidad se estará consumiendo, en ese mismo instante, el NO? **(0,30 puntos)**

d) Explique brevemente de qué tipo de reacción se trata (ácido-base, precipitación, redox, desplazamiento, oxidación…). **(0,30 puntos)**

e) Observando la ecuación química, explique si la entropía aumenta o disminuye. **(0,30 puntos)**

4B Una bombona de **butano** estándar contiene 12,5 kg de gas butano licuado, a alta presión. Cuando se abre la válvula de la bombona se permite la evaporación de parte del butano, que se mezcla con el oxígeno del aire y se quema, liberando energía en forma de calor.

a) Complete y ajuste la reacción de combustión un mol de butano: **(0,50 puntos)**

$$\mathbf{C_4H_{10}\ (g)} + \mathbf{O_2\ (g)} \longrightarrow$$

b) Calcule el volumen que ocuparía todo el butano de la bombona, a 25ºC y 1 atm. **(0,50 puntos)**

c) Si para la combustión de un mol de butano $\Delta H^o_c = -2877{,}5\ kJ\cdot mol^{-1}$ y $\Delta S^o_c = 310\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$:

c1) Calcule la energía obtenida de la combustión total de una bombona de butano, expresando el resultado con dos cifras significativas. **(0,50 puntos)**

c2) Calcule el valor de ΔG^o a 298 K, expresando el resultado también con dos cifras significativas, y explique si la reacción será espontánea en condiciones estándar a dicha temperatura. **(0,50 puntos)**

BLOQUE 5. QUÍMICA ORGÁNICA. Elegir una cuestión, **5A** o **5B**:

5A Considere la siguiente reacción.

$$\underset{\mathbf{A}}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CHBr\text{-}CH_3} + NaOH \xrightarrow{\Delta} [\ \underset{\mathbf{B1}}{CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3} + \underset{\mathbf{B2}}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2}\ ] + NaBr + H_2O$$

a) Indique qué tipo de reacción orgánica es. **(0,25 puntos)**

b) Nombre los compuestos **A**, **B1** y **B2**. **(0,45 puntos)**

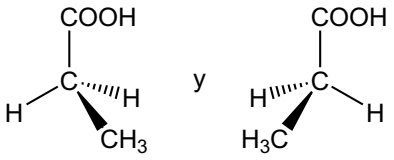
c) Los compuestos **B1** y **B2** son isómeros entre sí. Indique el tipo y subtipo de isomería que presentan. Indique también cuál de ellos se formará mayoritariamente. **(0,30 puntos)**

d) Explique brevemente si cada uno de los compuestos **A**, **B1** y **B2**, puede presentar isomería espacial, y de qué tipo sería. **(0,60 puntos)**

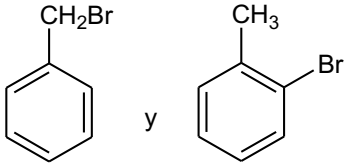
e) Si la reacción de **A** con NaOH no tiene lugar en caliente, se forma un producto distinto, **C**, junto con NaBr y sin formación de H_2O. Escriba la fórmula de **C**, e indique el tipo de reacción orgánica de que se trata. **(0,40 puntos)**

$$\underset{\mathbf{A}}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CHBr\text{-}CH_3} + NaOH \longrightarrow \mathbf{C} + NaBr$$

5B Considere las siguientes parejas de compuestos:



A1 **A2**



B1 **B2**

a) Para la **pareja A**: escriba su fórmula semidesarrollada, nómbrela y explique si posee algún carbono asimétrico. **(0,50 puntos)**

b) Para la **pareja B**: escriba su fórmula molecular, nombre el compuesto **B1** y explique si los dos compuestos, **B1** y **B2**, son isómeros y, en caso afirmativo, de qué tipo y subtipo. **(0,60 puntos)**

c) Se lleva a cabo la reacción de **tolueno** con Br_2 en presencia de $FeBr_3$, obteniéndose una mezcla de tres productos que son isómeros de posición. El 34% de la mezcla corresponde al compuesto **B2** del enunciado, el 3% a un isómero minoritario, **B3**, y el 63% al isómero mayoritario, **B4**, que es el *p*-bromotolueno.

