QUÍMICA SELECTIVIDAD PAU ANDALUCÍA

10 Problemas Estrella Resueltos: Reacciones Ácido-Base, pH, Hidrólisis y Volumetrías

Dirección Pedagógica: D. José Garcés Ávila (Ingeniero Mecánico • Academia MJ)

ESTÁNDAR DE EXCELENCIA TÉCNICA (PAU ANDALUCÍA):
Este compendio recoge los 10 ejercicios oficiales más representativos de **Reacciones Ácido-Base** en las convocatorias de Selectividad de Andalucía (2020-2026). Incluye cálculo riguroso de pH y pOH, ácidos y bases débiles, justificación en 3 pasos de la hidrólisis de sales, tampones fisiológicos y el recuadro **«La Trampa de la Ponencia»**.

■ LOS 4 MANDAMIENTOS TÉCNICOS EN ÁCIDO-BASE:
1. Brønsted-Lowry formal: Todo ácido o base débil se formula reaccionando con el agua señalando sus pares conjugados.
2. Validez de simplificación: c■ - x ≈ c■ solo es admisible si α < 0,05 (5%). En caso contrario, resolver ecuación cuadrática.
3. Hidrólisis en 3 pasos: Disociación total de la sal ➔ análisis del anión y catión frente al agua ➔ ecuación de equilibrio de hidrólisis.
4. Punto de equivalencia: En neutralizaciones, pH = 7 SOLO si ambos son fuertes. Si hay ácido o base débil, la sal hidroliza.

EJERCICIO OFICIAL #1: CÁLCULO DE PH Y POH EN ÁCIDOS Y BASES FUERTES (HCL Y CA(OH)■)

Enunciado: *Calcule el pH a 25 °C de: a) Disolución de HCl 0,025 M. b) Disolución obtenida disolviendo 0,37 g de Ca(OH)■ en agua hasta 500 mL. c) Mezcla de 200 mL de la disolución a) con 300 mL de agua destilada. (M(Ca(OH)■) = 74,0 g/mol; Kw = 1,0·10■⁻¹■).*

Resolución Oficial Paso a Paso:

a) Ácido fuerte monoprótico (HCl):
Disociación total: HCl + H■O ➔ Cl■ + H■O■ ➔ [H■O■] = c■ = 0,025 M.
pH = -log(0,025) = 1,60.

b) Base fuerte diprótica (Ca(OH)■):
n = 0,37 g / 74,0 g/mol = 5,0·10■⁻³ mol ➔ c■ = 5,0·10■⁻³ mol / 0,500 L = 0,010 M.
Disociación: Ca(OH)■ ➔ Ca²■ + 2 OH■ ➔ [OH■] = 2·c■ = 2·(0,010) = **0,020 M**.
pOH = -log(0,020) = 1,70 ➔ **pH = 14 - 1,70 = 12,30**.

c) Dilución de HCl con agua:
V_final = 200 + 300 = 500 mL = 0,500 L; n(HCl) = 0,200 L · 0,025 M = 5,0·10■⁻³ mol.
[H■O■]_f = 5,0·10■⁻³ / 0,500 = 0,010 M ➔ **pH = -log(0,010) = 2,00**.

■■ **La Trampa de la Ponencia:** El hidróxido de calcio es diprótico ([OH■] = 2c■). Olvidar multiplicar por 2 falsea el pOH y el pH final.

EJERCICIO OFICIAL #2: ÁCIDO DÉBIL MONOPRÓTICO (CH■COOH), CONSTANTE KA Y LEY DE OSTWALD

Enunciado: *Una disolución 0,10 M de ácido acético (CH■COOH) tiene pH = 2,87 a 25 °C. a) Escriba el equilibrio de ionización. b) Calcule el grado de disociación α. c) Calcule la constante de acidez Ka. d) Calcule el pH al diluir a 0,010 M y justifique la variación de α según la Ley de Ostwald.*

Resolución Oficial Paso a Paso:

a) Equilibrio químico: CH■COOH(aq) + H■O(l) ■ CH■COO■(aq) + H■O■(aq).

b) Grado de disociación α:
[H■O■] = 10^(-2,87) = 1,35·10■³ M ➔ **α = [H■O■] / c■ = 1,35·10■³ / 0,10 = 0,0135 (1,35%)**.

