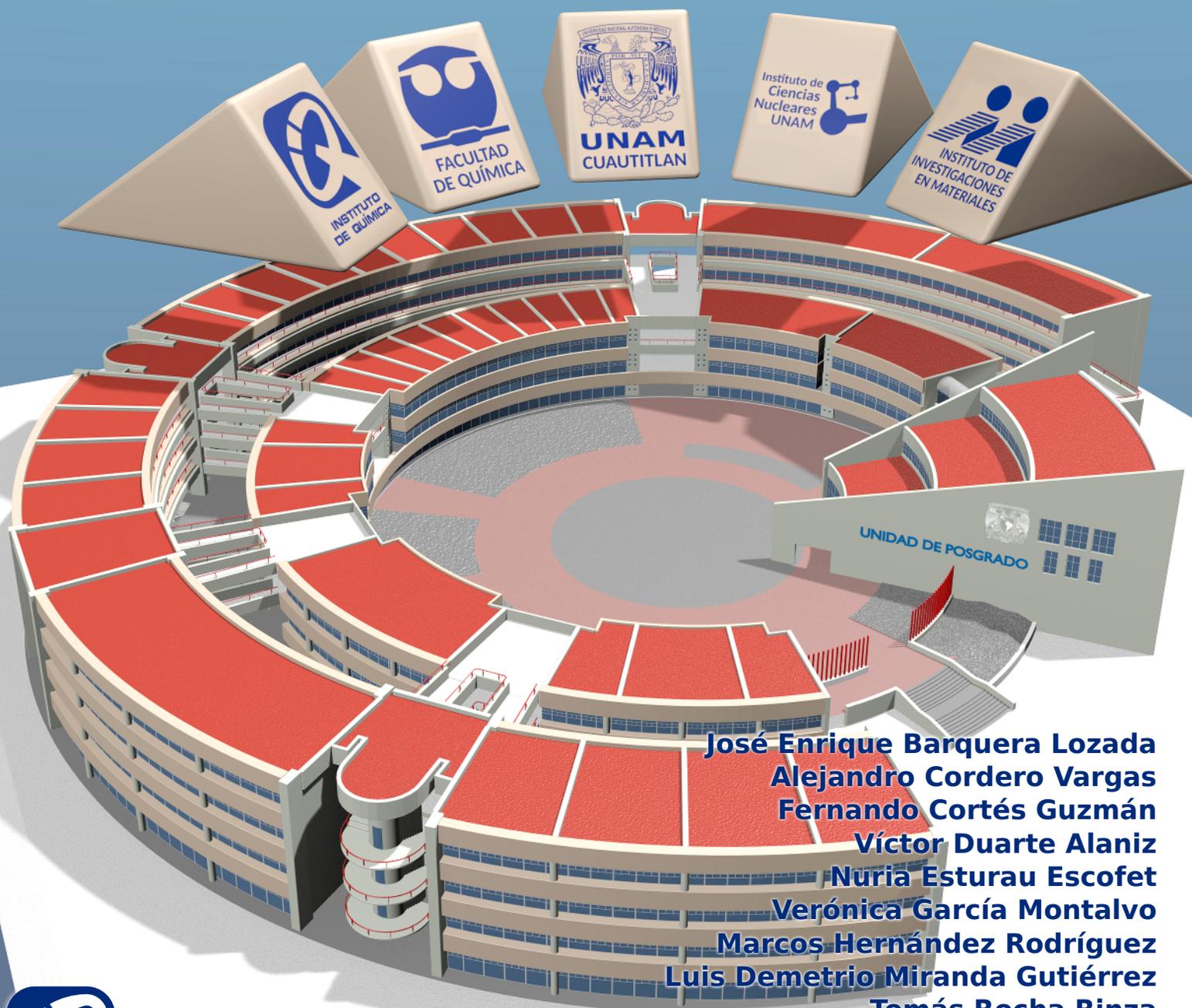


# Guía de estudio para el examen de admisión

Posgrado en Ciencias Químicas

UNAM



**José Enrique Barquera Lozada**  
**Alejandro Cordero Vargas**  
**Fernando Cortés Guzmán**  
**Víctor Duarte Alaniz**  
**Nuria Esturau Escofet**  
**Verónica García Montalvo**  
**Marcos Hernández Rodríguez**  
**Luis Demetrio Miranda Gutiérrez**  
**Tomás Rocha Rinza**  
**Braulio Rodríguez Molina**  
**Mariano Sánchez Castellanos**  
**Noé Zúñiga Villarreal**

## ESTA ES UNA PUBLICACIÓN DEL INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

Director *Dr. Jorge Peón Peralta*  
Secretario Académico *Dr. Fernando Cortés Guzmán*

### Primera Edición, Diciembre 2015

Coordinación y revisión *Dr. Fernando Cortés Guzmán*  
Termodinámica y cinética química *Dr. José Enrique Barquera Lozada, Dr. Luis Alberto Vicente Hinestroza*  
Estructura de la Materia *Dra. Verónica García Montalvo, Dr. Noé Zúñiga Villarreal, Dr. Marcos Hernández Rodríguez*  
Química Orgánica *Dr. Alejandro Cordero Vargas, Dr. Marcos Hernández Rodríguez,  
Dr. Luis Demetrio Miranda Gutiérrez, Dr. Braulio Rodríguez Molina*  
Química Inorgánica *Dra. Verónica García Montalvo, Dr. Noé Zúñiga Villarreal*  
Química Analítica *Dra. Nuria Esturau Escofet, Dr. Mariano Sánchez Castellanos,  
Dra. Alma Luisa Revilla Vázquez, Dr. Julio César Aguilar Cordero*  
Matemáticas *Dr. Tomás Rocha Rinza, Dr. Jesús Hernández Trujillo*  
Revisiones adicionales *Dr. José Alfredo Vázquez Martínez*  
Edición, revisión, estilo, figuras y formación en  $\LaTeX$  *M. en C. Víctor Duarte Alaniz*

Acerca de las ilustraciones de las portadas principal y de capítulos.  
Arte y diseño *M. en C. Víctor Duarte Alaniz*

*Portada principal* En el entorno del paisaje del Espacio Escultórico de la UNAM se localiza el edificio de la Unidad de Posgrado con un diseño arquitectónico también circular. Los prismas triangulares que forman el Espacio Escultórico están representados con cada una de las dependencias participantes en el Posgrado en Ciencias Químicas de la UNAM.

*Estructura de la materia* (Página 27) En el estado sólido, el movimiento traslacional de los átomos es reducido y la estructura de la materia se manifiesta en distintas formas de empaquetamiento de unidades atómicas o moleculares. El empaquetamiento se da en arreglos aproximadamente periódicos de estas unidades que se encuentran ligadas mediante interacciones covalentes, metálicas, iónicas y de van der Waals, las cuales son de origen electrostático principalmente. Ejemplos de los cuatro arreglos más comunes en la naturaleza están mostrados en la ilustración.

*Química Inorgánica* (Página 61) En el año de 1801, Andrés Manuel del Río descubrió el vanadio en el estado de Hidalgo al cual inicialmente le dio el nombre de *eritronio* por su color rojo sangre. Este color rojo lo presenta el mineral de la vanadinita —con el que trabajó del Río en su momento— y se localiza en el centro de la ilustración. Al lado izquierdo está una representación de una cadena de metavanadato compuesta por unidades tetraédricas de  $\text{VO}_4$ . Del lado derecho se encuentra también una estructura de un complejo,  $\text{VO}(\text{acac})_2$ , formado por vanadio y un ligando bidentado.

*Matemáticas* (Página 99) La curva *braquistócrona* es la trayectoria del menor tiempo posible de recorrido para que una partícula vaya de un punto alto a uno más bajo que no esté en la vertical del punto inicial. Fue el primer problema en la historia resuelto con Cálculo Variacional. En la ilustración aparece la funcional del modelo matemático que, después de minimizar y resolver la ecuación diferencial resultante, permite encontrar las soluciones a dicho problema, que coinciden con la forma de una cicloide invertida.

*Termodinámica y Cinética Química* (Página 7) Diagrama tridimensional  $pVT$  (presión, volumen, temperatura) con dos proyecciones  $pT$  y  $pV$  hacia los lados. Arriba del diagrama  $pVT$  está una superficie de variación de la Energía Libre de Gibbs con el Volumen a lo largo de la interfase Líquido–Gas.

*Química Orgánica* (Página 39) La ilustración muestra los lóbulos de isosuperficies de la Función de Localización Electrónica (ELF por sus siglas en inglés), correspondientes a algunas etapas principales del mecanismo de reacción tipo  $\text{S}_{\text{N}}2$  entre  $\text{HO}^-$  y  $\text{CH}_3\text{F}$ , que presenta inversión de la configuración. A diferencia de las formas orbitales, que son solamente la parte angular matemática de funciones de onda atómicas y posibles formas de orbitales híbridos resultado de un modelo cualitativo de la Mecánica Cuántica, ELF es un campo escalar cuantitativo en un espacio físico tridimensional que mapea la probabilidad de pares electrónicos en sistemas multielectrónicos.

*Química Analítica* (Página 81) La perezona es una sustancia que tiene un papel importante en el desarrollo de la Química en México y que es estudiada en el Instituto de Química de la UNAM. La ilustración muestra la molécula de esta sustancia y la planta *Perezia cuernavacana* que la contiene. Como puente entre los mundos micro y macroscópico, está la Química Analítica representada con una columna de HPLC (siglas en inglés de cromatografía líquida de alto rendimiento) y otros elementos que se utilizan en los análisis con esta técnica.

ISBN: En trámite

Derechos reservados © 2015 Instituto de Química, UNAM. Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, C.P. 04510, México, D. F., Tel. +(52) 55-5616-2576, <http://www.iqumica.unam.mx/>

Prohibida la reproducción parcial o total del contenido, por cualquier medio impreso o electrónico sin la previa autorización.

# Presentación

Como indica el Plan de Estudios 2013:

“El Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas está orientado al cumplimiento del logro de la visión Institucional de la Universidad Nacional Autónoma de México. Los sectores productivo, social y gubernamental de nuestro país exigen la formación y actualización de recursos humanos cada día más capacitados en todos los niveles para cumplir con las expectativas que tiene la sociedad en las instituciones educativas de nivel superior. En este contexto, la UNAM, como principal institución educativa del país, ha tenido como preocupación y compromiso central con la sociedad la preparación de profesores, investigadores y profesionales del más alto nivel.”

Para dar cumplimiento a este compromiso y desde la perspectiva universitaria, se hace indispensable el mejoramiento constante de los estudios de posgrado, para consolidarlos a nivel nacional y fortalecer su reconocimiento internacional.

En este sentido, la Maestría y el Doctorado en Ciencias Químicas han sido calificados por el PNPC-CONACYT como de “Calidad Internacional” y “Consolidado”, respectivamente, y contribuyen así a la formación de académicos y químicos altamente especializados que coadyuvan en la estrategia institucional de elevar la calidad de la educación superior, así como en impulsar la investigación y desarrollar tecnología, cumpliendo con la sociedad y el país.

Es por ello que se ha preparado esta Guía de Estudio como un material de apoyo de alta calidad para que el aspirante pueda auto-evaluarse y determine su nivel de conocimientos básicos en seis áreas generales que consideramos son fundamentales para su desempeño exitoso en nuestro Programa: Termodinámica y Cinética Química, Estructura de la Materia, Química Analítica, Química Inorgánica, Química Orgánica y Matemáticas.

La Guía de Estudio está dividida en seis capítulos que contienen las unidades de conocimientos que serán evaluadas. Cada unidad presenta una serie de preguntas y explicaciones que permiten al estudiante definir si domina el tema. Cada explicación contiene los detalles suficientes para abordar el problema en cuestión y llegar a la respuesta correcta. El último capítulo contiene una guía de autoevaluación donde el estudiante puede calificar su nivel tanto en habilidades para resolver problemas como en su comprensión de conceptos. Finalmente se incluye la bibliografía necesaria para profundizar en los temas que contiene esta guía. Estamos seguros que esta Guía de Estudio será una herramienta indispensable para la preparación de los exámenes de ingreso al Posgrado en Ciencias Químicas.

*Dra. Adela Rodríguez Romero*



# Índice general

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
|          | <b>Presentación</b> .....   | <b>3</b>  |
| <b>1</b> | <b>Termodinámica y Cinética Química</b> .....                         | <b>7</b>  |
| 1.1      | Ecuaciones de estado y coeficientes de respuesta                      | 7         |
| 1.2      | Primera Ley de la Termodinámica, funciones de estado y de trayectoria | 10        |
| 1.3      | Segunda ley de la termodinámica y equilibrio químico                  | 14        |
| 1.4      | Equilibrio físico y propiedades coligativas                           | 18        |
| 1.5      | Cinética química  | 22        |
| <b>2</b> | <b>Estructura de la materia</b> .....                                 | <b>27</b> |
| 2.1      | Estructura atómica y ley periódica                                    | 27        |
| 2.2      | Modelo de Lewis y regla del octeto                                    | 31        |
| 2.3      | Hibridación y Modelo Orbital  | 33        |
| 2.4      | Fuerzas intermoleculares  | 37        |
| <b>3</b> | <b>Química Orgánica</b> .....   | <b>39</b> |
| 3.1      | Identificación de grupos funcionales                                  | 39        |
| 3.2      | Nomenclatura de alcanos   | 40        |
| 3.3      | Estereoquímica  | 43        |
| 3.4      | Intermediarios reactivos  | 46        |
| 3.5      | Sustitución nucleofílica  | 47        |
| 3.6      | Alquenos y alquinos   | 49        |
| 3.7      | Compuestos aromáticos   | 53        |
| 3.8      | Compuestos carbonílicos   | 55        |
| 3.9      | Ácidos carboxílicos y derivados de ácidos carboxílicos                | 58        |
| <b>4</b> | <b>Química Inorgánica</b> .....                                       | <b>61</b> |
| 4.1      | Cristal iónico  | 61        |
| 4.2      | Química covalente   | 70        |
| 4.3      | Geometría molecular   | 72        |
| 4.4      | Química de Coordinación   | 74        |
| 4.5      | Química Organometálica  | 75        |
| 4.6      | Química del estado sólido   | 77        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| <b>5</b> | <b>Química Analítica</b> .....                                      | <b>81</b>  |
| 5.1      | Preparación de disoluciones   | 81         |
| 5.2      | Equilibrios ácido-base  | 83         |
| 5.3      | Equilibrios de oxidación-reducción                                  | 88         |
| 5.4      | Equilibrios de formación de complejos                               | 92         |
| 5.5      | Equilibrios de solubilidad  | 94         |
| 5.6      | Análisis instrumental   | 96         |
| <b>6</b> | <b>Matemáticas</b> .....  | <b>99</b>  |
| 6.1      | Teoría de conjuntos   | 99         |
| 6.2      | Álgebra lineal  | 102        |
| 6.3      | Cálculo diferencial e integral de funciones reales de variable real | 117        |
| 6.4      | Números complejos   | 130        |
| 6.5      | Ecuaciones diferenciales exactas                                    | 133        |
| 6.6      | Ecuaciones diferenciales  | 138        |
|          | <b>Autoevaluación</b> .....   | <b>149</b> |
|          | <b>Bibliografía recomendada</b> .....                               | <b>157</b> |



# 1. Termodinámica y Cinética Química

## 1.1 Ecuaciones de estado y coeficientes de respuesta

**Problema 1:** ¿Cuál de las siguientes propiedades es una propiedad extensiva?

- a) Temperatura.
- b) Presión.
- c) Volumen.
- d) Densidad.

**Respuesta:** inciso c).

**Explicación** Las propiedades extensivas dependen de la cantidad de sustancia por lo que sus magnitudes están en función del tamaño de sistema. En cambio, las propiedades intensivas son aquellas que no dependen de la cantidad de sustancia y sus valores no se modifican al subdividir el sistema. La presión, la temperatura y la densidad no cambian si divide un sistema por lo que son propiedades intensivas. El volumen es la única de las cuatro que depende del tamaño del sistema.

**Problema 2:** A 1 atm y 298 K, 0.75 g de un gas ocupan 0.4 L de volumen. Calcule la masa molar del gas. Asuma comportamiento ideal.

- a) 7.3 g/mol
- b) 45.8 g/mol
- c) 81.5 g/mol
- d) 65.3 g/mol

**Respuesta:** inciso b).

**Explicación** La ecuación de los gases ideales es  $pV = nRT$  donde  $p$  es la presión,  $V$  el volumen,  $n$  el número de moles,  $R$  la constante de los gases y  $T$  la temperatura. Si se divide ambos lados de la ecuación entre la masa ( $m$ ) y sabiendo que la masa molecular ( $M$ ) es  $M = m/n$  la ecuación se puede reorganizar como:

$$\frac{pV}{m} = \frac{n}{m}RT \quad \Rightarrow \quad M = \frac{mRT}{pV}$$

$$M = \frac{(0.75 \text{ g})(0.08206 \text{ atm L mol}^{-1}\text{K}^{-1})(298 \text{ K})}{(1 \text{ atm})(0.4 \text{ L})}$$

$$M = 45.8 \text{ g/mol}$$

**Problema 3:** Cuando hace reaccionar 2.00 g de una muestra impura de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  con exceso de  $\text{HCl}$  a 295 K y 1 atm, obtiene 0.26 L de  $\text{CO}_2$ . ¿Cuál es el porcentaje en masa de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  que tiene la muestra?