$$\mathbf{Tolueno} + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3\ (cat.)} \underset{\substack{34\% \quad 3\% \quad 63\%}}{[\ \mathbf{B2} + \mathbf{B3} + \mathbf{B4}\ ]} + HBr$$

c1) Copie la reacción dibujando las fórmulas del tolueno y de los tres isómeros **B2**, **B3** y **B4**, y nombre los productos **B2** y **B3**. **(0,70 puntos)**

c2) Indique qué tipo de reacción orgánica es. **(0,20 puntos)**

PRUEBA DE ACCESO A LA UNIVERSIDAD
322 - QUÍMICA
PAU2025 - **JULIO**

BLOQUE 1. ESTRUCTURA ATÓMICA Y ENLACE QUÍMICO. Elegir una cuestión, **1A** o **1B**:

1A. Considere los iones $^{19}\mathbf{F^-}$ y $^{16}\mathbf{O^{2-}}$ y conteste a las siguientes cuestiones:

a) Copie la siguiente frase, completándola con dos de los términos que se proponen: **(0,50 puntos)**

"Se trata de dos iones _____, que tienen el mismo número de _____."

"isotópicos", "isotónicos", "isoelectrónicos", "protones", "neutrones", "electrones"

Se trata de dos iones **isoelectrónicos** que tienen el mismo número de **electrones**

b) Escriba la configuración electrónica de ambos iones e indique con qué gas noble coincide. **(0,40 puntos)**

Su configuración electrónica es $\mathbf{1s^2\ 2s^2\ 2p^6}$ (o [He] $2s^2\ 2p^6$)

Son isoelectrónicos con el **Ne**

c) Indique qué catión monopositivo posee la misma configuración electrónica que dichos iones. **(0,25 puntos)**

El $\mathbf{Na^+}$ (será isoelectrónico con Ne, F^- y O^{2-})

d) Razone brevemente cuál de los dos iones, $\mathbf{F^-}$ y $\mathbf{O^{2-}}$, tendrá un radio menor. **(0,40 puntos)**

El radio de los iones y átomos isoelectrónicos disminuye al aumentar el número atómico, porque hay más protones en el núcleo para los mismos electrones en la corteza.

Por tanto, tendrá un **radio menor el $\mathbf{F^-}$**.

e) Considere el proceso de formación de los aniones $\mathbf{F^-}$ y $\mathbf{O^{2-}}$ a partir de los átomos neutros, siendo AE^1 la primera afinidad electrónica y AE^2 la segunda afinidad electrónica de cada elemento:

$$F \xrightarrow[AE^1(F)]{+\,1\,e^-} \mathbf{F^-} \qquad O \xrightarrow[AE^1(O)]{+\,1\,e^-} \mathbf{O^-} \xrightarrow[AE^2(O)]{+\,1\,e^-} \mathbf{O^{2-}}$$

Explique razonadamente a cuál de las tres afinidades electrónicas, $AE^1(F)$, $AE^1(O)$ y $AE^2(O)$ corresponderá cada uno de los tres siguientes valores: **(0,45 puntos)**

$+780\ kJ\cdot mol^{-1}$; $-328\ kJ\cdot mol^{-1}$; $-141\ kJ\cdot mol^{-1}$

Las primeras afinidades electrónicas son negativas (ya que un átomo libera energía cuando capta un electrón). La segunda afinidad electrónica siempre es positiva (ya que hay que suministrar energía para que un átomo con carga negativa capte otro electrón)

Por tanto, el único valor positivo, +780 kJ/mol, corresponde a $AE^2(O)$.

Entre los dos valores negativos, el mayor en valor absoluto corresponderá la F, porque está más hacia la derecha en la Tabla Periódica, por lo que:

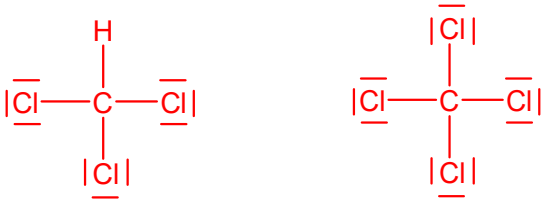
$AE^1(F) = -328$ kJ /mol $\qquad$ $AE^1(O) = -141$ kJ/mol

1B. El **$CHCl_3$ (l)** es un líquido incoloro que se utiliza en la industria como disolvente y en la elaboración de refrigerantes, resinas y plásticos. Dejó de utilizarse como anestésico en cirugías por sus efectos adversos en el organismo. El **CCl_4 (l)** se ha usado como disolvente, desengrasante y refrigerante, entre otras aplicaciones, pero ha caído prácticamente en desuso por su muy alta toxicidad.

a) Nombre ambas sustancias. **(0,30 puntos)**

$CHCl_3$, cloroformo, triclorometano CCl_4, tetracloruro carbono, tetraclorometano

b) Represente sus estructuras de Lewis y, en base a ellas, explique brevemente cómo será la geometría y polaridad de estas moléculas. **(0,80 puntos)**



El átomo central (C) está rodeado por 4 dominios electrónicos y ningún par solitario (molécula tipo AB_4E_0), por lo que su geometría será tetraédrica en ambos casos.