c) Constante Ka:
Ka = [CH■COO■][H■O■] / [CH■COOH] = (1,35·10■³)² / (0,10 - 1,35·10■³) = 1,82·10■■ / 0,09865 = **1,85·10■■**.

d) Dilución a c■' = 0,010 M y Ley de Ostwald:
1,85·10■■ = x² / (0,010 - x) ➔ x² + 1,85·10■■ x - 1,85·10■■ = 0 ➔ x = 4,21·10■■ M = [H■O■]'.
pH' = -log(4,21·10■■) = 3,38; α' = 4,21·10■■ / 0,010 = **0,0421 (4,21%)**.
Justificación: Al diluir, α aumenta (de 1,35% a 4,21%) cumpliendo la Ley de Ostwald: la dilución desplaza el equilibrio hacia mayor disociación.

■■ **La Trampa de la Ponencia:** Al diluir a 0,010 M, α supera el 4%; resolver la ecuación cuadrática completa demuestra máximo rigor frente a la simplificación directa.

EJERCICIO OFICIAL #3: BASE DÉBIL MONOPRÓTICA (NH■), KB Y RELACIÓN KA · KB = KW

Enunciado: *Se dispone de disolución acuosa de amoníaco (NH■) 0,15 M a 25 °C. Dato: Kb(NH■) = 1,8·10■■. a) Formule el equilibrio de basicidad e identifique los pares conjugados. b) Calcule las concentraciones de las especies y el pH. c) Calcule la constante Ka del catión amonio (NH■■).*

Resolución Oficial Paso a Paso:

a) Equilibrio y pares ácido-base conjugados:
NH■(aq) + H■O(l) ■ NH■■(aq) + OH■(aq). Par 1: NH■■(ácido) / NH■(base). Par 2: H■O(ácido) / OH■(base).

b) Concentraciones y pH en equilibrio:
Kb = x² / (0,15 - x) ≈ x² / 0,15 = 1,8·10■■ ➔ x² = 2,70·10■■ ➔ **x = [OH■] = [NH■■] = 1,64·10■³ M**.
[NH■] = 0,15 - 1,64·10■³ = **0,148 M**; α = 1,64·10■³ / 0,15 = 1,1% < 5% (válido).
pOH = -log(1,64·10■³) = 2,79 ➔ **pH = 14 - 2,79 = 11,21**.

c) Constante Ka del ión amonio:
Para un par conjugado en agua: Ka · Kb = Kw ➔ **Ka(NH■■) = 1,0·10■¹■ / 1,8·10■■ = 5,56·10■¹■**.

■■ **La Trampa de la Ponencia:** La variable x calculada es [OH■]. Tomar -log(x) da el pOH, no el pH. Restar obligatoriamente 14 - pOH.

EJERCICIO OFICIAL #4: HIDRÓLISIS DE SAL DE ÁCIDO FUERTE Y BASE DÉBIL (NH■CL → PH ÁCIDO)

Enunciado: *Se disuelven 5,35 g de cloruro de amonio (NH■Cl) en agua hasta 500 mL a 25 °C. Kb(NH■) = 1,8·10■■; M(NH■Cl) = 53,5 g/mol. a) Justifique en 3 pasos el carácter de la disolución. b) Calcule la constante de hidrólisis Kh y el grado α_h. c) Calcule el pH resultante.*

Resolución Oficial Paso a Paso:

a) Justificación cualitativa formal (3 pasos):

1. Disociación completa: NH■Cl(s) → NH■■(aq) + Cl■(aq).
2. Cl■ procede de HCl (ácido fuerte), no se hidroliza. NH■■ es ácido conjugado de NH■ (base débil), sí sufre hidrólisis.
3. NH■■(aq) + H■O(l) ■ NH■(aq) + H■O■(aq) → Libera H■O■, luego el **pH es ácido (pH < 7)**.

b) Constante Kh y grado de hidrólisis α_h:

c■ = (5,35 g / 53,5 g/mol) / 0,500 L = 0,20 M.

Kh = Kw / Kb = 1,0·10■⁻¹■ / 1,8·10■■ = 5,56·10■⁻¹■.