- a) 74.1 %
- b) 78.3 %
- c) 30.2 %
- d) 98.5 %

**Respuesta:** inciso a).

**Problema 4:** A 1 atm y 273 K la densidad de una mezcla  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  es 1.286 g/L. ¿Cuál es la presión parcial de cada gas?

- a) 0.2 atm  $\text{N}_2$  y 0.8 atm  $\text{O}_2$ .
- b) 0.4 atm  $\text{N}_2$  y 0.6 atm  $\text{O}_2$ .
- c) 0.8 atm  $\text{N}_2$  y 0.2 atm  $\text{O}_2$ .
- d) 0.6 atm  $\text{N}_2$  y 0.4 atm  $\text{O}_2$ .

**Respuesta:** inciso c).

**Explicación** Dado que para un gas ideal no hay fuerzas intermoleculares, para una mezcla de gases ideales se cumple lo que obtuvo en el problema 1 para un gas ideal:

$$M_T = \frac{mRT}{pV} = \frac{RT\rho}{p}$$

En este caso la masa molecular corresponderá a la de la mezcla y será  $M_T = x_{\text{N}_2}M_{\text{N}_2} + x_{\text{O}_2}M_{\text{O}_2}$ , donde  $x_i$  es la fracción molar de cada uno de los gases y  $M_i$  su correspondiente masa molecular. Además  $\rho$  corresponde a la densidad de la mezcla. Recordando que  $x_{\text{N}_2} + x_{\text{O}_2} = 1$  usted tiene un sistema de dos ecuaciones que puede resolver:

$$x_{\text{N}_2} = 1 - x_{\text{O}_2} \quad \Rightarrow \quad M_T = (1 - x_{\text{O}_2})M_{\text{N}_2} + x_{\text{O}_2}M_{\text{O}_2} \quad \Rightarrow \quad x_{\text{O}_2} = \frac{M_T - M_{\text{N}_2}}{M_{\text{O}_2} - M_{\text{N}_2}}$$

$$M_T = \frac{(0.08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(273 \text{ K})(1.286 \text{ g/L})}{(1 \text{ atm})} = 28.89 \text{ g/mol}$$

$$x_{\text{O}_2} = \frac{28.89 - 28.0}{32.0 - 28.0} = 0.2$$

$$x_{\text{N}_2} = 1 - 0.2 = 0.8$$

Se sabe que la presión total es la suma de las presiones parciales ( $p_i$ ) y que por lo tanto  $p_i = x_i p$ . Entonces:

$$p_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} p = 0.2(1 \text{ atm}) = 0.2 \text{ atm}$$

$$p_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} p = 0.8(1 \text{ atm}) = 0.8 \text{ atm}$$

**Problema 5:** ¿Qué porcentaje en masa de argón y oxígeno contiene una mezcla de ambos cuya masa es de 5.0 g y ocupa un volumen de 3.5 L a 300 K y 1 atm? Suponga comportamiento ideal.

- a) O<sub>2</sub> 45.3% y Ar 54.7%.
- b) O<sub>2</sub> 70.9% y Ar 29.1%.
- c) O<sub>2</sub> 29.1% y Ar 70.9%.
- d) O<sub>2</sub> 54.7% y Ar 45.3%.

**Respuesta:** inciso d).

**Problema 6:** Una mezcla de argón y nitrógeno a 30 °C y 585 mmHg se encuentra en contacto con agua. Si la presión de argón es de 231 mmHg, ¿cuál es la la presión parcial de nitrógeno? También se sabe que la presión de vapor del agua a 30 °C es de 31.8 mmHg.

- a) 322.2 mmHg
- b) 354.0 mmHg
- c) 385.2 mmHg
- d) 291.6 mmHg

**Respuesta:** inciso a).

**Problema 7:** ¿Qué condiciones son necesarias para que un gas se comporte más cercanamente a la idealidad?

- a) Presión alta y temperatura alta.
- b) Presión baja y temperatura baja.
- c) Presión baja y temperatura alta.
- d) Presión alta y temperatura baja.

**Respuesta:** inciso c).

**Problema 8:** ¿Cuál de los siguientes gases tiene un mayor valor de  $a$  en la ecuación de van der Waals?

- a) Ar
- b) H<sub>2</sub>
- c) CH<sub>4</sub>
- d) H<sub>2</sub>O

**Respuesta:** inciso d).

**Explicación** La ecuación de gas ideal aunque útil, desprecia todas las fuerzas atractivas y repulsivas entre moléculas. Esta ecuación fue modificada por van der Waals para tener en cuenta dichas fuerzas

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

donde  $a$  y  $b$  son distintos para cada gas. El término  $nb$  es una corrección al volumen, debido a que las moléculas tienen un cierto volumen y, por consiguiente, no todo el volumen del recipiente estará disponible para las moléculas de gas, puesto que, en este modelo, dos moléculas no pueden ocupar el mismo espacio al mismo tiempo. Al tomar en cuenta la atracción entre las moléculas es como si el gas se comprimiera a una presión mayor. Esta diferencia respecto de la presión externa está caracterizada en el término  $\frac{an^2}{V^2}$ . Si reacomoda la ecuación anterior, usted tiene que:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

por lo que la presión predicha por la ecuación de van der Waals tenderá a ser menor que la del gas ideal ya que el término que contiene a  $a$  disminuirá la presión. El valor de  $a$  será mayor para el  $H_2O$  dado que es una sustancia que a nivel molecular puede formar puentes de hidrógeno, los cuales ejercen una considerable atracción intermolecular.

**Problema 9:** A 600 K, los valores del segundo coeficiente del virial para Ar,  $CO_2$ ,  $N_2$  y Xe son 11.9,  $-12.4$ ,  $21.7$  y  $-19.6$ , respectivamente. ¿Cuál de estos gases se comporta de forma más cercana a la idealidad a esa temperatura?

- a) Ar
- b)  $CO_2$
- c)  $N_2$
- d) Xe

**Respuesta:** inciso a).

**Explicación** La ecuación del virial es otra ecuación para gases reales y tiene la siguiente forma:

$$\frac{pV}{nRT} = 1 + \frac{Bn}{V} + \frac{Cn^2}{V^2} + \dots$$

donde  $B$  es una constante relacionada con las interacciones entre pares de moléculas,  $C$  con las interacciones entre tercias y así sucesivamente. De esta manera un gas se comportará de forma ideal si estas constantes se hacen cero. Dado que el Ar tiene el menor valor absoluto de  $B$ , este gas es el que más cercano está de la idealidad.

## 1.2 Primera Ley de la Termodinámica, funciones de estado y de trayectoria

**Problema 10:** ¿Cuál de las siguientes **no** es una función de estado?

- a) Presión.
- b) Trabajo.
- c) Temperatura.
- d) Volumen.

**Respuesta:** inciso b).

**Explicación** Las funciones de estado son magnitudes físicas que describen a un sistema en equilibrio por lo que éstas no dependen de la forma en que se llegó a dicho estado. De las opciones a escoger, todas, a excepción del trabajo, son funciones que puede utilizar para definir el estado de un sistema. El trabajo es una función de trayectoria puesto que su valor va a depender del camino que haya tomado el sistema para llegar a dicho estado.

**Problema 11:** Un gas ideal es comprimido con una fuerza de 50 N a lo largo de 150 mm en un proceso que se lleva a cabo a temperatura constante. ¿Cuáles son los valores de  $\Delta U$  y  $q$ ?

- a) 15 000 J y  $-7500$  J.
- b) 0 J y 333.3 J.
- c)  $-0.66$  J y 0.33 J.
- d) 0 J y  $-7.5$  J.

**Respuesta:** inciso d).

**Explicación** A temperatura constante la energía cinética de las moléculas no cambia, y entonces la energía interna ( $U$ ) sólo dependerá de la energía potencial. Cuando cambia el volumen en un sistema, se modifica la distancia promedio entre las moléculas, y en consecuencia también cambia la energía potencial. Para un gas ideal se desprecian las interacciones intermoleculares —que dependen de las distancias entre moléculas—, lo que lleva a concluir que el cambio de volumen no modificará la energía potencial y, por lo tanto, para un gas ideal en un cambio de volumen a temperatura constante se tiene que cumplir que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

Por consiguiente, para un proceso isotérmico de un gas ideal  $\Delta U = 0$  J.

Para un sistema cerrado la Primera Ley de la Termodinámica establece que  $\Delta U = q + w$  donde  $q$  es el calor transferido al sistema durante el proceso y  $w$  es el trabajo realizado sobre el sistema ( $q > 0$  y  $w > 0$  si la energía se transfiere al sistema en forma de calor o trabajo). Dado que  $\Delta U = 0$ ,  $q = -w$  y si sabemos que  $w = Fd$ , donde  $F$  es la fuerza y  $d$  la distancia, entonces  $q = -(50 \text{ N})(0.15 \text{ m}) = -7.5 \text{ J}$ .

**Problema 12:** 4.5 mol de gas ideal diatómico se expande isotérmicamente desde 3.0 bar y 2.0 L hasta 6.0 bar y 5.0 L. ¿Cuáles son los valores de  $\Delta U$  y  $\Delta H$  para este proceso?

- a)  $\Delta U = -9.0$  J y  $\Delta H = -1.0$  J.
- b)  $\Delta U = -18.0$  J y  $\Delta H = -9.0$  J.
- c)  $\Delta U = 0.0$  J y  $\Delta H = 0.0$  J.
- d)  $\Delta U = 9.0$  J y  $\Delta H = 18.0$  J.

**Respuesta:** inciso c).

**Problema 13:** Un mol de gas se expande adiabáticamente de 3.0 bar y 3.0 L hasta 5.0 bar y 4.0 L, luego de comprime isobáricamente hasta 3.0 L para luego disminuir su presión a volumen constante hasta 3.0 bar. ¿Cuáles son los valores de  $\Delta U$  y  $\Delta H$  para este proceso cíclico?

- a)  $\Delta U = -5.0 \text{ J}$  y  $\Delta H = 6.0 \text{ J}$ .  
 b)  $\Delta U = 6.0 \text{ J}$  y  $\Delta H = -5.0 \text{ J}$ .  
 c)  $\Delta U = -20.3 \text{ J}$  y  $\Delta H = 8.14 \text{ J}$ .  
 d)  $\Delta U = 0.0 \text{ J}$  y  $\Delta H = 0.0 \text{ J}$ .

Respuesta: inciso d).

**Problema 14:** Se necesita 1223 J de energía para elevar la temperatura de 22 °C a 28 °C una cantidad de 0.55 mol de *n*-decanol. ¿Cuál es su capacidad calorífica molar a presión constante?

- a) 370.6 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.  
 b) 101.1 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.  
 c) 79.4 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.  
 d) 112.1 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

Respuesta: inciso a).

**Explicación** La capacidad calorífica está definida como la energía necesaria para aumentar en un grado la temperatura de una sustancia por. A presión constante esta cantidad es:

$$C_p \equiv \frac{dq_p}{dT}.$$

Si el rango de temperaturas es pequeño la capacidad calorífica molar a presión constante puede aproximar a:

$$\overline{C_p} = \frac{q_p}{n\Delta T} = \frac{1223 \text{ J}}{(0.55 \text{ mol})(6 \text{ K})} = 370.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

**Problema 15:** Para la compresión adiabática reversible de un mol de gas ideal monoatómico de 12.0 L a 4.0 L calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$ . La temperatura inicial del gas es 300 K. Para un gas monoatómico ideal  $C_V = \frac{3}{2}R$  y  $C_p = \frac{5}{2}R$ .

- a)  $q = 0 \text{ J}$ ,  $w = 4040.91 \text{ J}$ ,  $\Delta U = 6734.86 \text{ J}$  y  $\Delta H = 4040.91 \text{ J}$ .  
 b)  $q = 0 \text{ J}$ ,  $w = 4040.91 \text{ J}$ ,  $\Delta U = 4040.91 \text{ J}$  y  $\Delta H = 6734.86 \text{ J}$ .  
 c)  $q = 4040.91 \text{ J}$ ,  $w = 0 \text{ J}$ ,  $\Delta U = 6734.86 \text{ J}$  y  $\Delta H = 4040.91 \text{ J}$ .  
 d)  $q = 0 \text{ J}$ ,  $w = 6734.86 \text{ J}$ ,  $\Delta U = 6734.86 \text{ J}$  y  $\Delta H = 4040.91 \text{ J}$ .

Respuesta: inciso b).

**Explicación** Un proceso adiabático es aquel donde no hay intercambio de calor durante su transcurso, y por lo tanto  $q = 0$  y  $\Delta U = w$ . Dado que para un proceso reversible  $p_{\text{ext}} = p_{\text{int}}$ , entonces para un gas ideal  $w = -p_{\text{ext}} dV = -p_{\text{int}} dV = -\frac{nRT}{V} dV$ , además de que  $\Delta U = C_V dT$ .

Al igualar obtiene que  $\frac{C_V}{nT} dT = -\frac{R}{V} dV$ . Integrando ambos lados de la ecuación y reorganizando obtiene:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

donde  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ . Para un gas monoatómico ideal se sabe que  $C_p = \frac{5}{2}R$  y  $C_v = \frac{3}{2}R$ , entonces:

$$T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 300 \text{ K} \left( \frac{120 \text{ L}}{40 \text{ L}} \right)^{\frac{5}{3}-1} = 624 \text{ K}$$

Finalmente, recordando las expresiones para  $\Delta U$  y  $\Delta H$  de los gases ideales obtiene:

$$\Delta U = C_v \Delta T = \frac{3}{2} \left( 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right) (624 \text{ K} - 300 \text{ K}) = 4040.91 \text{ J/mol}$$

y

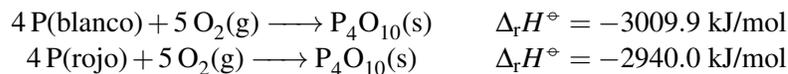
$$\Delta H = C_p \Delta T = \frac{5}{2} \left( 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right) (624 \text{ K} - 300 \text{ K}) = 6734.86 \text{ J/mol}$$

**Problema 16:** 0.1577 g de potasio se queman en una bomba calorimétrica a volumen constante con 150 g de agua. La temperatura del agua aumenta 0.9403 °C. ¿Cuánto calor se desprendió al quemar el potasio? La capacidad calorífica de la bomba es de 1500 J/K y la del agua 4.18 J/(g K).

- a) 1000 J
- b) 2000 J
- c) 590 J
- d) 1410 J

**Respuesta:** inciso b).

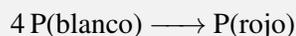
**Problema 17:** ¿Cuál es la entalpía estándar de formación del fósforo rojo? Se sabe que el fósforo blanco es el estado estándar del fósforo y que:



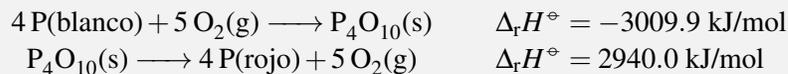
- a) 17.5 kJ/mol
- b) 69.9 kJ/mol
- c) -17.5 kJ/mol
- d) -69.9 kJ/mol

**Respuesta:** inciso c).

**Explicación** Si se sabe que el fósforo blanco es el estado estándar, entonces la reacción de formación del fósforo rojo es la que transforma el fósforo blanco en el rojo.



Si voltea la segunda reacción dada la Primera Ley de la Termodinámica el signo de  $\Delta_r H^\ominus$  se invierte:

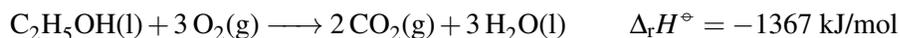


Al sumar ambas reacciones obtiene lo siguiente:



por lo que hay necesidad de dividir entre 4 para obtener el calor de formación. Después de hacer la división obtiene finalmente que  $\Delta_f H^\circ = -17.5 \text{ kJ/mol}$ .

**Problema 18:** ¿Cuál es el valor de  $\Delta_r H^\circ$  si invierte y multiplica por 2 la reacción de combustión del etanol?



- a)  $-1367 \text{ kJ/mol}$
- b)  $1367 \text{ kJ/mol}$
- c)  $-2734 \text{ kJ/mol}$
- d)  $2734 \text{ kJ/mol}$

Respuesta: inciso d).

### 1.3 Segunda ley de la termodinámica y equilibrio químico

**Problema 19:** Calcule el  $\Delta_{\text{vap}} S$  de 0.3 moles de tolueno si sabe que  $\Delta_{\text{vap}} H = 33.2 \text{ kJ/mol}$  y que el tolueno ebulle a  $111^\circ\text{C}$ .

- a)  $25.9 \text{ J/K}$
- b)  $-25.9 \text{ J/K}$
- c)  $89.7 \text{ J/K}$
- d)  $-89.7 \text{ J/K}$

Respuesta: inciso a).