El CCl_4 será apolar, porque la molécula es simétrica, pero el $CHCl_3$ sí será polar, porque los 4 sustituyentes del carbono no son iguales, (así que los momentos dipolares de los enlaces no se anulan)

(NOTA: Aunque el cloroformo como molécula es polar, en la práctica como disolvente se considera apolar, debido a su baja constante dieléctrica)

c) Explique si una mezcla equimolar de $CHCl_3$ y CCl_4 será conductora de la electricidad. **(0,30 puntos)**

No conducirá la electricidad, porque son compuestos covalentes moleculares, que no conducen la electricidad porque los electrones están localizados en los enlaces y no tienen movilidad (y las moléculas son neutras).

d) Considere la siguiente tabla:

	Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	Punto de ebullición
CCl_4	154	76,7 ºC
$CHCl_3$	119,5	61,2 ºC
CH_3OH	32	64,7 ºC

Puede verse que los puntos de ebullición de los tres compuestos son bastante similares. Sin embargo, las interacciones intermoleculares son diferentes en cada uno de ellos. Explique brevemente qué interacciones intermoleculares predominan en cada uno de ellos, y por qué el punto de ebullición del CCl_4 es el mayor de los tres. **(0,60 puntos)**

En el **CCl_4**, al ser una molécula apolar, las únicas interacciones intramoleculares son los enlaces de London. Debido al elevado peso molecular son bastante fuertes, lo que puede explicar que su punto de ebullición sea el mayor de las tres.

En el **cloroformo** hay dipolos permanentes, por tanto, a los enlaces de London se suman los enlaces de van der Waals dipolo-dipolo. No se dan enlaces de hidrógeno (el H está unido a C, no a N, O o F).

En el **metanol**, además de enlaces de van der Waals (de London y dipolo-dipolo), se dan enlaces de hidrógeno (porque el H está unido a un átomo pequeño y muy EN, como es el O)

BLOQUE 2. REDOX. Elegir una cuestión, **2A** o **2B**:

La **corrosión** es un proceso de degradación de los metales debido a reacciones con su entorno. Se trata de un problema de gran magnitud que causa graves daños a infraestructuras y equipos, con un elevado impacto económico (un 3,5% del PIB mundial). Uno de los procesos implicados en la corrosión es la oxidación.

2A. El **Al** es un metal muy reductor (E^o (Al^{3+}/Al) = –1,67 V), por lo que no debería ser adecuado como material de construcción. En cambio, es ampliamente utilizado, y esto es debido a que se pasiva, recubriéndose de una fina capa de óxido que actúa como barrera protectora frente a la corrosión de todo el material.

a) Explique brevemente qué significa que el Al es muy reductor. **(0,25 puntos)**

Significa que se oxida fácilmente.

(Que su potencial de reducción es muy negativo, que tiene una gran tendencia a perder electrones)

b) Un método industrial para pasivar el Al es mediante su reacción con $\mathbf{K_2Cr_2O_7}$ en medio ácido, generando iones Cr^{3+} y la capa protectora de $\mathbf{Al_2O_3}$. La reacción, en forma iónica y sin ajustar, es:

$$\mathbf{Al + Cr_2O_7^{2-} + H^+ \longrightarrow Al_2O_3 + Cr^{3+} + H_2O}$$

b1) Ajuste la reacción, *en forma iónica*, mediante el método del ion-electrón, indicando cuál es la semirreacción de reducción y cuál la de oxidación. **(1,20 puntos)**

Semirreacción de reducción: $Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \longrightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$

Semirreacción de oxidación: $2\ Al + 3\ H_2O \longrightarrow Al_2O_3 + 6\ H^+ + 6\ e^-$

Sumamos ambas semirreacciones:

$$2\ Al + Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 3\ H_2O \longrightarrow Al_2O_3 + 2\ Cr^{3+} + 6\ H^+ + 7\ H_2O$$

Eliminamos moléculas de H_2O y H^+ a ambos lados de la reacción:

$$2\ Al + Cr_2O_7^{2-} + 8\ H^+ \longrightarrow Al_2O_3 + 2\ Cr^{3+} + 4\ H_2O$$

Y dejamos en forma iónica, porque el enunciado así lo dice

Comprobamos el número de átomos: Al: 2; Cr: 2; O: 7; H: 8;

Y también el número de cargas, que es + 6 a ambos lados de la reacción.

b2) Nombre los compuestos $\mathbf{K_2Cr_2O_7}$ y $\mathbf{Al_2O_3}$. **(0,30 puntos)**

$K_2Cr_2O_7$ es el dicromato de potasio (heptaoxidodicromato de dipotasio)

Al_2O_3 es el óxido de aluminio, trióxido de dialuminio

b3) Explique brevemente cómo variará el pH durante el transcurso de la reacción. **(0,25 puntos)**

El pH aumentará, porque se están consumiendo protones.