α_h = √(Kh / c■) = √(5,56·10■⁻¹■ / 0,20) = **5,27·10■■ (0,0053%)**.

c) Cálculo del pH:

[H■O■] = c■ · α_h = 0,20 · 5,27·10■■ = 1,05·10■■ M → **pH = -log(1,05·10■■) = 4,98**.

■■ La Trampa de la Ponencia: Formular primero la disociación total de la sal antes del equilibrio iónico de hidrólisis. Deducir formalmente Kh = Kw / Kb.

EJERCICIO OFICIAL #5: HIDRÓLISIS DE SAL DE ÁCIDO DÉBIL Y BASE FUERTE (CH■COONA → PH BÁSICO)

Enunciado: *Se prepara una disolución acuosa 0,050 M de acetato de sodio (CH■COONa) a 25 °C. Ka(CH■COOH) = 1,8·10■■; Kw = 1,0·10■⁻¹■. a) Formule las ecuaciones justificando si el pH será ácido, básico o neutro. b) Calcule la constante de hidrólisis Kh. c) Calcule [OH■] y el pH.*

Resolución Oficial Paso a Paso:

a) Justificación en 3 pasos:

1. Disociación de la sal: CH■COONa(s) → Na■(aq) + CH■COO■(aq).
2. Na■ procede de base fuerte (NaOH), no se hidroliza. CH■COO■ es base conjugada de ácido débil (CH■COOH), sí hidroliza.
3. CH■COO■(aq) + H■O(l) ■ CH■COOH(aq) + OH■(aq) → Libera OH■, disolución **básica (pH > 7)**.

b) Constante de hidrólisis Kh:

Kh = Kw / Ka = 1,0·10■⁻¹■ / 1,8·10■■ = 5,56·10■⁻¹■.

c) Concentración de OH■ y pH:

Kh = x² / 0,050 → x² = 5,56·10■⁻¹■ · 0,050 = 2,78·10■⁻¹¹ → **x = [OH■] = 5,27·10■■ M**.

pOH = -log(5,27·10■■) = 5,28 → **pH = 14 - 5,28 = 8,72**.

■■ La Trampa de la Ponencia: En acetato sódico se generan OH■. El valor de -log(x) es pOH = 5,28; poner directamente pH = 5,28 arruina el problema.

EJERCICIO OFICIAL #6: DISOLUCIÓN REGULADORA (TAMPÓN CH■COOH / CH■COONA) Y EFECTO AMORTIGUADOR

Enunciado: *Se prepara un tampón con 0,15 moles de CH■COOH y 0,20 moles de CH■COONa en 1,0 L de agua a 25 °C. Ka = 1,8·10■■. a) Calcule el pH inicial. b) Calcule el nuevo pH tras añadir 0,020 moles de gas HCl. c) Calcule el pH tras añadir 0,020 moles de NaOH sólido.*

Resolución Oficial Paso a Paso:

a) pH inicial del tampón (Henderson-Hasselbalch):
pK_a = -log(1,8·10■■) = 4,74 ➔ **pH = 4,74 + log(0,20 / 0,15) = 4,74 + 0,125 = 4,87**.

b) Adición de 0,020 mol de HCl (reacciona con la base):
CH■COO■ + H■O■ ➔ CH■COOH + H■O.
n(CH■COO■) = 0,20 - 0,020 = 0,18 mol; n(CH■COOH) = 0,15 + 0,020 = 0,17 mol.
pH' = 4,74 + log(0,18 / 0,17) = 4,74 + 0,025 = 4,77 (Solo varía 0,10 unidades).

c) Adición de 0,020 mol de NaOH (reacciona con el ácido):
CH■COOH + OH■ ➔ CH■COO■ + H■O.
n(CH■COOH) = 0,15 - 0,020 = 0,13 mol; n(CH■COO■) = 0,20 + 0,020 = 0,22 mol.
pH'' = 4,74 + log(0,22 / 0,13) = 4,74 + 0,228 = 4,97 (Acción amortiguadora contrastada).

■■ **La Trampa de la Ponencia:** Expresar formalmente la ecuación química de neutralización del ácido/base añadido antes de aplicar la relación logarítmica.