**Explicación** La entropía ( $S$ ) es una medida de qué tan probable es un cierto estado; entre más probable sea dicho estado, mayor será su entropía. Entonces, dado que en un gas las interacciones intermoleculares son más débiles que en un líquido, las moléculas en el gas podrán acomodarse de muchas más maneras que en el caso de un líquido. Esto tiene como consecuencia que la entropía de un gas sea mayor a la del líquido por lo que  $\Delta_{\text{vap}} S$  tendrá que ser positivo. Para conocer el valor de  $\Delta_{\text{vap}} S$  hay que recordar que el cambio en la entropía ( $dS$ ) está definido como  $dS \equiv \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}$ . A temperatura constante como en el caso de una vaporización de una sustancia pura, lo anterior se reduce a  $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ . Dado que el proceso ocurre a presión y temperatura constante, se cumple que  $q = \Delta H$ . Entonces:

$$\Delta_{\text{vap}} S = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T} = \frac{n \overline{\Delta_{\text{vap}} H}}{T} = \frac{(0.3 \text{ mol})(33\,200 \text{ J/mol})}{384 \text{ K}} = 25.9 \text{ J/K}$$

**Problema 20:** ¿En cuál de las siguientes reacciones el cambio en entropía es negativo?

- a)  $\text{CaC}_2\text{(s)} + 2 \text{ H}_2\text{O(l)} \longrightarrow \text{Ca(OH)}_2\text{(aq)} + \text{C}_2\text{H}_2\text{(g)}$
- b)  $2 \text{ Na(s)} + 2 \text{ H}_2\text{O(l)} \longrightarrow \text{H}_2\text{(g)} + 2 \text{ NaOH(aq)}$
- c)  $2 \text{ H}_2\text{O(l)} \longrightarrow 2 \text{ H}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$
- d)  $4 \text{ Fe(s)} + 3 \text{ O}_2 \longrightarrow 2 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{(s)}$

Respuesta: inciso d).

**Problema 21:** A 25°C la transformación de fósforo rojo a fósforo blanco no es espontánea. ¿A qué temperatura se vuelve ésta espontánea si se sabe que el  $\Delta_r H^\ominus = 17.5 \text{ kJ/mol}$  y el  $\Delta_r S^\ominus = 18.2 \text{ J/mol K}$ ?

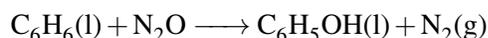
- a) 318.5 K
- b) 961.5 K
- c) 1.0 K
- d) 624.2 K

**Respuesta:** inciso b).

**Explicación** Un proceso espontáneo es aquel que sucede sin que se le proporcione ninguna energía de los alrededores. Para sistemas aislados la función de estado que determina si un proceso es espontáneo o no es la entropía ( $S$ ). A  $p$  y  $T$  constantes la función de estado que determina la espontaneidad de un proceso es la energía libre de Gibbs ( $G$ ); si el  $\Delta G$  de determinado proceso es negativo el proceso será espontáneo, de lo contrario será no espontáneo. En estas condiciones  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  por lo que  $\Delta G$  es un balance entre un término energético y otro entrópico. En el caso de que tanto  $\Delta H$  y  $\Delta S$  sean positivos el valor de  $\Delta G$  disminuirá conforme aumente la temperatura. Si se sabe que un proceso con  $\Delta H$  y  $\Delta S$  positivos es no espontáneo a cierta temperatura será necesario aumentar la temperatura para que el proceso se vuelva espontáneo. La temperatura a la cual el proceso se hace espontáneo es justo después de que el  $\Delta G = 0$ . Entonces a la temperatura a la que se vuelve espontáneo el proceso se cumple que  $\Delta H - T\Delta S = 0$ . Si considera que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son constantes con la temperatura, puede obtener la temperatura a la cual el proceso se hace espontáneo si conoce los  $\Delta H^\ominus$  y  $\Delta S^\ominus$  a cualquier temperatura.

$$T = \frac{\Delta_r H^\ominus}{\Delta_r S^\ominus} = \frac{17500 \text{ J/mol}}{18.2 \text{ J/(mol K)}} = 961.5 \text{ K}$$

**Problema 22:** Calcule el  $\Delta_r G^\ominus$  para la siguiente reacción que es útil en la producción de fenol.



Los  $\Delta_r G^\ominus$  para el óxido de nitrógeno(II), el benceno y el fenol son 51.2 kJ/mol, 124.5 kJ/mol y -47.5 kJ/mol, respectivamente.

- a) 128.2 kJ/mol
- b) -223.2 kJ/mol
- c) 223.2 kJ/mol
- d) -128.2 kJ/mol

**Respuesta:** inciso b).

**Problema 23:** Para la reacción:



calcule la presión parcial del  $\text{N}_2\text{O}_4$  en el equilibrio cuando 0.5 mol de  $\text{N}_2\text{O}_4$  a 298 K se colocan en un recipiente con un volumen de 0.5 L. Se sabe que a esta temperatura la constante de equilibrio en función de presiones ( $K_p$ ) es 0.15.

- a) 23.5 atm
- b) 24.45 atm
- c) 18.1 atm
- d) 32.1 atm

**Respuesta:** inciso a).

**Explicación** Para gases ideales la  $K_p$  está definida como

$$K_p \equiv \prod_i (p_{i,\text{eq}})^{v_i}$$

donde  $v_i$  son los números estequiométricos de cada especie, por lo que para la reacción descrita en el problema

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

En el equilibrio habrá  $n - x$  moles de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y  $2x$  moles de  $\text{NO}_2$ , donde  $n$  es el número de moles iniciales de  $\text{N}_2\text{O}_4$ , por lo tanto:

$$K_p = \frac{\left(\frac{n_{\text{NO}_2}RT}{V}\right)^2}{\frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}RT}{V}} = \frac{RT}{V} \frac{(2x)^2}{n-x}$$

$$4x^2 + \frac{K_p V}{RT} x - \frac{K_p V n}{RT} = 0.$$

Resolviendo la ecuación cuadrática,  $x = 0.0192$ , por lo que  $n_{\text{N}_2\text{O}_2} = 0.5 - 0.0192 = 0.4808$  mol, y entonces

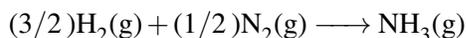
$$p_{\text{N}_2\text{O}_2} = n_{\text{N}_2\text{O}_2} \frac{RT}{V} = (0.4808 \text{ mol}) \frac{\left(0.08206 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}}\right) (298 \text{ K})}{0.5 \text{ L}} = 23.5 \text{ atm}$$

**Problema 24:** A  $17.9^\circ\text{C}$  la presión de vapor del éter es de 400 mmHg. ¿Cuáles son los valores de las constantes de equilibrio en función de presiones ( $K_p$ ) y en función de concentraciones ( $K_c$ ) para éter(l)  $\longrightarrow$  éter(g)?

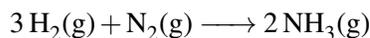
- $K_p = 0.0218$  y  $K_c = 0.526$ .
- $K_p = 12.74$  y  $K_c = 0.526$ .
- $K_p = 0.526$  y  $K_c = 12.74$ .
- $K_p = 0.526$  y  $K_c = 0.0218$ .

**Respuesta:** inciso d).

**Problema 25:** A 298 K,  $\Delta_f G^\ominus = -16.4$  kJ/mol para la reacción:



A partir de esta información, calcule  $K_p^\ominus$  para el proceso anterior y para la reacción:



- Para la primera 749.5 y para la segunda 1499.
- Para la primera 0.001 33 y para la segunda 0.002 66.
- Para la primera 749.5 y para la segunda  $5.6 \times 10^5$ .
- Para la primera 0.001 33 y para la segunda  $1.78 \times 10^{-6}$ .

**Respuesta:** inciso c).

**Explicación** Para una reacción entre gases ideales se sabe que  $\Delta G^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus$  por lo que  $K_p^\ominus = e^{-\Delta G^\ominus / RT}$ . Sustituyendo,  $K_p^\ominus = e^{(16400 \text{ J/mol}) / [(8.314 \text{ J/(mol K)})(298 \text{ K})]} = 749.48$ . Para la segunda reacción, el  $\Delta_f G^\ominus$  es el doble que para la primera reacción, ya que el  $G$  es una propiedad extensiva.

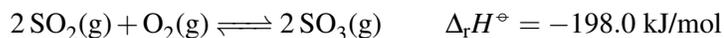
$$K_p^\ominus = e^{(32800 \text{ J/mol}) / [(8.314 \text{ J/(mol K)})(298 \text{ K})]} = 5.6 \times 10^5$$

**Problema 26:** ¿Cuál es la relación de presiones para el *trans*- y el *cis*-2-buteno a 298 K si sabe que sus  $\Delta_f G^\ominus$  son 62.9 y 65.9 kJ/mol, respectivamente?

- a) 3.0
- b) 0.152
- c) 0.298
- d) -3.0

**Respuesta:** inciso c).

**Problema 27:** ¿En qué casos la siguiente reacción se desplazará hacia la producción de reactivos?



- a) Cuando aumenta la presión.
- b) Si disminuye la temperatura.
- c) Al agregar un gas inerte a volumen constante.
- d) Al añadir un gas inerte a presión constante.

**Respuesta:** inciso d).

**Explicación** Según el principio de Le Châtelier, al aumentar la presión en un sistema gaseoso en condiciones de equilibrio químico, la composición del mismo se modificará de forma que disminuya la cantidad de sustancia de gas, que en este caso corresponde a un desplazamiento hacia la formación de productos, ya que:

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}} = \frac{(x_{\text{SO}_3} p)^2}{(x_{\text{SO}_2} p)^2 (x_{\text{O}_2} p)} = \frac{x_{\text{SO}_3}^2}{x_{\text{SO}_2}^2 x_{\text{O}_2}} \frac{1}{p},$$

por lo cual, para que se cumpla con la condición establecida por  $K_p$ ,  $x_{\text{SO}_3}^2$  debe crecer en igual proporción que  $p$  para contrarrestar la perturbación causada por el incremento de la presión. Al disminuir la temperatura (la reacción es exotérmica y por ende libera calor), la composición del sistema debe cambiar formándose una mayor cantidad de producto. Por el contrario, un aumento de la temperatura tiene como consecuencia la formación de una mayor cantidad de sustancia de reactivos. Al agregar un gas inerte a  $V$  constante, no se modifica la composición

de la mezcla de gases al equilibrio, lo cual puede demostrarse de la siguiente forma:

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}} = \frac{\left(n_{\text{SO}_3} \frac{RT}{V}\right)^2}{\left(n_{\text{SO}_2} \frac{RT}{V}\right)^2 \left(n_{\text{O}_2} \frac{RT}{V}\right)} = \frac{n_{\text{SO}_3}^2}{n_{\text{SO}_2}^2 n_{\text{O}_2}} \frac{V}{RT}.$$

La adición de un gas inerte a  $p$  constante, sin embargo, provoca un aumento en  $V$ , lo cual da lugar a la formación de una cantidad de sustancia mayor de reactivos.

## 1.4 Equilibrio físico y propiedades coligativas

**Problema 28:** ¿A qué temperatura se fundiría el agua si se ejerciera una presión de 500 atm? Los volúmenes molares de agua son 0.0180 L/mol para la fase líquida y 0.0196 L/mol para la sólida. El  $\Delta_{\text{fus}}H = 6.01$  kJ/mol.

- $-3.7$  °C
- $0.0$  °C
- $3.7$  °C
- $-6.2$  °C

**Respuesta:** inciso a).

**Explicación** La ecuación de Clausius–Clapeyron da la pendiente  $dp/dT$  de las líneas de equilibrio entre dos fases en un diagrama  $p$ – $T$  para un sistema de un solo componente:

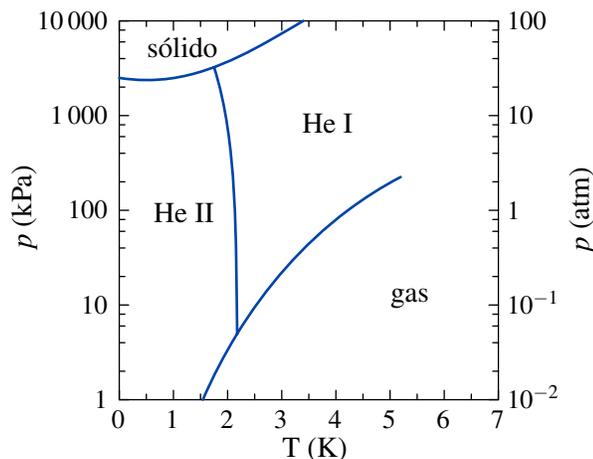
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\overline{\Delta H}}{T \overline{\Delta V}}$$

Para este caso en particular la pendiente es negativa ya que el volumen molar del sólido es ligeramente más grande que el del líquido. En el caso de una transición de fase sólido–líquido la ecuación anterior se puede aproximar a

$$\begin{aligned} \frac{\Delta p}{\Delta T} &= \frac{\overline{\Delta_{\text{fus}}H}}{T_{\text{fus}} \overline{\Delta_{\text{fus}}V}} \\ \Delta T &= \frac{\Delta p T_{\text{fus}} \overline{\Delta_{\text{fus}}V}}{\overline{\Delta_{\text{fus}}H}} \\ &= \frac{(500 \text{ atm} - 1 \text{ atm})(273.15 \text{ K})(0.0180 \text{ L/mol} - 0.0196 \text{ L/mol})}{(6010 \text{ J/mol})(9.87 \times 10^{-3} \text{ L atm/J})} = -3.7 \text{ K} \end{aligned}$$

En grados Celsius  $\Delta T$  también tiene el mismo valor y entonces el agua fundiría a  $-3.7$  °C.

**Problema 29:** ¿Cuántos puntos triples y cuántos puntos críticos tiene el siguiente diagrama de fases?



- 4 y 5, respectivamente.
- 5 y 4, respectivamente.
- 2 y 1, respectivamente.
- 1 y 2, respectivamente.

**Respuesta:** inciso c).

**Problema 30:** ¿Cuál de los siguientes enunciados es falso?

- Un electrolito con masa molecular similar a la de un no electrolito disminuye más el punto de fusión del agua.
- En una mezcla binaria si un componente obedece la Ley de Henry el otro también debe obedecerla.
- El agua es de los pocos líquidos que al aumentar la presión disminuye el punto de evaporación.
- En una mezcla binaria si un componente obedece la Ley de Raoult en todo el intervalo de concentraciones el otro también debe obedecerla.

**Respuesta:** inciso b).

**Explicación** El primer enunciado es verdadero ya que el descenso del punto de fusión al agregar un no electrolito a un líquido puro es  $\Delta T_f = -k_f m_{\text{tot}}$  donde  $k_f$  es la constante del descenso del punto de ebullición y ésta depende del disolvente y  $m_{\text{tot}}$  es la molalidad de las especies disueltas. Por otro lado, para un electrolito la disolución no se comporta de forma ideal, la ecuación anterior cambia a  $\Delta T_f = -ik_f m_{\text{tot}}$  donde  $i$  depende de qué tanto se disocie el electrolito.

El segundo enunciado es falso ya que la Ley de Henry se cumple en general para componentes que están en baja concentración. En estas condiciones, en el diagrama  $p$ - $X$  la función tiene un comportamiento lineal, y entonces en una mezcla binaria el segundo componente que no está en baja concentración es muy probable que no cumpla con la Ley de Henry.

Debido al efecto de los enlaces de hidrógeno en el líquido, el agua a diferencia de otras sustancias tiene un volumen molar del sólido más grande que del líquido. Entonces, como se vio en el problema 28, la pendiente  $dp/dT$  es negativa. Por lo que el tercer enunciado es cierto.

La ley de Raoult describe el comportamiento ideal en una mezcla binaria. Como consecuencia, si uno de los componentes se comporta de forma ideal en todo el intervalo de concentraciones, el otro necesariamente también se tendrá que comportar de la misma manera.

**Problema 31:** A 50 m de profundidad en el agua una persona soporta una presión de aproximadamente de 5 atm. La concentración de  $N_2$  en el aire es alrededor del 80% por lo que la presión parcial de  $N_2$  a esa profundidad es de aproximadamente 4 atm. Calcule la concentración de  $N_2$  en agua si se sabe que la constante de la Ley de Henry a 25 °C para el  $N_2$  en agua es de  $1.54 \text{ m}^3 \text{ atm mol}^{-1}$ .

- a)  $2.6 \times 10^{-3} \text{ M}$
- b)  $6.2 \times 10^{-3} \text{ M}$
- c)  $3.8 \times 10^{-4} \text{ M}$
- d) 6.2 M

**Respuesta:** inciso a).

**Explicación** La Ley de Henry establece que la presión de vapor de un soluto dado en una disolución diluida es proporcional a la concentración, es decir,  $p_i = k_H C_i$ , donde la constante de la Ley de Henry,  $k_H$ , puede ser expresada en distintas unidades de concentración. En nuestro caso:

$$C_{N_2} = \frac{p_{N_2}}{k_H} = \frac{4 \text{ atm}}{1.54 \frac{\text{m}^3 \text{ atm}}{\text{mol}}} \times \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} = 2.6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

**Problema 32:** Suponga que está en una playa muy calurosa. ¿Cuánto etilenglicol agregaría a 5.0 L de agua si se quiere que la mezcla no hierva hasta 102 °C?. La densidad del etilenglicol es de  $1.11 \text{ g cm}^{-3}$ . Para el agua  $\Delta_{\text{vap}}H = 40.79 \text{ kJ/mol}$ .