2B. Una forma de evitar la corrosión en equipamientos, como cascos de buques, oleoductos o tanques, es emplear "**ánodos de sacrificio**", también llamados **ánodos galvánicos**. Como su nombre indica, se trata de *piezas de metal que se oxidan más fácilmente que el metal a proteger*, evitando que este se corrompa. Considere los siguientes potenciales de reducción y conteste a las siguientes cuestiones:

$$E^o\ (Mg^{2+}/Mg) = -2{,}34\ V \quad y \quad E^o\ (Fe^{3+}/Fe) = -0{,}04\ V$$

a) Entre el **Fe** y el **Mg**, explique brevemente cuál de ellos sería el componente del ánodo de sacrificio, protegiendo al otro de la oxidación. **(0,30 puntos)**

El componente del ánodo de sacrifico será el metal que se oxide más fácilmente, es decir, el Mg, porque es el que tiene el potencial de reducción más negativo. (El Fe sería el metal protegido).

b) El ánodo de sacrificio debe estar en contacto físico con el metal a proteger de forma que, si dicho metal es oxidado por el entorno, el ánodo de sacrificio actuará, reduciéndolo de nuevo.

b1) Escriba la reacción redox ajustada que se produciría entre el **Fe^{3+}** y el **Mg**. Para ello, escriba primero las semirreacciones de oxidación y reducción, indicando cuál es cada una. **(0,50 puntos)**

La semirreacción de reducción será $Fe^{3+} + 3e^- \longrightarrow Fe$

Y la de oxidación : $Mg \longrightarrow Mg^{2+} + 2e^-$

Multiplicando la primera semirreacción x2 y la segunda x3, y sumando, queda:

$$2\ Fe^{3+} + 3\ Mg \longrightarrow 2\ Fe + 3\ Mg^{2+}$$

(El Mg del ánodo de sacrificio se oxida a Mg^{2+}, reduciendo el Fe^{3+} a Fe, y protegiéndolo así de la corrosión)

b2) Indique cuántos electrones se intercambian en dicha reacción. **(0,25 puntos)**

Se intercambian 6 electrones

b3) Calcule el potencial de dicha reacción (fuerza electromotriz) y la variación de energía libre, indicando si se trata de una reacción espontánea o no. **(0,70 puntos)**

$$E^o = E^o\,(\text{reducción}) - E^o\,(\text{oxidación}) = -0.04 - (-2.34) = 2.30\ V$$

$$\Delta G^o = -\,n \cdot E^o \cdot F = -\,6 \cdot 2{,}30 \cdot 96.500 = -\,1.331.700\ J = -\,1332\ kJ$$

(La reacción es espontánea, porque E^o >' 0 y) ΔG^o <' 0

c) Razone brevemente si será necesario reemplazar los ánodos de sacrificio cada cierto tiempo. **(0,25 puntos)**

Sí, será necesario, porque se agotarán cuando todo su material se haya oxidado.

BLOQUE 3. ÁCIDO-BASE. Elegir una cuestión, **3A** o **3B**:

3A Muchos ácidos carboxílicos se emplean como aditivos alimentarios. Por ejemplo, el **C_6H_5-COOH** tiene efecto antimicrobiano y es eficaz como conservante si su pH es inferior a 5. Se dispone de una disolución acuosa 0,04 M de este ácido, disociada en un 4%. Responda a las siguientes cuestiones:

a) Nombre el C_6H_5-COOH. **(0,20 puntos)**

Es el ácido benzoico

b) Calcule el pH de la disolución y, en función del valor obtenido, determine si será efectiva como conservante. **(0,80 puntos)**

El equilibrio de disociación del ácido será:

$$C_6H_5\text{-}COOH\ (aq) + H_2O\ (l) \rightleftharpoons C_6H_5\text{-}COO^-\ (aq) + H_3O^+\ (aq)$$