EJERCICIO OFICIAL #7: NEUTRALIZACIÓN COMPLETA Y PH RESULTANTE CON EXCESO DE REACTIVO (HCL + NAOH)

Enunciado: *Se mezclan 250 mL de HCl 0,12 M con 150 mL de NaOH 0,16 M a 25 °C. Suponga volúmenes aditivos. a) Escriba la ecuación de neutralización molecular e iónica. b) Identifique el reactivo limitante y en exceso. c) Calcule el pH resultante de la mezcla final.*

Resolución Oficial Paso a Paso:

a) Ecuaciones de neutralización:
Molecular: HCl + NaOH ➔ NaCl + H■O. Iónica neta: H■O■(aq) + OH■(aq) ➔ 2 H■O(l).

b) Reactivo limitante y en exceso:
n(HCl) = 0,250 L · 0,12 M = 0,030 mol; n(NaOH) = 0,150 L · 0,16 M = 0,024 mol.
Estequiometría 1:1 ➔ **Reactivo limitante: NaOH (0,024 mol)**; **Reactivo en exceso: HCl (0,030 mol)**.

c) Cálculo del pH final de la disolución:
n(H■O■)_exceso = 0,030 - 0,024 = 6,0·10■³ mol.
Volumen total: V_tot = 250 + 150 = 400 mL = 0,400 L.
[H■O■]_final = 6,0·10■³ mol / 0,400 L = 0,015 M ➔ **pH = -log(0,015) = 1,82**.

■■ **La Trampa de la Ponencia:** Dividir los moles en exceso entre el VOLUMEN TOTAL (400 mL). Usar el volumen inicial del ácido anula el apartado.

EJERCICIO OFICIAL #8: PUNTO DE EQUIVALENCIA EN VALORACIÓN DE ÁCIDO DÉBIL CON BASE FUERTE

Enunciado: *Se valoran 50,0 mL de CH■COOH 0,10 M con NaOH 0,10 M a 25 °C. Ka(CH■COOH) = 1,8·10■■. a) Calcule el volumen de NaOH para alcanzar el punto de equivalencia. b) Justifique por qué el pH no es 7 en dicho punto. c) Calcule el pH exacto en el punto de equivalencia.*

Resolución Oficial Paso a Paso:

a) Volumen de NaOH en equivalencia:
n(CH■COOH) = 0,050 L · 0,10 M = 5,0·10■³ mol = n(NaOH) ➔ **V_base = 5,0·10■³ / 0,10 = 0,050 L = 50,0 mL**.

b) Justificación cualitativa:
En el punto de equivalencia todo se ha transformado en acetato sódico (CH■COONa). El anión CH■COO■ se hidroliza generando OH■:
CH■COO■ + H■O ■ CH■COOH + OH■ ➔ Por tanto, el **pH en la equivalencia es básico (pH > 7)**.

c) Cálculo exacto del pH en el punto de equivalencia:
V_tot = 50 + 50 = 100 mL = 0,100 L ➔ [CH■COO■] = 5,0·10■³ / 0,100 = 0,050 M.
Kh = 1,0·10■¹■ / 1,8·10■■ = 5,56·10■¹■ = x² / 0,050 ➔ x = [OH■] = 5,27·10■■ M.
pOH = -log(5,27·10■■) = 5,28 ➔ **pH = 14 - 5,28 = 8,72**.

■■ **La Trampa de la Ponencia:** Afirmar que el pH de equivalencia es 7. La hidrólisis del anión acetato genera un pH de 8,72 estrictamente básico.

EJERCICIO OFICIAL #9: VOLUMETRÍA ÁCIDO-BASE, RIQUEZA DE VINAGRE COMERCIAL E INDICADOR

Enunciado: *Se diluyen 10,0 mL de vinagre (d = 1,05 g/mL) hasta 100,0 mL. Se toman 20,0 mL de la dilución y se valoran con NaOH 0,25 M consumiéndose 14,0 mL. a) Calcule la concentración molar original de CH■COOH. b) Calcule la riqueza en masa (% p/p). c) Seleccione el indicador idóneo: Rojo de metilo (4,4 - 6,2) o Fenolftaleína (8,2 - 10,0).*