- a) 3.56 L
- b) 1.10 L
- c) 0.56 L
- d) 15.24 L

**Respuesta:** inciso b).

**Explicación** El aumento en el punto de ebullición viene dado por la ecuación  $\Delta T_{\text{vap}} = k_{\text{vap}} m_i$ , donde  $m_i$  es la molalidad del soluto o los solutos disueltos en un determinado disolvente y donde la constante  $k_{\text{vap}}$  depende de las propiedades del disolvente.

$$k_{\text{vap}} \equiv \frac{M_{\text{dis}} R (T_{\text{vap}}^*)^2}{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{dis}}}$$

donde  $T_{\text{vap}}^*$  es la temperatura de ebullición del disolvente puro. Sustituyendo la segunda ecuación en la primera tenemos:

$$\Delta T = \frac{M_{\text{dis}} R (T_{\text{vap}}^*)^2}{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{dis}}} m_i = \frac{M_{\text{dis}} R (T_{\text{vap}}^*)^2}{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{dis}}} \frac{n_{\text{glicol}}}{n_{\text{dis}} M_{\text{dis}}} = \frac{R (T_{\text{vap}}^*)^2}{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{dis}}} \frac{n_{\text{glicol}}}{n_{\text{dis}}}$$

$$n_{\text{glicol}} = \frac{\Delta T \Delta_{\text{vap}} H_{\text{dis}} n_{\text{dis}}}{R (T_{\text{vap}}^*)^2} = \frac{(2 \text{ K}) \left( 40790 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right) (277.7 \text{ mol})}{\left( 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right) (373 \text{ K})^2} = 19.59 \text{ mol}$$

$$V_{\text{glicol}} = 19.59 \text{ mol} \left( \frac{62.07 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) \left( \frac{1 \text{ cm}^3}{1.11 \text{ g}} \right) = 1095 \text{ cm}^3 = 1.095 \text{ L}$$

**Problema 33:** El árbol más grande del mundo mide 115.5 metros. ¿Qué presión osmótica se necesaria para llevar agua desde las raíces hasta la copa?

- 0.011 bar
- 113.2 bar
- 1.13 bar
- 11.32 bar

**Respuesta:** inciso d).

**Problema 34:** A 70 °C una mezcla de líquidos ideal formada por 3.5 mol de A y 1.5 mol B tiene una presión de vapor total de 390 Torr. Al agregar 1 mol de B la presión de vapor disminuye a 350 Torr. ¿Cuáles son las presiones de vapor de A y B puros a esta temperatura?

- $p_A^* = 404 \text{ Torr}$  y  $p_B^* = 239 \text{ Torr}$ .
- $p_A^* = 150 \text{ Torr}$  y  $p_B^* = 493 \text{ Torr}$ .
- $p_A^* = 239 \text{ Torr}$  y  $p_B^* = 404 \text{ Torr}$ .
- $p_A^* = 493 \text{ Torr}$  y  $p_B^* = 150 \text{ Torr}$ .

**Respuesta:** inciso d).

**Explicación** La Ley de Raoult es la que describe mezclas de líquidos ideales y establece que la presión de vapor ( $p_i$ ) de un líquido  $i$  en una mezcla es  $p_i = x_i p_i^*$ , donde  $p_i^*$  es la presión de vapor del líquido  $i$  puro. Sabiendo que la presión de vapor de la mezcla es  $p_T = \sum p_i$ , entonces para nuestro problema en particular, tendremos que  $p_T = x_A p_A^* + x_B p_B^*$ . De esta ecuación se conocen dos puntos por lo que tiene dos ecuaciones con dos incógnitas.

$$390 \text{ Torr} = \left( \frac{3.5 \text{ mol}}{3.5 \text{ mol} + 1.5 \text{ mol}} \right) p_A^* + \left( \frac{1.5 \text{ mol}}{3.5 \text{ mol} + 1.5 \text{ mol}} \right) p_B^*$$

$$350 \text{ Torr} = \left( \frac{3.5 \text{ mol}}{3.5 \text{ mol} + 2.5 \text{ mol}} \right) p_A^* + \left( \frac{2.5 \text{ mol}}{3.5 \text{ mol} + 2.5 \text{ mol}} \right) p_B^*$$

Multiplicando la primera por  $-5.0$  y la segunda por  $6.0$  y sumando ambas obtiene:

$$6.0(350 \text{ Torr}) - 5.0(390 \text{ Torr}) = (2.5 - 1.5)p_B^*$$

$$p_B^* = 150.0 \text{ Torr}$$

Sustituyendo el valor de  $p_B^*$  calculado en la primera:

$$p_A^* = \frac{5 \text{ mol}}{3.5 \text{ mol}} \left( 390 \text{ Torr} - \frac{1.5 \text{ mol}}{5 \text{ mol}} (150.0 \text{ Torr}) \right) = 492.9 \text{ Torr}$$

**Problema 35:** Al disolver 0.57 g de un compuesto **A** en 40 g de benceno, el punto de fusión de la disolución disminuye 1.3 °C con respecto al disolvente puro. ¿Cuál es la masa molecular de **A**?

- a) 56.1 g/mol
- b) 70.3 g/mol
- c) 94.8 g/mol
- d) 23.9 g/mol

**Respuesta:** inciso a).

**Problema 36:** Calcule la constante del aumento del punto de ebullición,  $k_{\text{vap}}$ , del tolueno. La  $T_{\text{vap}} = 384 \text{ K}$  y su  $\Delta_{\text{vap}}H = 38.0 \text{ kJ/mol}$ .

- a) 60.32 K kg/mol
- b) 12.31 K kg/mol
- c) 2.97 K kg/mol
- d) 0.45 K kg/mol

**Respuesta:** inciso c).

## 1.5 Cinética química

**Problema 37:** ¿Qué unidades tiene la constante de rapidez de reacción para una reacción de segundo orden?

- a)  $\text{s}^{-1}$
- b)  $\text{M s}^{-1}$
- c)  $\text{M}^{-2} \text{s}^{-1}$
- d)  $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$

**Respuesta:** inciso d).

**Explicación** Para muchas reacciones la rapidez de reacción está dada por una ecuación de la forma  $r = k[\text{A}]^\alpha[\text{B}]^\beta \dots$ , donde el orden de reacción es  $\alpha + \beta + \dots$ . Las unidades de la constante de rapidez ( $k$ ) están determinadas por el orden de reacción ya que las unidades de  $r$  tienen que ser unidades de concentración entre unidades de tiempo. Dado que en una reacción de segundo orden las unidades de concentración están al cuadrado, la  $k$  debe eliminar a una de las unidades de concentración, además de contener las unidades de tiempo elevado a la  $-1$  que tiene la rapidez de reacción. Por lo anterior, si la concentración está en unidades de  $\text{M}$  (o  $\text{mol L}^{-1}$ ) y el tiempo en segundos ( $\text{s}$ ), las unidades de  $k$  tienen que ser  $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

**Problema 38:** ¿Qué valor tiene la constante de rapidez de reacción de una reacción de primer orden que avanza 30% en 25 min?

- a)  $0.014 \text{ min}^{-1}$
- b)  $0.048 \text{ min}^{-1}$
- c)  $-0.014 \text{ min}^{-1}$
- d)  $-0.048 \text{ min}^{-1}$

**Respuesta:** inciso a).

**Explicación** Una reacción de primer orden tiene la forma  $r_A = k[A]$  donde A es un reactivo. Si se sabe que

$$r_i = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[i]}{dt}$$

donde  $\nu_i$  es el número estequiométrico de la especie  $i$  y es positivo para productos y negativo para reactivos. Entonces

$$r_A = \frac{1}{-1} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{[A]} d[A] = \int_0^t -k dt$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$k = \frac{-1}{t} \ln \frac{[A]}{[A]_0} = \frac{-1}{25 \text{ min}} \ln 0.7 = 0.014 \text{ min}^{-1}$$

**Problema 39:** La vida media del Cs-137, uno de los subproductos principales de la fisión nuclear en las plantas nucleares, tiene una vida media de 30.23 años. Calcule cuántos años (a) se necesitarán para que una cierta cantidad de Cs disminuya su actividad a niveles seguros alrededor del 0.1 %.

- a) 30 230 a
- b) 301.27 a
- c) 630.14 a
- d) 60 322 a

**Respuesta:** inciso b).

**Explicación** La vida media  $t_{1/2}$  de una reacción está definida como el tiempo necesario para que la mitad de los reactivos se transformen en productos. En el caso de una reacción de primer orden como lo es el decaimiento radiactivo:

$$t_{1/2} = \frac{-1}{k} \ln \frac{\frac{1}{2}[A]_0}{[A]_0} = \frac{1}{k} \ln 2 \quad \implies \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

$$t = -\frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -\frac{30.23 \text{ a}}{\ln 2} \ln 0.001 = 301.27 \text{ a}$$

**Problema 40:** Para la reacción de primer orden  $cis \text{ HDC}=\text{CHD} \longrightarrow trans \text{ HDC}=\text{CHD}$  la constante de rapidez de reacción es  $1.77 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  a 800 K. Si en un recipiente se tenía inicialmente sólo  $cis \text{ HDC}=\text{CHD}$  a una presión de 0.5 atm, ¿cuál será la presión del  $trans \text{ HDC}=\text{CHD}$  después de 100 min? Suponga comportamiento de gas ideal.

- a) 0.001 atm
- b) 0.25 atm
- c) 0.5 atm
- d) 0.05 atm

Respuesta: inciso d).

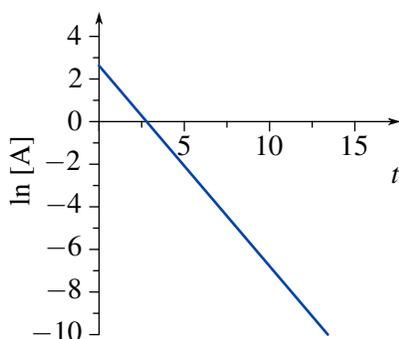
**Problema 41:** En la reacción de  $A \longrightarrow B$  cuando cambia la concentración inicial del reactivo de 2 M a 4 M, la vida media aumenta de 60 s a 120 s. ¿Cuál es el orden de la reacción?

- a) Orden 1
- b) Orden 3
- c) Orden 0
- d) Orden 2

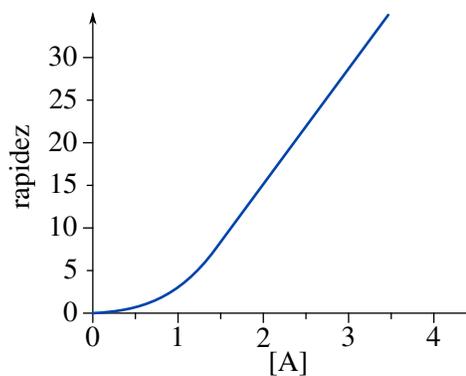
Respuesta: inciso c).

**Problema 42:** ¿Cuál de las siguientes gráficas corresponde a una reacción de orden 1 respecto del reactivo A?

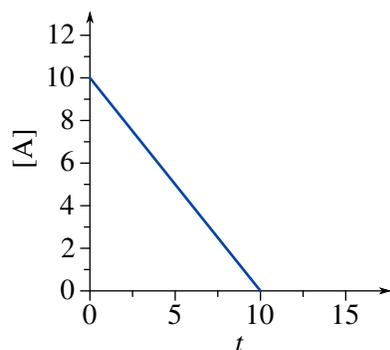
a)



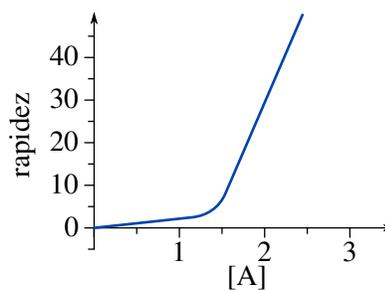
b)



c)



d)



Respuesta: inciso a).

**Problema 43:** Una cierta reacción cuadruplica su rapidez de reacción al aumentar la temperatura de 300 K a 310 K. ¿Cuál es la energía de activación de dicha reacción?

- a)  $-107.2$  kJ/mol
- b)  $28.4$  kJ/mol
- c)  $107.2$  kJ/mol
- d)  $-28.4$  kJ/mol

Respuesta: inciso c).

**Explicación** Aunque no es la más precisa, la ecuación de Arrhenius es una ecuación que describe con suficiente precisión para una gran cantidad de casos la dependencia de la constante de rapidez  $k$  con la temperatura. Esta ecuación tiene la forma  $k = Ae^{-E_a/RT}$ , donde  $A$  es el llamado factor preexponencial y está relacionado con la frecuencia de colisiones en un sistema, y  $E_a$  es la energía de activación, que es la energía mínima necesaria para que una sustancia pueda alcanzar un estado desde el cual se puedan transformar químicamente. Si una cierta reacción cuadruplica su rapidez al aumentar la temperatura, esto significa que su constante de rapidez también se está cuadruplicando.

$$\begin{aligned}
 k_1 &= Ae^{-E_a/RT_1} \\
 k_2 &= Ae^{-E_a/RT_2} = 4k_1 \\
 \frac{4k_1}{k_1} &= \frac{Ae^{-E_a/RT_2}}{Ae^{-E_a/RT_1}} \\
 \ln 4 &= \frac{-E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\
 E_a &= \frac{R \ln 4}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{\left( 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right) \ln 4}{\frac{1}{300 \text{ K}} - \frac{1}{310 \text{ K}}} = 107.189 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

**Problema 44:** A 300 K una cierta reacción tiene una energía de activación  $E_a = 1.5$  kJ/mol, mientras que una segunda reacción tiene una  $E_a = 45$  kJ/mol. ¿Cuál de las siguientes aseveraciones es cierta suponiendo que el factor preexponencial en la ecuación de Arrhenius es el mismo para ambas?

- La primer reacción es más rápida que la segunda y tiene una constante de rapidez mayor.
- La primer reacción es más rápida que la segunda y tiene una constante de rapidez menor.
- La primer reacción es más lenta que la segunda y tiene una constante de rapidez menor.
- La primer reacción es más lenta que la segunda y tiene una constante de rapidez mayor.

**Respuesta:** inciso a).

**Problema 45:** Para el siguiente mecanismo de reacción diga qué especies son reactivos, cuáles productos y cuáles intermedios.

- $\text{H}^+ + \text{I}^- \longrightarrow \text{HI}$
- $\text{HI} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HOI}$
- $\text{HOI} + \text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2 + \text{OH}^-$
- $\text{OH}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$

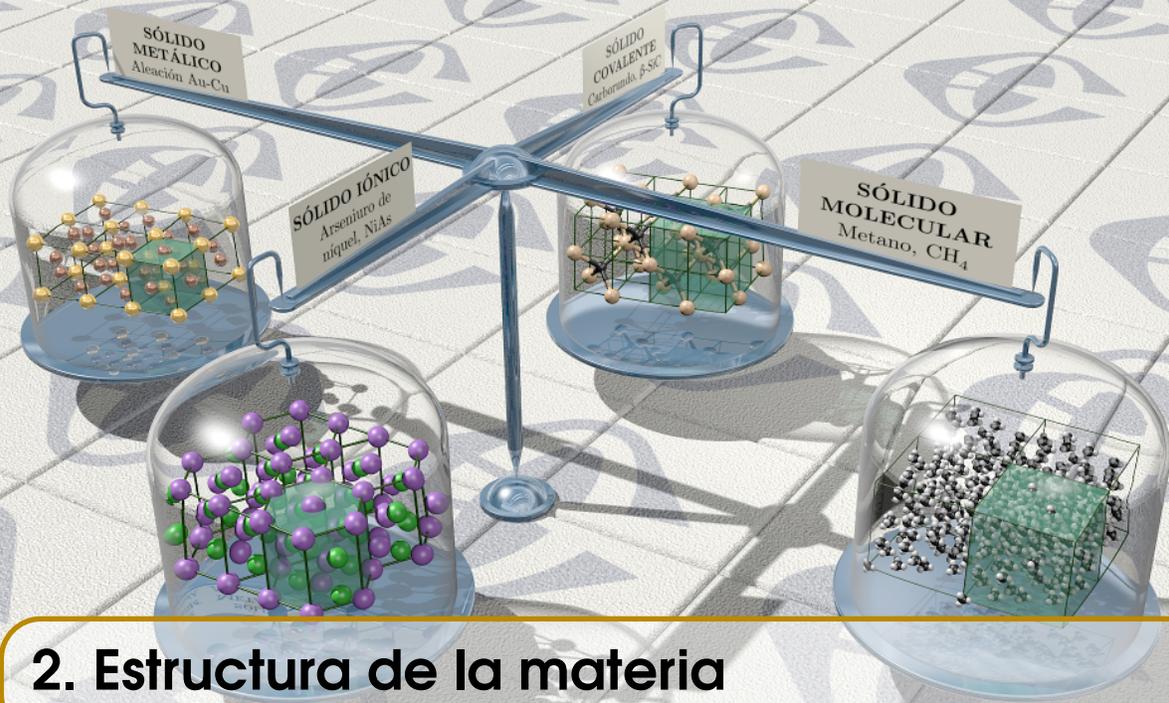
- Reactivos:  $\text{H}_2\text{O}_2$ , HI, HOI; intermediarios:  $\text{H}^+$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ; productos:  $\text{I}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Reactivos:  $\text{H}^+$ ,  $\text{I}^-$ ; intermediarios: HI, HOI,  $\text{I}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{OH}^-$ ; productos:  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Reactivos:  $\text{H}^+$ ,  $\text{I}^-$ , HI; intermediarios: HI,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , HOI,  $\text{I}^-$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{OH}^-$ ; productos:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Reactivos:  $\text{H}^+$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; intermediarios: HI, HOI,  $\text{OH}^-$ ; productos:  $\text{I}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Respuesta:** inciso d).