Inicio:	c	0	0
Equilibrio	c(1-α)	cα	cα

$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(c\alpha) = -\log(0.04\cdot 0.04) = -\log(1.6\cdot 10^{-3}) = \mathbf{2.8}$

Como el pH es < 5, sí será efectiva como conservante alimentario

c) Calcule el valor de K_a para el C_6H_5-COOH. **(0,40 puntos)**

La expresión para K_a es:

$$K_a = \frac{ca^2}{(1-a)}$$

Consideramos $(1-\alpha) \approx 1$, con lo que queda $K_a = c\alpha^2 ;= 0.04\cdot 0.04^2 = 6.4\cdot 10^{-5}$

d) Compruebe si el valor de K_a obtenido es compatible con un valor de $K_b = 1{,}6\cdot 10^{-10}$ para el C_6H_5-COONa. (**0,30 puntos)**

Como el benzoato es la base conjugada del ácido benzoico, tiene que cumplirse que:

$K_w = 1\cdot 10^{-14} = K_a\cdot K_b$;

Si $K_a = 6{,}4\cdot 10^{-5}$ y $K_b = 1{,}6\cdot 10^{-10}$, sí que se cumple que $K_a\cdot K_b; = 1\cdot 10^{-14}$

e) Explique cualitativamente cómo variará el pH de la disolución de C_6H_5-COOH si se adiciona una cierta cantidad de benzoato de sodio. (**0,30 puntos)**

El benzoato de sodio, C_6H_5-COONa en agua se disociará en sus iones:

$$C_6H_5\text{-}COONa\ (aq) \longrightarrow C_6H_5\text{-}COO^-\ (aq) + Na^+\ (aq)$$

Por efecto del ion común, el equilibrio de disociación del ácido benzoico se desplazará hacia la izquierda, y el pH aumentará.

También puede razonarse por la reacción de hidrólisis del anión benzoato, que genera un medio básico, mientras que los cationes Na^+ no se hidrolizan.

$$C_6H_5\text{-}COO^- + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5\text{-}COOH\,(aq) + HO^-\ (aq)$$

3B El **$NaHCO_3$** se utiliza en extintores de incendios, pues se transforma fácilmente en H_2CO_3 que, a su vez, se descompone liberando una densa nube de CO_2, que desplaza al O_2 en las proximidades del fuego, sofocándolo. Esta reacción se puede recrear en un experimento casero, mezclando en una botella de plástico (con un orificio de salida), **$NaHCO_3$** y **vinagre** (disolución acuosa de **CH_3COOH**):

$$\mathbf{NaHCO_3 + CH_3COOH \longrightarrow H_2CO_3 + CH_3COONa}$$
$$\mathbf{\downarrow}$$
$$\mathbf{CO_2 + H_2O}$$

a) Nombre los compuestos **$NaHCO_3$ y CH_3COOH** e indique cuál de ellos está actuando como un ácido y cuál como una base, en la primera reacción. **(0,40 p)**

$NaHCO_3$: hidrogenocarbonato de sodio, bicarbonato de sodio;
hidrogeno(trioxidocarbonato)(1–) de sodio

CH_3COOH: ácido acético, ácido etanoico

El CH_3COOH está actuando como ácido , y el $NaHCO_3$ como base .

(Es una reacción de neutralización ácido base, formando una sal y H_2CO_3, en vez de H_2O)

b) Según la etiqueta de un vinagre casero comercial, su concentración es de 6º (grados acéticos), que equivale a 6 g de CH_3COOH en 100 mL de agua. ¿Qué volumen de este vinagre será necesario para reaccionar completamente con 20 g de $NaHCO_3$? **(0,60 p)**

El Pm del $NaHCO_3$ es de 84 g/mol, así que en 20 g habrá 0,238 moles de $NaHCO_3$.

Como la reacción con CH_3COOH tiene lugar mol a mol, se necesitarán los mismos moles de CH_3COOH.

El Pm del CH_3COOH es 60 g/mol, por tanto, 6 g en 100 mL (60 g/L), equivale a una concentración 1 M

Para tener los 0.238 moles de CH_3COOH necesarios, se necesitará un V de 0.238 L, (o 238 mL) del vinagre comercial.

c) Si un extintor comercial contiene 6 kg de **$NaHCO_3$** y se usa completamente para extinguir un fuego, calcule el volumen de **CO_2 (g)** que se generará, a presión atmosférica, suponiendo que la temperatura que se alcanza en la llama es de 1000ºC. **(0,60 p)**

El Pm del $NaHCO_3$ es 84 g/mol, así que en 6 kg (6000 g) habrá 71.4 moles de $NaHCO_3$.