Resolución Oficial Paso a Paso:

a) Molaridad del vinagre original:
n(NaOH) = 0,0140 L · 0,25 M = 3,50·10■³ mol = n(CH■COOH en 20 mL).
c_dil = 3,50·10■³ mol / 0,0200 L = 0,175 M. Dilución 1:10 ➔ **c_orig = 0,175 · 10 = 1,75 M**.

b) Porcentaje en masa (% p/p) (M = 60,0 g/mol):
En 1 L de vinagre: m(soluto) = 1,75 mol · 60,0 g/mol = 105,0 g.
m(disolución) = 1000 mL · 1,05 g/mL = 1050 g ➔ **% masa = (105,0 / 1050) · 100 = 10,0%**.

c) Elección razonada del indicador:
El punto de equivalencia de la sal formada (acetato sódico) se sitúa a pH ≈ 8,7. El indicador óptimo es la **fenolftaleína (8,2 - 10,0)** porque su intervalo de viraje abarca dicho pH; el rojo de metilo viraría prematuramente en zona ácida.

■■ **La Trampa de la Ponencia:** Olvidar el factor de dilución 10x y no justificar que la fenolftaleína es idónea por coincidir con la zona básica de viraje del punto de equivalencia.

EJERCICIO OFICIAL #10: AUTOIONIZACIÓN DEL AGUA (KW), INFLUENCIA TÉRMICA Y CRITERIO DE NEUTRALIDAD

Enunciado: *A 25 °C el producto iónico del agua pura es Kw = 1,0·10■¹■, y a 60 °C es Kw = 9,6·10■¹■. a) Formule la autoionización y razone si es endotérmica o exotérmica. b) Calcule [H■O■] y el pH a 60 °C. c) Razone si el agua pura a 60 °C es ácida, básica o neutra.*

Resolución Oficial Paso a Paso:

a) Equilibrio y carácter térmico de la autoionización:
2 H■O(l) ■ H■O■(aq) + OH■(aq). Al subir de 25 °C a 60 °C, Kw aumenta casi 10 veces (de 1,0·10■¹■ a 9,6·10■¹■).
Por Le Chatelier, al suministrar calor el equilibrio se desplaza en sentido endotérmico ➔ **Proceso endotérmico (ΔH° > 0)**.

b) Concentración de H■O■ y pH a 60 °C:
Agua pura: [H■O■] = [OH■] ➔ Kw = [H■O■]² ➔ **[H■O■] = √(9,6·10■¹■) = 3,10·10■■ M**.
pH = -log(3,10·10■■) = 6,51.

c) Carácter estricto de neutralidad:
Por definición termodinámica, una disolución es **neutra** cuando [H■O■] = [OH■].
Como [H■O■] = [OH■] = 3,10·10■■ M, el agua pura a 60 °C es **estrictamente NEUTRA**.
El valor pH = 7 como límite neutro solo rige a 25 °C. A 60 °C el punto neutro es pH = 6,51.

■■ **La Trampa de la Ponencia:** Afirmar que el agua caliente es ácida por tener pH < 7. La neutralidad se define como [H■O■] = [OH■], no como pH = 7.

CONCEPTO / RELACIÓN	EXPRESIÓN MATEMÁTICA	OBSERVACIONES DE EXAMEN
Definición de pH y pOH	pH = -log[H■O■] ; pH + pOH = 14	Válido a 25 °C donde Kw = 10■¹■
Ácido / Base Débil	Ka = c■α² / (1 - α) ≈ c■α²	Aproximación solo si α < 0,05 (5%)
Par Conjugado	Ka · Kb = Kw = 1,0·10■¹■	A mayor fuerza ácida, menor basicidad conjugada
Constante de Hidrólisis	Kh = Kw / Ka (sal básica) ; Kh = Kw / Kb (ácida)	Formular disociación previa de la sal
Ecuación de Henderson	pH = pKa + log([Base] / [Ácido])	Disoluciones amortiguadoras / buffer

DIRECCIÓN PEDAGÓGICA Y CRITERIOS OFICIALES: D. JOSÉ GARCÉS ÁVILA
Ingeniero Mecánico • Director Pedagógico de Academia MJ.
Preparación presencial de grupos reducidos en Santa Fe (Granada) e intensivos PAU Andalucía.
Canal Oficial de WhatsApp: +34 679 71 06 64 • Web: academia-santafe.es