**Explicación** Reactivos son todas aquellas especies que en un mecanismo de reacción se consumen de forma global. Productos son todas aquellas especies que en un mecanismo de reacción se generan de forma global. Intermediarios son todas aquellas especies que se generan durante el mecanismo de reacción pero luego son consumidas en una etapa posterior del mecanismo. Si se suman cada uno de los pasos del mecanismo de reacción dado se obtiene como reacción global que



por lo que  $\text{H}^+$ ,  $\text{I}^-$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  son reactivos y  $\text{I}_2$  y  $2 \text{H}_2\text{O}$  son productos, mientras que todas las demás especies son intermedios ya que se generan en alguna parte del mecanismo para posteriormente consumirse. En este mecanismo no existen catalizadores porque este tipo de especies se consumen primero en alguna parte del mecanismo para posteriormente regenerarse en algún paso posterior.



## 2. Estructura de la materia

### 2.1 Estructura atómica y ley periódica

Las siguientes preguntas se refieren a la tabla periódica y algunos elementos han sido marcados (en algunos casos los símbolos reales han sido omitidos).

|   |    |    |   |    |   |   |   |   |   |    |    |    |    |    |     |    |    |    |
|---|----|----|---|----|---|---|---|---|---|----|----|----|----|----|-----|----|----|----|
|   | 1  | 2  | 3 | 4  | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15  | 16 | 17 | 18 |
| 1 | H  |    |   |    |   |   |   |   |   |    |    |    |    |    |     |    |    |    |
| 2 |    | Be |   |    |   |   |   |   |   |    |    |    | B  | C  | N   | O  | F  |    |
| 3 |    | Mg |   |    |   |   |   |   |   |    |    |    |    | Si | P   |    | Cl | Ar |
| 4 | K  | Ca |   | Ti |   |   |   |   |   |    |    | Zn |    |    | "G" |    | Br | Kr |
| 5 |    |    |   |    |   |   |   |   |   |    |    |    |    |    |     |    | I  | Xe |
| 6 |    |    |   |    |   |   |   |   |   |    | Au |    |    |    |     |    |    |    |
| 7 | Fr |    |   |    |   |   |   |   |   |    |    |    |    |    |     |    |    |    |

|   |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|---|----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| 6 | Ce |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 7 |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

**Problema 1:** La ley periódica moderna establece que las propiedades de los elementos son una función periódica de:

- a) Masa atómica
- b) Peso atómico
- c) Número atómico
- d) Número de isótopos

Respuesta: inciso c).

**Problema 2:** Utilizando la tabla periódica, escriba la configuración electrónica del elemento “G”.

- a)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$  o [Ar] $4p^3$   
 b)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$  o [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^3$   
 c)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$  o [Kr] $4p^3$   
 d)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$  o [Kr] $3d^{10} 4s^2 4p^3$

Respuesta: inciso b).

**Problema 3:** Utilizando la tabla periódica, escriba la configuración electrónica del flúor.

- a)  $1s^2 2s^2 2p^7$   
 b)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$   
 c)  $1s^2 2s^2 2p^5$   
 d)  $1s^2 2s^2 2p^6$

Respuesta: inciso c).

**Problema 4:** ¿Qué grupo o familia se caracteriza por tener una configuración  $s^2 p^2$ ? Señale las letras de los elementos que pertenecen al grupo y fueron marcados arriba en la tabla.

- a) Grupo 4, Ti  
 b) Grupo 12, Zn  
 c) Grupo 2, Be, Mg, Ca  
 d) Grupo 14, C

Respuesta: inciso d).

**Problema 5:** De acuerdo con la tabla identifique a los elementos que presentan la siguiente configuración de valencia:

- a)  $2s^2 2p^4$   
 b)  $4s^2$   
 c)  $4s^2 3d^{10}$   
 d)  $4f^1 6d^1 6s^2$

Respuesta: a) O, b) Ca, c) Zn, d) Ce

**Problema 6:** ¿Cuál elemento del cuarto periodo tiene la mayor energía de ionización? ¿Tiene también la mayor carga nuclear efectiva del periodo?

- a) Kr, si  
 b) Br, si  
 c) Zn, no  
 d) K, no

Respuesta: inciso a).

**Problema 7:** ¿Cuál de los dos procesos requiere de más energía?

- a)  $\text{Be(g)} \longrightarrow \text{Be}^+(\text{g})$   
 b)  $\text{B(g)} \longrightarrow \text{B}^+(\text{g})$

Respuesta: inciso a).

¿Cuál podría ser una posible explicación?

- a) La energía de ionización aumenta a lo largo de un periodo de izquierda a derecha.
- b) La carga nuclear efectiva ( $Z_{\text{efectiva}}$ ) aumenta a lo largo de un periodo de izquierda a derecha y con ella la energía de ionización ( $E_i$ ).
- c) Existen dos electrones en el mismo orbital  $2s$  que experimentan una mayor energía de repulsión, por lo que se facilita el proceso de remoción de uno de estos dos electrones en el Be.
- d) Es más fácil remover electrones del orbital  $2p$  que del  $2s$  porque el poder de penetración  $2s$  es mayor y por lo tanto es mayor la carga nuclear que experimentan los electrones en  $2s$ .

**Respuesta:** inciso d).

**Problema 8:**Cuál de los dos procesos representa la mayor energía de ionización?

- a)  $\text{N}(\text{g}) \longrightarrow \text{N}^+(\text{g})$
- b)  $\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{O}^+(\text{g})$

**Respuesta:** inciso a).

debido a que

- a) la energía de ionización aumenta a lo largo de un periodo de izquierda a derecha.
- b) la disminución de tamaño a la derecha por el aumento de  $Z_{\text{efectiva}}$  origina la necesidad de más energía para el oxígeno.
- c) la electronegatividad aumenta a lo largo de un periodo de izquierda a derecha, por lo que se dificulta el proceso de remoción de los electrones.
- d) la energía de repulsión electrón-electrón presente en el oxígeno por el apareamiento electrónico facilita el proceso.

**Respuesta:** inciso d).

**Problema 9:** La afinidad electrónica ( $E_{\text{ae}}$ ) no sigue la tendencia periódica de la energía de ionización, como pudiera esperarse. La mayor irregularidad se presenta en el bloque  $d$  a lo largo de los grupos, registrándose el valor máximo para

- a) el primer elemento de cada grupo, el más pequeño.
- b) el elemento más pesado del grupo.
- c) los elementos del tercer periodo de cada grupo.

**Respuesta:** inciso c).

Una explicación posible es que,

- a) al aumentar el tamaño atómico, los electrones experimentan menos repulsiones entre ellos, por lo que es más fácil que se adicione un nuevo electrón en los elementos más pesados.
- b) cuando se desciende en el grupo, el nuevo electrón se incorpora a un nivel de energía más alejado del núcleo haciendo el proceso menos favorable para los más pesados.
- c) a pesar de que la fuerza de atracción del núcleo disminuye hacia abajo del grupo, se experimenta una mayor repulsión electrónica hacia arriba, por lo que es el tercer periodo el de mayor  $E_{\text{ae}}$ .
- d) al ascender en un grupo, los átomos son más electronegativos facilitándose la entrada de un electrón extra en los elementos más ligeros.

**Respuesta:** inciso c).

**Problema 10:** En relación a la formación de cationes y aniones señale en cada caso al elemento que dé respuesta al cuestionamiento.

a) ¿Para cuál de los siguientes átomos resulta más fácil perder un electrón?

- i) K                      ii) Ca                      iii) Cs                      iv) Be

Respuesta: inciso iii)

b) ¿Cuál elemento del grupo de los halógenos presenta la mayor afinidad electrónica?

- i) I                      ii) Br                      iii) Cl                      iv) F

Respuesta: inciso iii)

c) ¿Cuál catión tendrá el menor radio?

- i)  $\text{Ti}^{2+}$                       ii)  $\text{K}^+$                       iii)  $\text{Ca}^{2+}$                       iv)  $\text{Mg}^{2+}$

Respuesta: inciso iv)

d) ¿Qué elemento forma el ion más grande?

- i) K                      ii) Zn                      iii) O                      iv) Br

Respuesta: inciso iv)

**Problema 11:** De acuerdo con la tabla periódica señale en cada caso el elemento que coincida con la siguiente descripción.

a) Es un metal muy resistente a la oxidación, incluso a altas temperaturas, por lo que se le considera un metal noble.

- i) K                      ii) Be                      iii) Au                      iv) Zn

Respuesta: inciso iii)

b) Tiene dos electrones de valencia, como elemento libre es un metal que tiene la más alta energía de ionización de su grupo, además de un muy alto poder polarizante.

- i) Ca                      ii) Be                      iii) Zn                      iv) Ce

Respuesta: inciso ii)

c) Es un gas diatómico en condiciones estándar de temperatura y presión, es muy oxidante y forma compuestos con todos los elementos de la tabla periódica excepto con el He y el Ne.

- i) N                      ii) Br                      iii) O                      iv) H

Respuesta: inciso iii)

d) Posee el más alto potencial de ionización del periodo y su afinidad electrónica es un proceso endotérmico; es un gas monoatómico.

- i) O                      ii) Ar                      iii) F                      iv) H

Respuesta: inciso ii)

**Problema 12:** Justifique cuál de las siguientes estructuras representa mejor la posición del par electrónico enlazado en la molécula HF.



**A**



**B**

1. Los electrones no enlazados del flúor determinan la posición de los de electrones enlazados.
2. Como el hidrógeno y el flúor forman un enlace covalente, el par de electrones debe localizarse en el centro.
3. El flúor ejerce una atracción más fuerte sobre el par electrónico compartido.
4. El flúor es más grande que el hidrógeno, por lo tanto ejerce mayor control sobre el par electrónico enlazado.

- a) **A**, 4
- b) **A**, 3
- c) **B**, 2
- d) **B**, 1

**Respuesta:** inciso b).

**Problema 13:** Cuatro elementos se designan arbitrariamente como A, B, C y D. Sus electronegatividades se muestran en la tabla siguiente:

| Elemento           | A   | B   | C   | D   |
|--------------------|-----|-----|-----|-----|
| Electronegatividad | 3.0 | 2.8 | 0.5 | 2.1 |

Si las moléculas AB, AC, AD y BD se forman:

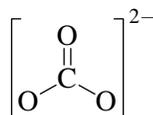
1. Clasifíquelas en orden creciente por su carácter covalente.
2. ¿Cuál será la molécula más polar?

- a)  $AB > AD > AC$ , AC
- b)  $AC > AD > AB$ , AC
- c)  $AD > AC > AB$ , AB
- d)  $AC > AD > AB$ , AB

**Respuesta:** inciso a).

## 2.2 Modelo de Lewis y regla del octeto

**Problema 14:** El anión carbonato se puede representar a través de la siguiente fórmula estructural:

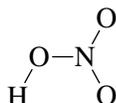


Dada la naturaleza de los átomos de carbono y de oxígeno, esta representación no es única. ¿Cuántas más se podrían construir? ¿Qué relación existe entre estas representaciones? En esta representación se han dejado fuera las cargas formales de los átomos. ¿Cuáles son?

- a) Dos representaciones más. Son isómeros. Cargas formales: O, O, O (-1, -1, -1). C (+1)  
 b) Tres representaciones más. Son confórmeros. Cargas formales: O, O, O (+1, -1, +1). C (-1)  
 c) Una representación más. Son enantiómeros. Cargas formales: O, O, O (-1, -1, -1). C (+1)  
 d) Dos representaciones más. Son estructuras resonantes. Cargas formales: O, O, O (-1, 0, -1). C (0)

**Respuesta:** inciso d).

**Problema 15:** El ácido nítrico anhidro presenta la siguiente disposición atómica:

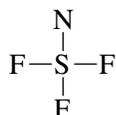


¿Cuántas estructuras resonantes se pueden escribir de esta representación, cuántos tautómeros y cuáles son las cargas formales de los átomos?

- a) Tres; dos; H, O, N, O, O (+1, 0, 0, -1, 0)  
 b) Dos; tres; H, O, N, O, O (0, 0, +1, -1, 0)  
 c) Una; tres; H, O, N, O, O (0, 0, +1, 0, -1)  
 d) Tres; una; H, O, N, O, O (0, +1, 0, 0, -1)

**Respuesta:** inciso b).

**Problema 16:** El trifluoruro de tiazilo, NSF<sub>3</sub>, es un gas incoloro estable que reacciona con sodio metálico a 200 °C, y es muy importante como precursor de otros compuestos que contienen azufre, fósforo y nitrógeno. Los átomos en la molécula de trifluoruro de tiazilo se encuentran conectados de la siguiente forma:

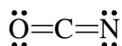


Proponga la geometría alrededor del azufre. De acuerdo con el modelo de Lewis, ¿qué orden de enlace presenta el N-S y el S-F?

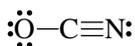
- a) Geometría plano cuadrada; orden de enlace S-F, uno; orden de enlace S-N, dos.  
 b) Geometría tetraédrica; orden de enlace S-F, dos; orden de enlace S-N, tres.  
 c) Geometría tetraédrica; orden de enlace S-F, uno; orden de enlace S-N, tres.  
 d) Geometría plano cuadrada; orden de enlace S-F, uno; orden de enlace S-N, tres.

**Respuesta:** inciso c).

**Problema 17:** Observe con detenimiento las estructuras resonantes del anión cianato OCN<sup>-</sup>.



A



B



C

Asigne cargas formales que justifiquen su naturaleza aniónica.

- a) **A** (0, -1, 0), **B** (0, -1, +1), **C** (-1, 0, +1)  
 b) **A** (0, 0, -1), **B** (-1, 0, 0), **C** (+1, 0, -2)  
 c) **A** (0, -1, 0), **B** (-1, 0, 0), **C** (0, 0, -1)  
 d) **A** (0, 0, -1), **B** (-1, -1, +1), **C** (-2, 0, +1)

**Respuesta:** inciso b).

**Problema 18:** Analice las distancias de enlace mostradas en la tabla. Establezca la importancia de las estructuras resonantes del problema anterior que mejor concuerdan con la realidad en orden decreciente (la estructura más importante en primer lugar). El ácido ciánico consiste de una mezcla de los isómeros HNCO y HOCN en un 97% y un 3% respectivamente.

| Distancias de enlace (Å) | O-C                     | C-N  |
|--------------------------|-------------------------|------|
| OCN <sup>-</sup>         | 1.26                    | 1.17 |
| HNCO                     | 1.18                    | 1.20 |
| Enlace sencillo          | 1.43                    | 1.47 |
| Enlace doble             | 1.16 (CO <sub>2</sub> ) | 1.28 |
| Enlace triple            | 1.13 (CO)               | 1.16 |

- a) **A, B, C**  
 b) **B, C, A**  
 c) **C, B, A**  
 d) **B, A, C**

**Respuesta:** inciso a).

## 2.3 Hibridación y Modelo Orbital

**Problema 19:** A partir de los átomos A y B cuyas configuraciones electrónicas son, respectivamente,



Diga

- si sería posible la existencia de las moléculas AB<sub>4</sub> y AB<sub>6</sub>,
- ¿cuál sería la hibridación de la(s) molécula(s)?, y
- ¿presentaría(n) un momento dipolar?

- a) Si,  $sp^3$  y  $sp^3d$ , si  
 b) No, sólo AB<sub>4</sub>;  $sp^3$ ; si  
 c) Si,  $sp^3$  y  $sp^3d^2$ , no  
 d) No, sólo AB<sub>4</sub>;  $sp^3$ ; no

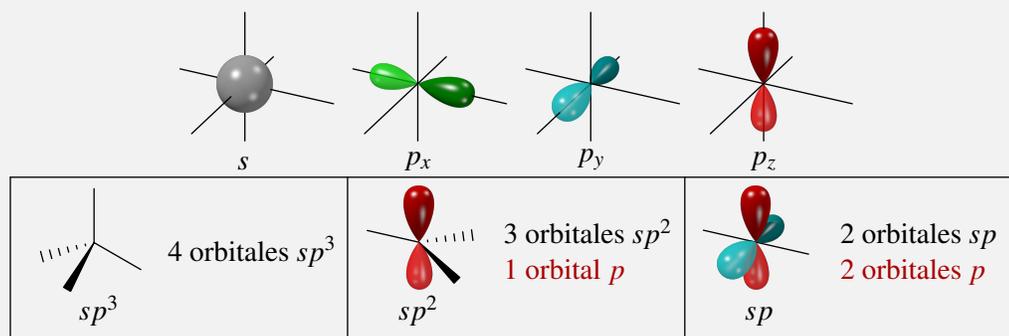
**Respuesta:** inciso c).