Como se forma un mol de CO_2 por cada mol de $NaHCO_3$, se formarán 71.4 moles de CO_2

Según la ecuación de los gases ideales, $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$,

Nos dicen que P = 1 atm y T = 1273 K (1000ºC) por lo que:

$V = 71.4 \cdot 0{,}082 \cdot 1273$, = **7453 L**

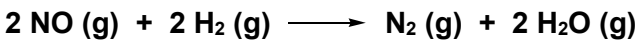
d) En la reacción del enunciado se forma **CH_3COONa**. Sabiendo que el CH_3COOH es un ácido débil, explique brevemente si una disolución de CH_3COONa en agua será ácida, básica o neutra. (No es necesario realizar cálculos numéricos, ni escribir reacciones químicas). **(0,40 p)**

Será básica, porque el anión CH_3COO^- es la base conjugada de un ácido débil (CH_3COOH), y por tanto será una base relativamente fuerte (se hidrolizará en agua generando un medio básico)

(La reacción de hidrólisis sería: $CH_3COONa + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + NaOH$)

BLOQUE 4. TERMOQUÍMICA, EQUILIBRIO Y CINÉTICA. Elegir una cuestión, **4A** o **4B**:

4A En tres experimentos distintos, realizados a la misma temperatura pero con distintas concentraciones iniciales de los reactivos, se obtuvieron las siguientes **velocidades iniciales** para la reacción:



2 NO (g) + 2 H_2 (g) ⟶ N_2 (g) + 2 H_2O (g)

Exp.	$[NO]_{inicial}$ ($mol \cdot L^{-1}$)	$[H_2]_{inicial}$ ($mol \cdot L^{-1}$)	velocidad inicial de reacción, $M \cdot s^{-1}$
1	0,10	0,10	$1,23 \cdot 10^{-3}$
2	0,10	0,20	$2,46 \cdot 10^{-3}$
3	0,20	0,10	$4,92 \cdot 10^{-3}$

a) Estime el orden de la reacción respecto a cada uno de los reactivos, explicando su respuesta, y escriba la ecuación de velocidad: **(0,80 puntos)**

La ecuación de velocidad tendrá la siguiente forma genérica: $v = k \cdot [NO]^{\alpha} \cdot [H_2]^{\beta}$

Observando los datos experimentales, vemos que si se duplica la concentración inicial de H_2, manteniendo constante la concentración inicial de NO (experimentos 1 y 2), la velocidad inicial se duplica, por lo que la reacción es de orden 1 en H_2, $\beta = 1$.

Entre los experimentos 1 y 3 se duplica la concentración inicial de NO, manteniendo constante la concentración inicial de H_2, y se observa que la velocidad se multiplica aproximadamente x4, por lo que la reacción es de orden 2 en NO, $\alpha = 2$.

Por tanto, la ecuación de velocidad es $v = k \cdot [NO]^2 \cdot [H_2]$

b) Se realizó un cuarto experimento, en el que se olvidaron de anotar el valor de la $[H_2]_{inicial}$. Deduzca cuál será ese valor, si el resto de datos del experimento son los siguientes: **(0,30 puntos)**

Exp.	$[NO]_{inicial}$ ($mol \cdot L^{-1}$)	$[H_2]_{inicial}$ ($mol \cdot L^{-1}$)	velocidad inicial de reacción, $M \cdot s^{-1}$
4	0,10	¿x?	$3,69 \cdot 10^{-3}$

Como la reacción es de primer orden en H_2 (según puede deducirse de los experimentos 1 y 2), si entre los experimentos 4 y 1 se mantiene constante la concentración inicial de NO (0.10 M), y se observa que la velocidad inicial se triplica, es porque la concentración inicial de H_2 se ha triplicado también, y por tanto x = 0,30 M

c) Si en un instante dado el N_2 se está formando a una velocidad de $0,6 \cdot 10^{-3}$ $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$, ¿a qué velocidad se estará consumiendo, en ese mismo instante, el NO? **(0,30 puntos)**

Al doble de velocidad, $1,2 \cdot 10^{-3}$ $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$

d) Explique brevemente de qué tipo de reacción se trata (ácido-base, precipitación, redox, desplazamiento, oxidación…). **(0,30 puntos)**

Es una reacción redox, porque cambia el estado de oxidación (del N y del H).

(El N se reduce de +2 a 0 y el H se oxida de 0 a +1)

e) Observando la ecuación química, explique si la entropía aumenta o disminuye. **(0,30 puntos)**

Se produce una disminución de entropía, porque el número de moles de sustancias gaseosas disminuye (pasa de 4 a 2).

4B Una bombona de **butano** estándar contiene 12,5 kg de gas butano licuado, a alta presión. Cuando se abre la válvula de la bombona se permite la evaporación de parte del butano, que se mezcla con el oxígeno del aire y se quema, liberando energía en forma de calor.

a) Complete y ajuste la reacción de combustión un mol de butano: **(0,50 puntos)**

C_4H_{10} (g) + O_2 (g) ⟶

C_4H_{10} (g) + 13/2 O_2 (g) ⟶ 4 CO_2 (g) + 5 H_2O (g)

b) Calcule el volumen que ocuparía todo el butano de la bombona, a 25ºC y 1 atm. **(0,50 puntos)**

Primero tenemos que calcular los moles de butano que hay en 12.5 kg.

El Pm del butano es 58 g/mol, por tanto en 12500 g, habrá 215 moles

Según la ecuación de los gases ideales: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$

Como P = 1 atm y T = 298 K , $V = 215 \cdot 0.082 \cdot 298 = 5254$ L

c) Si para la combustión de un mol de butano $\Delta H^o_c = -2877{,}5$ kJ·mol^{-1} y $\Delta S^o_c = 310$ J·K^{-1}·mol^{-1}:

c1) Calcule la energía obtenida de la combustión total de una bombona de butano, expresando el resultado con dos cifras significativas. **(0,50 puntos)**

De nuevo, tenemos que pasar el contenido de la bombona a moles.

El Pm del butano es 58 g/mol, por tanto en 12500 g, habrá 215 moles

La energía obtenida de la combustión de 215 moles será por tanto de

$215 \times 2877.5 = 618662{,}5$ kJ = $6{,}2 \cdot 10^5$ kJ

c2) Calcule el valor de ΔG^o a 298 K, expresando el resultado también con dos cifras significativas, y explique si la reacción será espontánea en condiciones estándar a dicha temperatura. **(0,50 puntos)**

La ΔG^o a 298 K se calcula con la ecuación $\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$

$\Delta G^o = -2877{,}5 \cdot 10^3 - 298 \cdot 310 = -2969880$ J·mol^{-1} = $-3.0 \cdot 10^6$ J·mol^{-1}

Atención: ΔH y ΔS tienen que ir en las mismas unidades: las dos en kJ o las dos en J.

Como $\Delta G^o < 0$, el proceso es espontáneo en las citadas condiciones

NOTA: Aunque la combustión del butano sea una reacción química espontánea (termodinámicamente), requiere un aporte inicial de energía para superar la E_a inicial (criterio cinético). La chispa en un calentador o en un mechero es la que proporciona dicha energía de activación. Una vez que la reacción ha comenzado, el calor generado es suficiente para mantener la combustión sin aporte externo de energía.

BLOQUE 5. QUÍMICA ORGÁNICA. Elegir una cuestión, **5A** o **5B**:

5A Considere la siguiente reacción.

$$\underset{\textbf{A}}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CHBr\text{-}CH_3} + NaOH \xrightarrow{\Delta} [\ \underset{\textbf{B1}}{CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3} + \underset{\textbf{B2}}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2}\ ] + NaBr + H_2O$$

a) Indique qué tipo de reacción orgánica es. **(0,25 puntos)**

Es una reacción de eliminación (deshidrohalogenación de haloalcanos)

b) Nombre los compuestos **A**, **B1** y **B2**. **(0,45 puntos)**

A: 2-bromobutano

B1: But-2-eno, o 2-buteno

B2: But-1-eno, o 1-buteno

c) Los compuestos **B1** y **B2** son isómeros entre sí. Indique el tipo y subtipo de isomería que presentan. Indique también cuál de ellos se formará mayoritariamente. **(0,30 puntos)**

Son isómeros estructurales de posición. El mayoritario es **B1**

d) Explique brevemente si cada uno de los compuestos **A**, **B1** y **B2**, puede presentar isomería espacial, y de qué tipo sería. **(0,60 puntos)**

A: Puede presentar isomería espacial óptica o estereoisomería, porque tiene un carbono quiral (el que está unido a Br). (No puede presentar isomería espacial geométrica porque no tiene dobles enlaces ni es un ciclo)

B1 y **B2** no pueden presentar isomería espacial óptica, porque no tienen carbonos quirales.