**Problema 20:** ¿Cuál es la hibridación del carbono en la molécula de metano?

- a)  $sp^3$   
 b)  $sp^2$   
 c)  $sp$   
 d)  $s^2p^2$

Respuesta: inciso a).

**Explicación** Los orbitales híbridos en el carbono son la combinación de los orbitales atómicos  $s$  con los  $p$ . En el caso de la hibridación  $sp^3$  combina el  $s$  con los 3  $p$  formando 4 orbitales híbridos que apuntan a los vértices de un tetraedro con un ángulo entre los sustituyentes de  $109^\circ$ . La hibridación  $sp^2$  combina el orbital  $s$  con 2 orbitales  $p$  con lo cual tiene 3 orbitales  $sp^2$  sobre un plano con un ángulo entre ellos de  $120^\circ$ , el orbital  $p$  puro queda disponible para formar enlaces  $\pi$ . La hibridación  $sp$  combina el orbital  $s$  con un orbital  $p$  con lo cual se tienen sólo 2 orbitales  $sp$  los cuales apuntan en direcciones opuestas en un eje y por lo tanto su separación es de  $180^\circ$ , como tiene 2 orbitales  $p$  puros puede formar dos enlaces  $\pi$ .



En el caso del metano se tienen 4 sustituyentes con enlaces sencillos y por lo tanto tiene que ser una hibridación  $sp^3$ .

**Problema 21:** ¿Cuál es la geometría de un átomo de carbono en un triple enlace?

- Tetraédrica.
- Lineal.
- Trigonal plana.
- Bipirámide trigonal.

Respuesta: inciso b).

**Problema 22:** ¿Cuál es la hibridación y geometría de los átomos de carbono en la molécula de benceno?

- $sp^2$ , trigonal plana.
- $s^3$ , lineal.
- $sp$ , trigonal plana.
- $sp^3$ , trigonal plana.

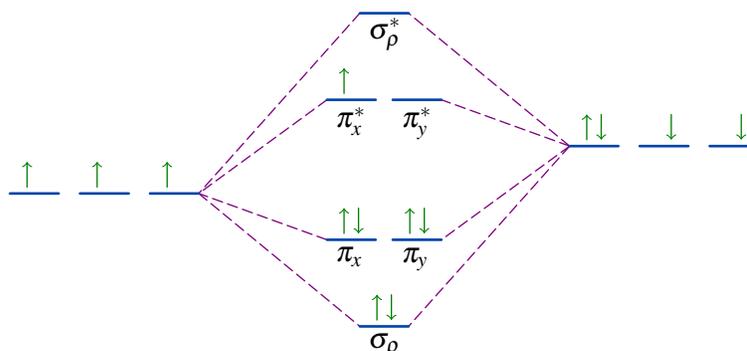
Respuesta: inciso a).

**Problema 23:** De acuerdo con la Teoría de Enlace-Valencia, ¿qué hibridación y qué geometría presenta el átomo central de las moléculas siguientes: A)  $XeF_2$ , y B)  $SCl_6$ ?

- A:  $sp^3d$ , angular, y B:  $sp^3d^3$ , octaédrico.
- A:  $sp^3d$ , lineal, y B:  $sp^3d^2$ , octaédrico.
- A:  $sp^2$ , lineal, y B:  $sp^3d$ , octaédrico.
- A:  $sp$ , lineal, y B:  $sp^3d^3$ , octaédrico.

Respuesta: inciso b).

**Problema 24:** El óxido nítrico, NO, es un gas a temperatura y presión ambientes. Es un compuesto diatómico que ha jugado un papel importante en áreas como la neurociencia, inmunología y fisiología o la síntesis de ácido nítrico a partir de amoníaco por el proceso Ostwald. Parte del diagrama de orbital molecular para el NO se muestra a continuación:



¿Cuántas estructuras de Lewis resonantes se pueden construir para el NO?

La distancia de enlace N–O es de 1.14 Å; lo que indica que es más corta que un enlace doble, N=O. ¿Se puede deducir esto del diagrama de orbital molecular arriba mostrado?

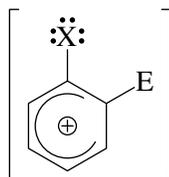
El NO es un radical. Si se elimina un electrón de la molécula de NO se obtiene el catión nitrosonio.

¿Cómo esperaría que fuera la distancia del enlace N–O en este catión?

- No se pueden construir estructuras de Lewis. No; habría que modificar el diagrama para observar la distancia de enlace. La distancia en el nitrosonio es mayor.
- Se pueden construir dos estructuras resonantes de Lewis. Sí; por el orden de enlace. Menor que 1.14 Å.
- Sólo se puede construir una estructura resonante. Sí; por el número de electrones en el HOMO. La distancia de enlace N–O no se modifica en el catión nitrosonio.
- Sólo se puede construir una estructura resonante. No, por el número de electrones en el LUMO. La distancia de enlace N–O en el nitrosonio es mayor que en el óxido nítrico.

**Respuesta:** inciso b).

**Problema 25:** La sustitución electrofílica aromática (SEA) es una reacción muy importante en la química orgánica sintética. Cuando el benceno se encuentra sustituido con un halógeno, la velocidad de la reacción es menor comparada con el benceno. Un estudio de SEA entre los halógenos mostró que el fluorobenceno sufre la sustitución más rápidamente que sus análogos halogenados. El intermediario de reacción que se ha propuesto para la SEA se muestra a continuación:



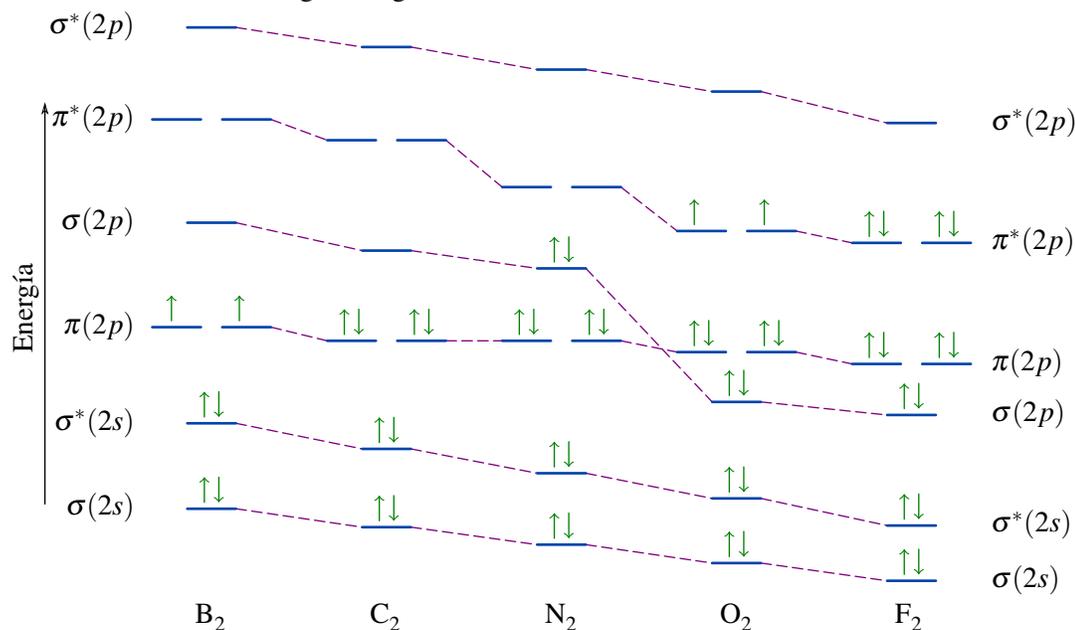
donde X = F, Cl, Br, I.

Según la teoría de las reacciones, se sabe que el intermediario más estable se forma más rápido. De acuerdo con lo anterior, ¿por qué el intermediario donde X = F es más estable que sus análogos de Cl, Br y I?

- El átomo de flúor, debido a su electronegatividad, desestabiliza el intermediario haciéndolo más reactivo.
- El átomo de flúor no presenta efecto estérico, mientras que el yodo sí, provocando que la reacción sea más lenta para este último caso.
- El intermediario de reacción mostrado no es el adecuado para explicar la velocidad de reacción.
- Hay una mayor interacción entre los electrones desapareados del átomo de flúor y el átomo de carbono del catión ciclohexadienilo respecto a los otros halógenos.

**Respuesta:** inciso d).

**Problema 26:** Observe con atención la siguiente gráfica:



En función de la gráfica anterior, y tomando en cuenta la tabla, ¿cuál aseveración es correcta?

|                            | N <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> <sup>+</sup> | O <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> <sup>+</sup> |
|----------------------------|----------------|-----------------------------|----------------|-----------------------------|
| Energía de enlace (kJ/mol) | 945            |                             | 498            |                             |
| Longitud de enlace (pm)    | 110            |                             | 121            |                             |

- Energía de enlace N<sub>2</sub><sup>+</sup> 1050 kJ/mol; longitud de enlace 112 pm
- Energía de enlace N<sub>2</sub><sup>+</sup> 841 kJ/mol; longitud de enlace 100 pm
- Energía de enlace O<sub>2</sub><sup>+</sup> 623 kJ/mol; longitud de enlace 112 pm
- Energía de enlace O<sub>2</sub><sup>+</sup> 394 kJ/mol; longitud de enlace 112 pm

**Respuesta:** inciso c).

## 2.4 Fuerzas intermoleculares

**Problema 27:** Comparando las moléculas de  $\text{BF}_3$  y  $\text{PF}_3$  conteste: ¿qué molécula es más polar?, ¿cuál de las dos contiene los enlaces más polares? y ¿cuál tendrá el punto de fusión más elevado?

- a)  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{PF}_3$
- b)  $\text{PF}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{PF}_3$
- c)  $\text{PF}_3$ ,  $\text{PF}_3$ ,  $\text{BF}_3$
- d)  $\text{BF}_3$ ,  $\text{PF}_3$ ,  $\text{BF}_3$

**Respuesta:** inciso b).

**Problema 28:** El punto de ebullición mayor del HF vs. HCl se debe principalmente a:

- a) las redes formadas.
- b) las fuerzas electrostáticas.
- c) las fuerzas de van der Waals.
- d) los puentes de hidrógeno.

**Respuesta:** inciso d).

**Problema 29:** El carburo de silicio es un ejemplo de

- a) compuesto iónico.
- b) sustancia metálica.
- c) sólido reticular.
- d) líquido super-enfriado.

**Respuesta:** inciso c).

**Problema 30:** Relacione las siguientes columnas de acuerdo con el tipo de enlace o interacción que debe romperse para que se vaporicen las siguientes sustancias:

- |   |                                    |
|---|------------------------------------|
| 1. Carburo de silicio, SiC                          | A. Enlace metálico                 |
| 2. Galio, Ga  | B. Enlace covalente                |
| 3. Alcohol etílico, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | C. Fuerzas ion-dipolo              |
| 4. Nitrógeno líquido, $\text{N}_2(\text{l})$        | D. Enlaces de hidrógeno            |
|   | E. Fuerzas de dispersión de London |

- a) 1. E; 2. B; 3. C; 4. D
- b) 1. B; 2. B; 3. C; 4. E
- c) 1. E; 2. A; 3. B; 4. A
- d) 1. B; 2. A; 3. D; 4. E

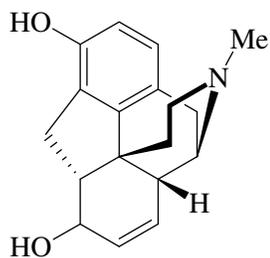
**Respuesta:** inciso d).



### 3. Química Orgánica

#### 3.1 Identificación de grupos funcionales

Problema 1: ¿Qué grupos funcionales tiene la morfina?

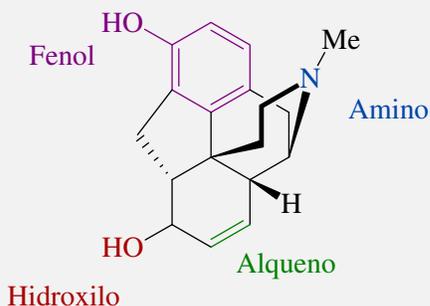


Morfina

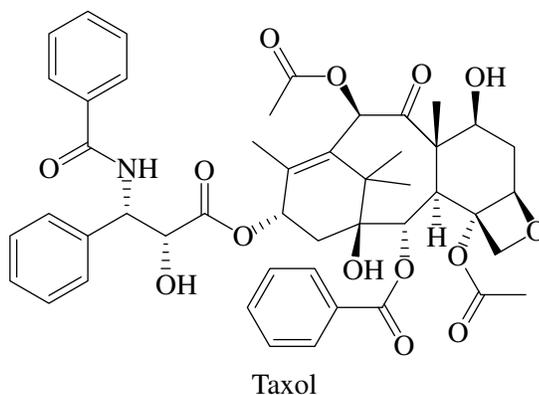
- a) Amino, hidroxilo, alqueno.
- b) Hidroxilo, alquino, amino .
- c) Amino, hidroxilo, alqueno, fenol.
- d) Amida, éster, alqueno.

Respuesta: inciso c).

## Explicación



**Problema 2:** ¿Cuáles grupos funcionales tiene el taxol?



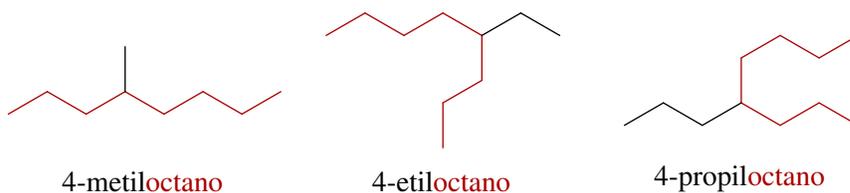
- Hidroxilo, alqueno, amida, cetona.
- Hidroxilo, cetona, amina, éter, éster.
- Hidroxilo, alqueno, cetona, éter, amina.
- Hidroxilo, alqueno, éster, amida, cetona, éter.

**Respuesta:** inciso d).

### 3.2 Nomenclatura de alcanos

En el sistema IUPAC de nomenclatura un nombre está formado por tres partes: prefijos, cadena principal y sufijo. Los prefijos indican los sustituyentes de la molécula, el sufijo indica su grupo funcional, y la cadena principal el número de carbonos que posee. Los alcanos se pueden nombrar siguiendo siete etapas:

**Regla 1:** Determinar el número de carbonos de la cadena más larga, llamada cadena principal del alcano. Obsérvese en las figuras que no siempre es la cadena horizontal.

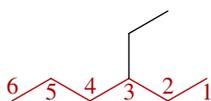


El nombre del alcano se termina en el nombre de la cadena principal (en este caso octano) y va precedido por los sustituyentes.

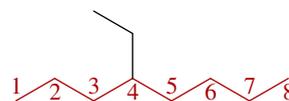
**Regla 2:** Los sustituyentes se nombran cambiando la terminación *-ano* del alcano del cual derivan por *-ilo* (metilo, etilo, propilo, butilo). En el nombre del alcano, los sustituyentes preceden al nombre de la cadena principal y se acompañan de un número localizador que indica su posición dentro de esta cadena. La numeración de la cadena principal se realiza de modo que al sustituyente se le asigne el localizador más bajo posible.



2-metilpentano

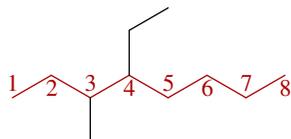


3-etilhexano

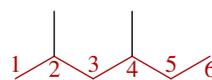


4-etiloctano

**Regla 3:** Si tenemos varios sustituyentes, éstos se ordenan alfabéticamente precedidos por los localizadores. La numeración de la cadena principal se realiza de forma que los sustituyentes en conjunto tomen los menores localizadores.

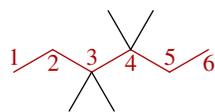


4-etil-3-metiloctano

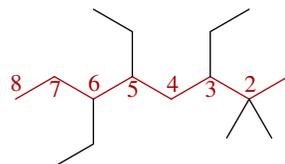


2,4-dimetilhexano

Si varios sustituyentes son iguales, se emplean los prefijos di, tri, tetra, penta, hexa, para indicar el número de veces que aparece cada sustituyente en la molécula. Los localizadores se separan por comas y debe haber tantos como sustituyentes se tengan.



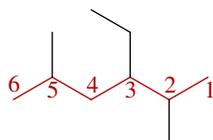
3,3,4,4-tetrametilhexano



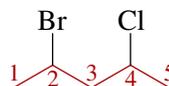
3,5,6-trietil-2,2-dimetiloctano

Los prefijos de cantidad no se tienen en cuenta al ordenar alfabéticamente.