B1 puede presentar isomería espacial geométrica porque tiene un doble enlace con sustituyentes.

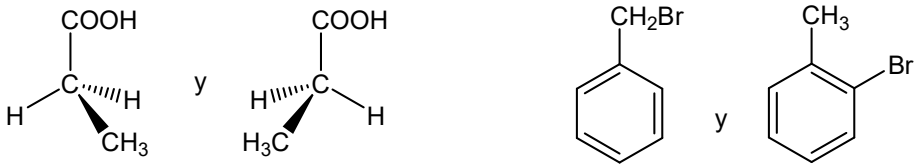
B2 no presenta geometría espacial geométrica porque en uno de los carbonos del doble enlace no hay sustituyentes (los supuestos isómeros cis y trans serían idénticos)

e) Si la reacción de **A** con NaOH no tiene lugar en caliente, se forma un producto distinto, **C**, junto con NaBr y sin formación de H_2O. Escriba la fórmula de **C**, e indique el tipo de reacción orgánica de que se trata. **(0,40 puntos)**

$$\underset{\textbf{A}}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CHBr\text{-}CH_3} + NaOH \longrightarrow \textbf{C} + NaBr$$

C sería el $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}CH_3$ y se trata de una reacción de sustitución

5B Considere las siguientes parejas de compuestos:



A1 **A2** **B1** **B2**

a) Para la **pareja A**: escriba su fórmula semidesarrollada, nómbrela y explique si posee algún carbono asimétrico. **(0,50 puntos)**

Su fórmula semidesarrollada es CH_3-CH_2-COOH.

Es el ácido propanoico (o propiónico).

No posee ningún C asimétrico, porque los 4 sustituyentes del carbono central no son distintos (hay 2 hidrógenos). (Se trata del mismo compuesto dibujado de dos formas distintas)

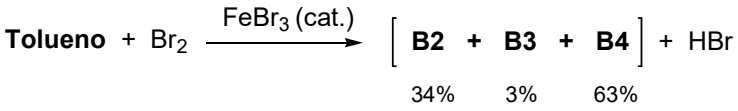
b) Para la **pareja B**: escriba su fórmula molecular, nombre el compuesto **B1** y explique si los dos compuestos, **B1** y **B2**, son isómeros y, en caso afirmativo, de qué tipo y subtipo. **(0,60 puntos)**

La fórmula molecular de ambos compuestos es C_7H_7Br.

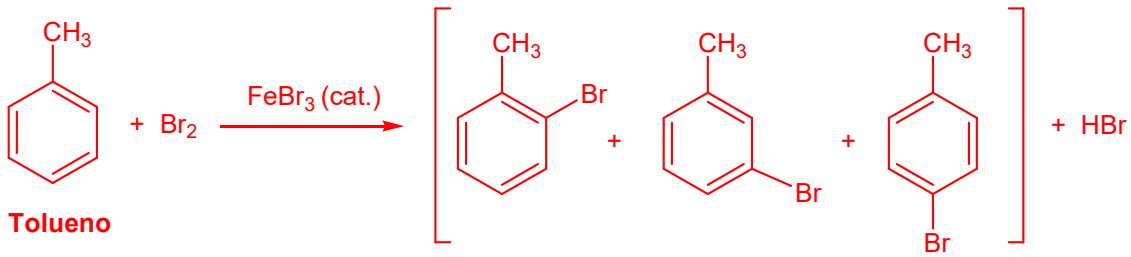
B1 es el bromuro de bencilo (bromometilbenceno, bromuro de metilbenceno).

Son isómeros estructurales de cadena.

c) Se lleva a cabo la reacción de **tolueno** con Br_2 en presencia de $FeBr_3$, obteniéndose una mezcla de tres productos que son <u>isómeros de posición</u>. El 34% de la mezcla corresponde al compuesto **B2** del enunciado, el 3% a un isómero minoritario, **B3**, y el 63% al isómero mayoritario, **B4**, que es el *p*-bromotolueno.



c1) Copie la reacción dibujando las fórmulas del tolueno y de los tres isómeros **B2**, **B3** y **B4**, y nombre los productos **B2** y **B3**. **(0,70 puntos)**



Tolueno

B2 (34%) **B3** (3%) **B4** (63%)

B2 es el *o*-bromotolueno (2-bromotolueno, 2-bromometilbenceno)

B3 es el *m*-bromotolueno (3-bromotolueno, 3-bromometilbenceno)

c2) Indique qué tipo de reacción orgánica es. **(0,20 puntos)**

Es una reacción de sustitución (electrófila aromática)