**Regla 4:** Si al numerar la cadena principal por ambos extremos nos encontramos a la misma distancia con los primeros sustituyentes, nos fijamos en los demás sustituyentes y numeramos la cadena del lado que los otros sustituyentes tengan la menor numeración.



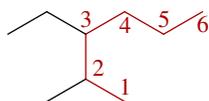
3-etil-2,5-dimetilhexano



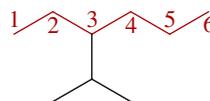
2-bromo-4-cloropentano

**Regla 5:** Si al numerar en ambas direcciones se obtienen los mismos localizadores, se asigna el localizador más bajo al sustituyente que va primero en el orden alfabético.

**Regla 6:** Si dos o más cadenas tienen igual longitud, se toma como principal la que tiene mayor número de sustituyentes.

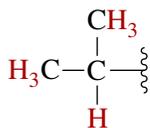


3-etil-2-metilhexano  
(correcto)

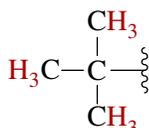


3-isopropilhexano  
(incorrecto)

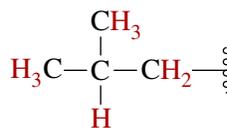
**Regla 7:** Existen algunos sustituyentes con nombres comunes aceptados por la IUPAC, no obstante se recomienda el uso de la nomenclatura sistemática.



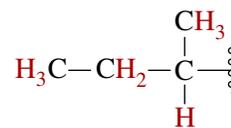
isopropilo



*tert*-butilo

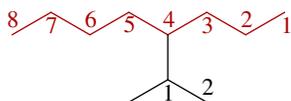


isobutilo

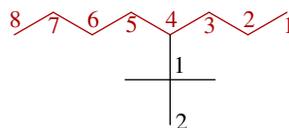


*sec*-butilo

Los nombres sistemáticos de estos sustituyentes se obtienen numerando la cadena comenzando por el carbono que se une a la principal. El nombre del sustituyente se forma con el nombre de la cadena más larga terminada en *-ilo*, anteponiendo los nombres de los sustituyentes que tenga dicha cadena secundaria ordenados alfabéticamente. Veamos un ejemplo:

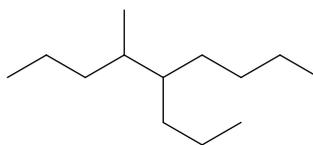


4-isopropiloctano  
4-(1-metiletil)octano



4-*tert*-butil octano  
4-(1,1-dimetiletil)octano

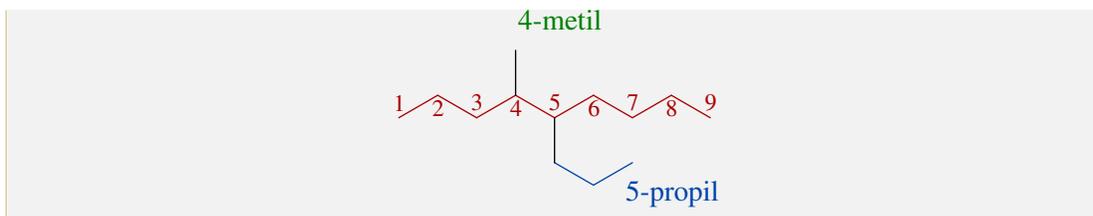
**Problema 6:** ¿Cuál es el nombre sistemático de la siguiente molécula?



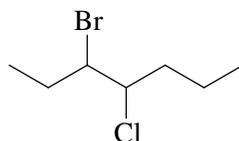
- 3-metil-5-propilnonano.
- 5-propil-4-metilnonano.
- 4-metil-5-propilnonano.
- 3-metil-5-propiloctano.

**Respuesta:** inciso c).

**Explicación** La cadena más larga es con 9 carbonos y la numeración empieza del lado más cercano a los sustituyentes (izquierda). Se comienza por orden alfabético a nombrar los sustituyentes de la cadena principal de donde se asigna por ello primero etil, luego propil y al final el nombre de la cadena principal.



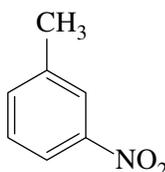
**Problema 7:** ¿Cuál es el nombre sistemático de la siguiente molécula?



- 2-bromo-4-cloroheptano.
- 4-cloro-3-bromoheptano.
- clorobromoheptano.
- 3-bromo-4-cloroheptano.

Respuesta: inciso d).

**Problema 8:** ¿Cuál es el nombre sistemático de la siguiente molécula?



- 3-amino-1-metilbenceno.
- 4-metil-1-nitrobenceno.
- orto*-nitrotolueno.
- 1-metil-3-nitrobenceno.

Respuesta: inciso d).

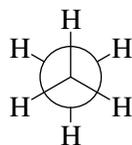
### 3.3 Estereoquímica

**Problema 9:** ¿Qué son los enantiómeros?

- Son un par de moléculas que son imágenes especulares entre sí y no son superponibles.
- Son estereoisómeros que se interconvierten por rotación de enlaces sencillos.
- Son moléculas idénticas.
- Son moléculas con misma fórmula y diferente conectividad.

Respuesta: inciso a).

**Problema 10:** ¿Qué representa la siguiente figura?

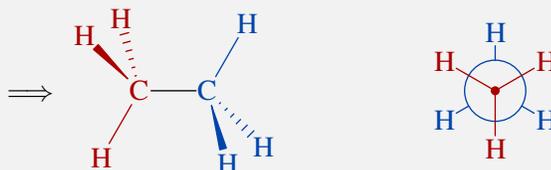


- a) Al etano eclipsado en proyección de Newman.
- b) Al etano en proyección de Fischer.
- c) Al etano alternado en proyección de Newman.
- d) Al metano en proyección de Fischer.

**Respuesta:** inciso c).

**Explicación** La proyección de Newman se obtiene al mirar la molécula a lo largo del eje C–C. El carbono frontal se representa por un punto del que parten los tres enlaces que lo unen a los sustituyentes. El carbono de atrás se representa por un círculo y los enlaces que salen de este carbono se dibujan a partir de este círculo.

A continuación, dibujaremos la proyección de Newman del etano alternado. Miramos la molécula situándonos en la posición de la flecha. Representamos el carbono que tenemos enfrente por un punto y sacamos los enlaces que parten hacia los hidrógenos (representados en rojo). El carbono que está al fondo no podemos verlo, aunque sí vemos los hidrógenos que parten de él (representados en azul).

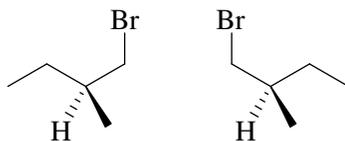


**Problema 11:** ¿Cuál es el motivo principal por el que los sustituyentes en un ciclohexano prefieren estar en posición ecuatorial?

- a) Para evitar las interacciones 1,3-diaxiales.
- b) Por efectos inductivos.
- c) Por efectos de resonancia.
- d) Para favorecer las interacciones 1,3-diecuatoriales.

**Respuesta:** inciso a).

**Problema 12:** ¿Qué relación estereoisomérica guardan el siguiente par de moléculas?



- a) Son diastereoisómeros.
- b) Son enantiómeros.
- c) Son isómeros estructurales.
- d) Son isómeros conformacionales.

**Respuesta:** inciso b).

**Explicación** Los estereoisómeros son aquellos isómeros que tienen la misma fórmula molecular y misma conectividad pero diferente arreglo en el espacio. Dentro de los estereoisómeros existen dos categorías:

- Los enantiómeros son pares de formas que no se superponen y que una es igual a la imagen especular de la otra.
- Los diastereoisómeros son cualquier otro tipo de estereoisómeros que no son enantiómeros. Una molécula podrá tener diastereoisómeros si tiene cuando menos dos centros quirales o si presenta dos sustituyentes de un mismo lado de un plano de referencia o de lados opuestos.

En este caso se trata claramente de la imagen de espejo de una molécula que coincide con la forma de la otra y que no se superponen (enantiómeros). De manera general, cuando no hay más que un centro quiral (un carbono con 4 sustituyentes diferentes) en una molécula, sólo puede haber un enantiómero.

**Problema 13:** ¿Qué relación guarda el siguiente par de moléculas? ¿Cómo son entre sí las propiedades físicas de las sustancias que representan?

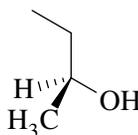


- Son diastereoisómeros. Tienen diferentes propiedades físicas.
- Son enantiómeros. Tienen diferentes propiedades físicas.
- Son isómeros estructurales. Tienen diferentes propiedades físicas.
- Son isómeros conformacionales. Tienen mismas propiedades físicas.

**Respuesta:** inciso c).

**Explicación** Los isómeros estructurales son aquellos que tienen la misma fórmula condensada, pero diferente conectividad o estructura. En este caso se trata de dos isómeros estructurales con fórmula condensada  $C_7H_{16}$ , uno derivado del hexano y otro del pentano. Dado que se trata de moléculas con diferente conectividad, son sustancias cuyas propiedades siempre van a ser diferentes.

**Problema 14:** ¿Cuál es la configuración absoluta del siguiente compuesto?



- R
- S
- E
- Z

**Respuesta:** inciso b).

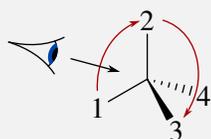
**Explicación** Este problema se resuelve aplicando las reglas de Khan–Ingold–Prelog.

- Se ordenan los cuatro grupos sustituyentes del carbono asimétrico por orden decreciente de número atómico de los átomos enlazados directamente con dicho carbono.
- Si dos o más de estos átomos son iguales se recurre a considerar los átomos unidos a ellos con el mismo criterio de preferencia.

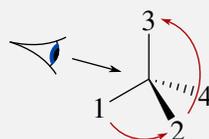
- Si la ambigüedad persiste, se atiende al tipo de enlace que une los átomos en cuestión y se da preferencia al enlace triple sobre el doble y al doble sobre el sencillo.

Una vez establecido el orden de prioridad es preciso orientar la molécula en el espacio. El tetraedro correspondiente al carbono asimétrico se orienta de modo que el sustituyente de menor prioridad (el número cuatro) ocupe el vértice más alejado del observador. De esta forma, los otros tres formarán una cara triangular frente al espectador. Al recorrer los vértices de esta cara en el orden  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$  el camino podrá ser:

- hacia la derecha (en sentido de las manecillas del reloj). En este caso se tratará del isómero *R* (*rectum* = derecha).
- hacia la izquierda (sentido opuesto a las manecillas del reloj). En este caso se tratará del isómero *S* (*sinister* = izquierda).



configuración *R*  
(sentido horario)



configuración *S*  
(sentido antihorario)

### 3.4 Intermediarios reactivos

**Problema 15:** ¿Cuál de los siguientes intermediarios reactivos puede reaccionar con una especie igual?

- Los radicales libres.
- Los aniones.
- Los cationes.
- Ninguno.

**Respuesta:** inciso *a*).

**Explicación** Los intermediarios cargados aniones *b*) y cationes *c*) ni siquiera se pueden acercar entre ellos debido a la repulsión por tener la misma carga. Únicamente los radicales libres pueden reaccionar con otro radical libre ya que son neutros y poseen un orbital con un electrón desapareado. Tanto el electrón como el orbital pueden interactuar con otro orbital semiocupado y formar un nuevo orbital molecular con los dos electrones requeridos para el enlace.

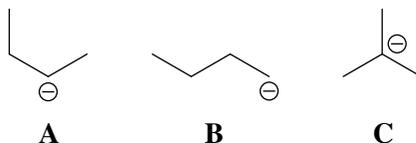
**Problema 16:** ¿Cuál es la geometría que adopta el intermediario reactivo que se genera por la reacción entre el yodometano y litio metálico ( $\text{Li}^0$ )?

- Trigonal plana.
- Tetraédrica.
- Lineal.
- Cambia continuamente entre trigonal plana y tetraédrica.

**Respuesta:** inciso *b*).

**Explicación** La reacción mencionada genera el carbanión del metilo (metiluro de litio). Todos los aniones generados en carbonos  $sp^3$  mantienen la geometría tetraédrica.

**Problema 17:** Ordene los siguientes carbaniones en orden decreciente de estabilidad.

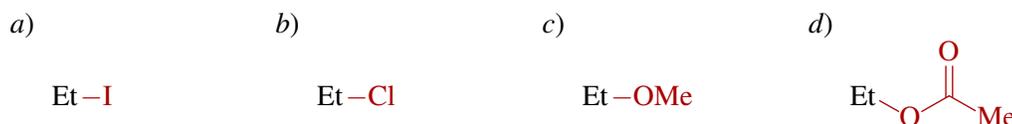


- a) **A, B, C.**  
 b) **C, B, A.**  
 c) **B, A, C.**  
 d) **A, C, B.**

**Respuesta:** inciso c).

### 3.5 Sustitución nucleofílica

**Problema 18:** ¿Cuál molécula, Et-GS, tiene el mejor grupo saliente?



**Respuesta:** inciso a).

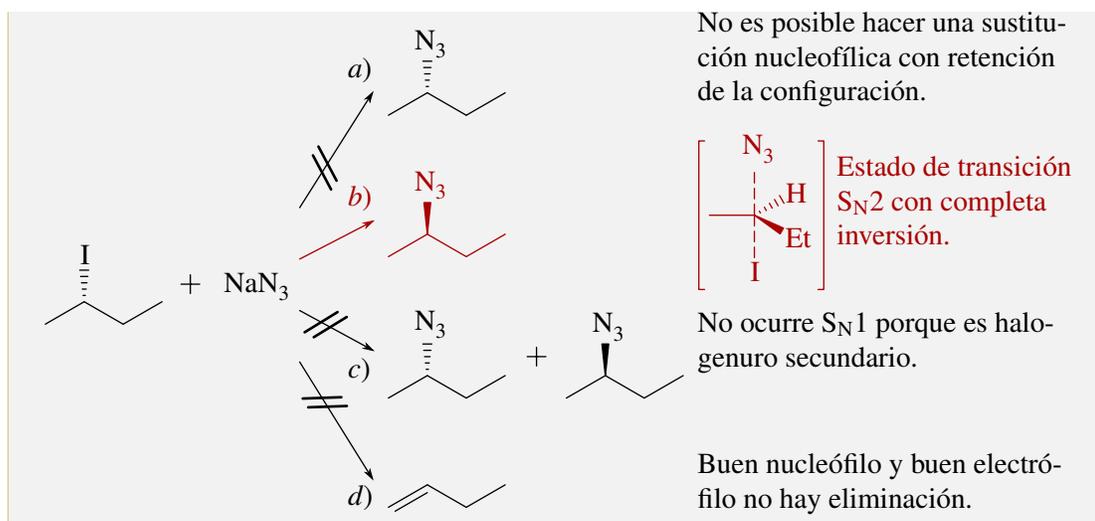
**Explicación** La carga negativa se puede estabilizar con un buen grupo saliente. En halógenos la tendencia es  $I > Br > Cl$ . Una forma de conocer qué tanto puede un grupo saliente estabilizar la carga negativa es viendo el ácido conjugado del anión. Los  $pK_a$  del HI, HCl, HOME, HOAc son  $-10$ ,  $-6.3$ ,  $17$  y  $4.8$  respectivamente de donde se ve que el ácido más fuerte (HI) genera el anión más estable, y por tanto mejor grupo saliente.

**Problema 19:** Cuando se hace reaccionar el (*S*)-2-yodobutano con azida de sodio, ¿qué producto se obtiene?

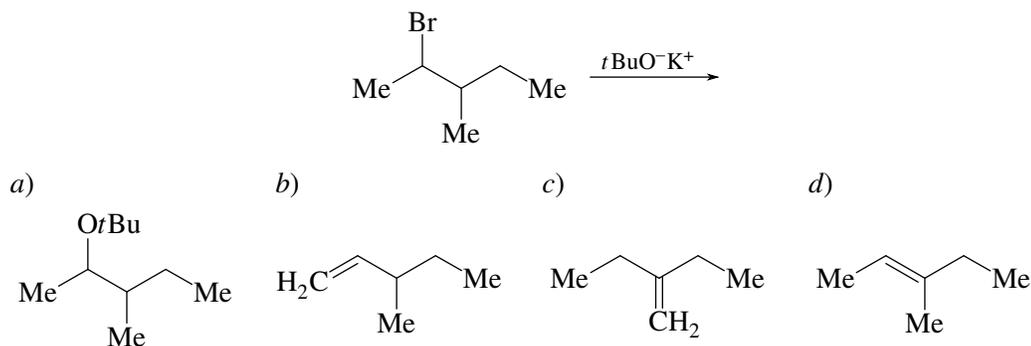
- a) (*S*)-2-azidobutano.  
 b) (*R*)-2-azidobutano.  
 c) Mezcla racémica del 2-azidobutano.  
 d) 1-buteno.

**Respuesta:** inciso b).

**Explicación** La azida es un buen nucleófilo y el yodo un buen grupo saliente y no hay competencia con la reacción de eliminación por lo cual se descarta *d*). Si fuera el caso que existiera eliminación, se formaría el alqueno más sustituido. Las restantes tres opciones se deben a una sustitución nucleofílica, en este caso un halogenuro secundario con buen grupo saliente prefiere la sustitución nucleofílica bimolecular por lo cual el estado de transición es con inversión y la respuesta correcta es *b*).



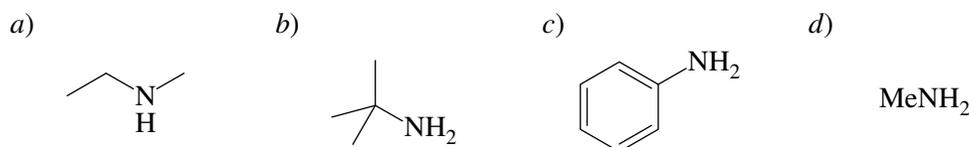
**Problema 20:** ¿Qué producto se obtiene de la reacción del 2-bromo-3-metilhexano con terbutóxido de potasio?



**Respuesta:** inciso d).

**Explicación** El terbutóxido es un nucleófilo impedido así que toma un hidrógeno en lugar de llevar a cabo una sustitución nucleofílica. Siguiendo la regla del doble enlace más sustituido la respuesta es d).

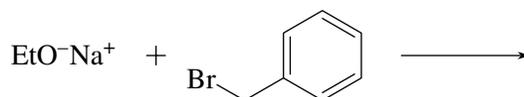
**Problema 21:** ¿Cuál de las siguientes aminas es la más básica?

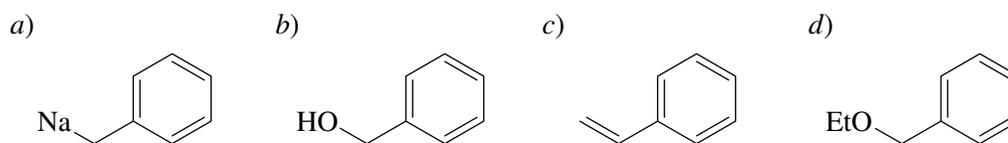


**Respuesta:** inciso a).

**Explicación** La amina secundaria es más básica que las primarias.

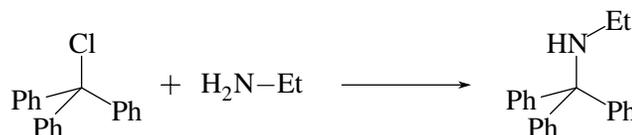
**Problema 22:** ¿Qué producto se obtiene de la siguiente reacción?





Respuesta: inciso d).

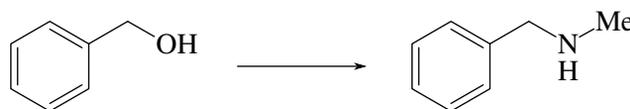
**Problema 23:** En la reacción que se muestra a continuación, ¿de qué depende la velocidad de la reacción?



- a) De la concentración del cloruro.  
 b) De la concentración de la amina.  
 c) De la concentración del cloruro y de la concentración de la amina.  
 d) De ninguna concentración.

Respuesta: inciso a).

**Problema 24:** ¿Cuál ruta sintética permite obtener la *N*-metilbencilamina a partir de alcohol bencílico?

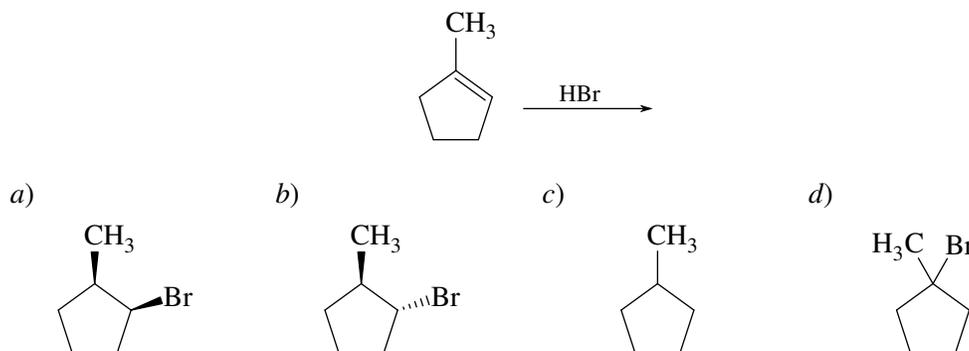


- a)  $\text{H}_2\text{NMeH}^+$   
 b) (1)  $\text{TsCl}$ , base  
 (2)  $\text{MeNH}_2$  (exceso)  
 c) (1)  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{CrO}_3$   
 (2)  $\text{MeNH}_2$   
 d)  $\text{MeNH}_2$   
 Trampa Dean–Stark

Respuesta: inciso b).

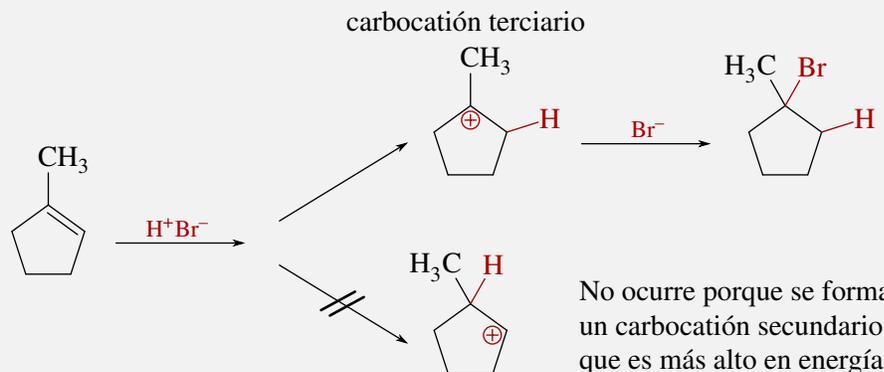
### 3.6 Alquenos y alquinos

**Problema 25:** La reacción de ácido bromhídrico al metilciclopenteno se obtiene como producto principal:

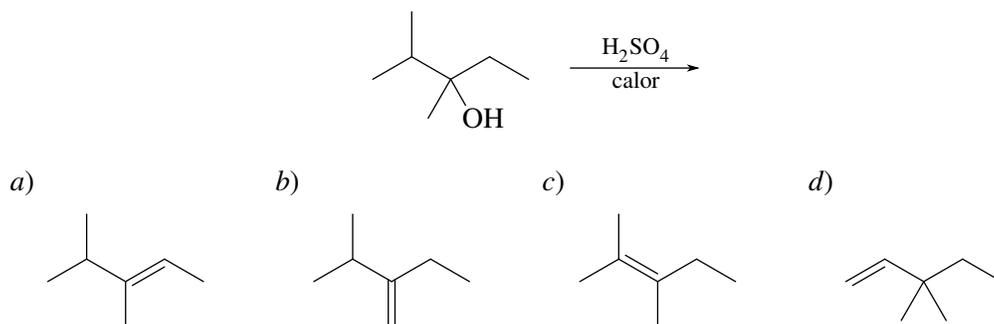


Respuesta: inciso d).

**Explicación** El mecanismo de la reacción comienza con la protonación del doble enlace para generar el carbocatión más estable. Para ello se protona en el CH del doble enlace y así generar el carbocatión terciario sobre el cual se adiciona el bromuro.



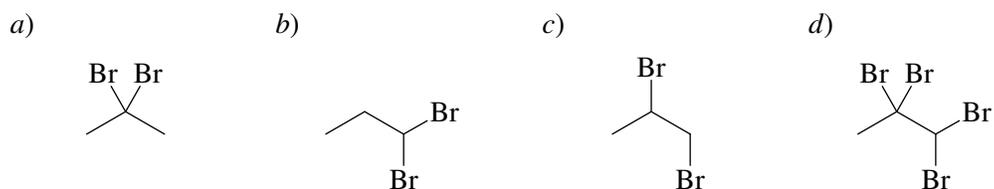
**Problema 26:** ¿Qué alqueno se forma principalmente debido a la deshidratación del alcohol mostrado?



**Respuesta:** inciso c).

**Explicación** Sigue la regla de eliminación Saytzeff al alqueno más sustituido porque es el más estable.

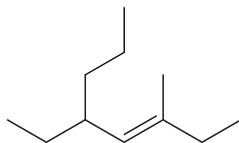
**Problema 27:** ¿Qué compuesto genera la reacción de propino con ácido bromhídrico?



**Respuesta:** inciso a).

**Explicación** Al igual que en los alquenos el bromuro se adiciona en el carbono más sustituido. Como hay dos instauraciones, el bromo queda en el mismo carbono.

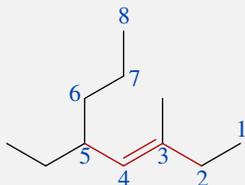
**Problema 28:** ¿Cuál es el nombre IUPAC para el siguiente compuesto?



- a) (*E*)-4-etil-6-metil-5-octeno.  
 b) (*Z*)-5-etil-3-metil-3-octeno.  
 c) (*E*)-5-etil-3-metil-3-octeno.  
 d) (*E*)-3-metil-5-propilhepteno.

**Respuesta:** inciso c).

**Explicación** Numerando la cadena más larga y ordenando por orden alfabético los sustituyentes.



Descriptor *E* porque los sustituyentes con mayor prioridad son distintos y están enlazados en posición *trans*.

**Problema 29:** Para obtener un alqueno *cis* a partir de un alquino se debe hacer reaccionar con:

- a) Na/NH<sub>3</sub>.  
 b) NaNH<sub>2</sub>.  
 c) H<sub>2</sub>, Pd.  
 d) H<sub>2</sub>, cat. Lindlar.

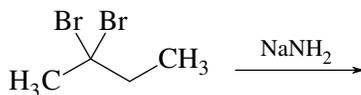
**Respuesta:** inciso d).

**Problema 30:** El enlace carbono-carbono en el etino está constituido por:

- a) Un enlace  $\pi$  y dos  $\sigma$ .  
 b) Un enlace  $\sigma$  y dos  $\pi$ .  
 c) Tres enlaces  $\pi$ .  
 d) Tres enlaces  $\sigma$ .

**Respuesta:** inciso b).

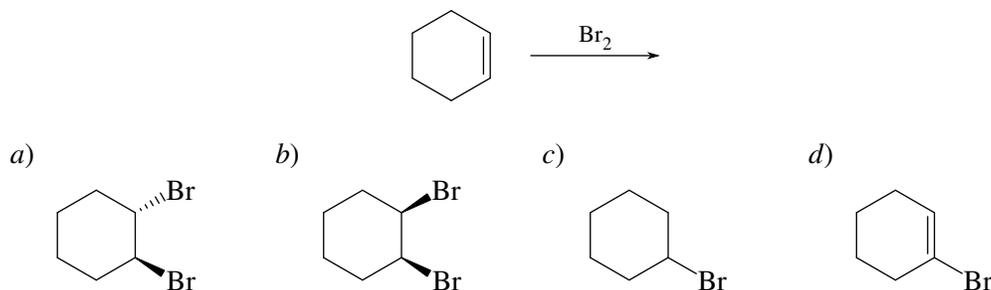
**Problema 31:** ¿Cuál es el producto mayoritario de la reacción que se muestra?



- a) b) c) d)

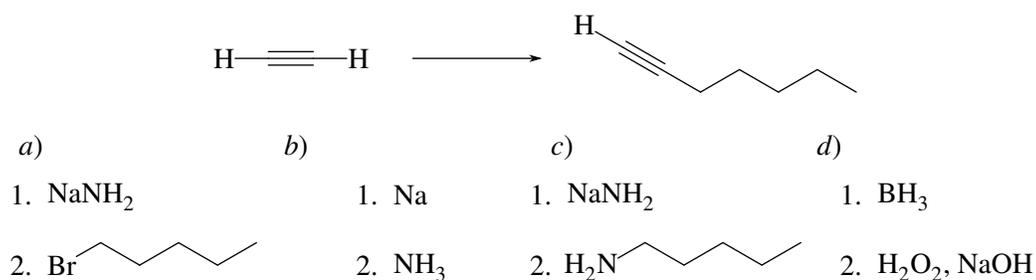
Respuesta: inciso d).

**Problema 32:** ¿Qué producto genera la adición de bromo al ciclohexeno?



Respuesta: inciso a).

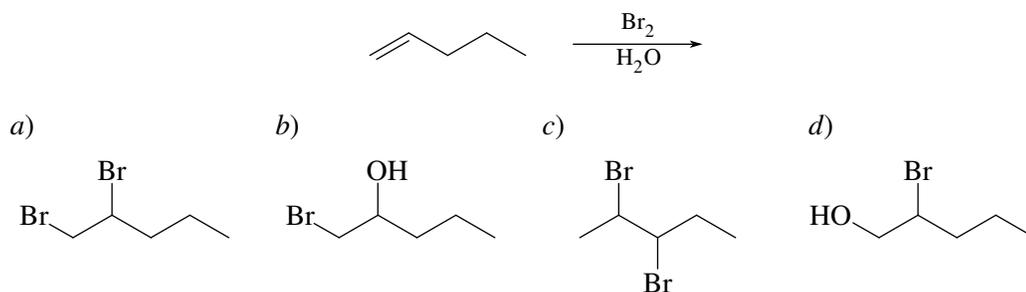
**Problema 33:** ¿Cuál secuencia de reactivos producirá 1-heptino a partir de acetileno?



Respuesta: inciso a).

**Explicación** Los átomos de hidrógeno unidos al grupo alquino son suficientemente ácidos para ser removidos por una base como  $\text{NaNH}_2$ , lo que forma un anión que puede llevar a cabo una sustitución nucleofílica sobre el 1-bromopentano para producir 1-heptino, por lo cual la respuesta es el inciso a).

**Problema 34:** ¿Cuál es el producto de la reacción de 1-penteno con  $\text{Br}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ?



Respuesta: inciso b).

## 3.7 Compuestos aromáticos

**Problema 35:** ¿Cuál de las siguientes estructuras no es aromática?

a)



b)



c)



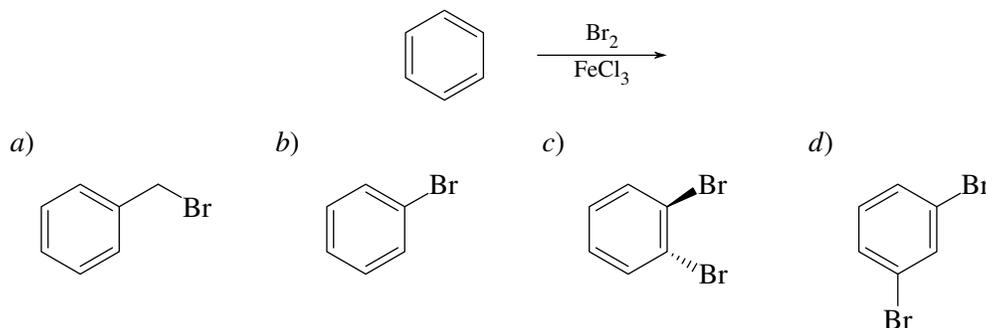
d)



**Respuesta:** inciso a).

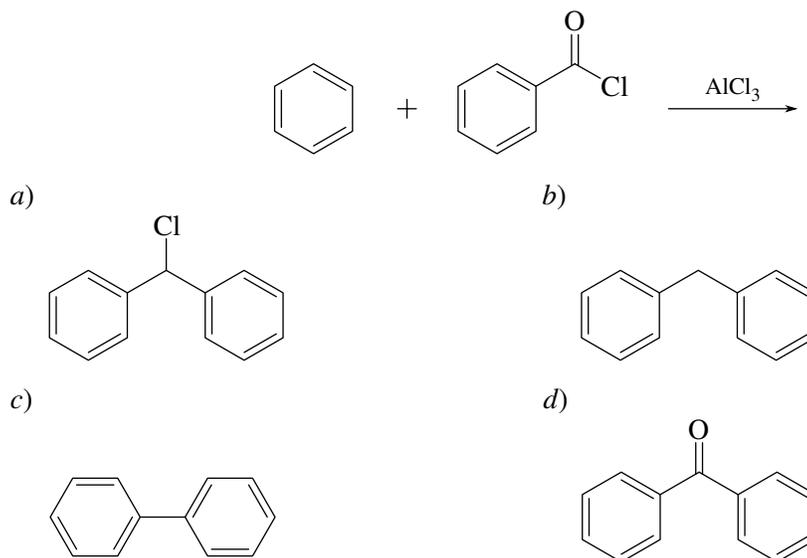
**Explicación** Para que una molécula sea considerada aromática, ha de estar formada por un anillo plano de átomos con hibridación  $sp^2$  y el número de electrones  $\pi$  debe cumplir la regla de Hückel, es decir, es necesario que contenga  $(4n + 2)\pi$  electrones en el sistema aromático, donde  $n$  es un número entero, para un total de 2, 6, 10, 14, ... electrones  $\pi$ . En el inciso a) la molécula tiene 8 y no es aromática, los otros incisos tienen 6 electrones  $\pi$  y son aromáticas.

**Problema 36:** ¿Cuál es el producto de la reacción de halogenación de benceno con  $Br_2$ ?



**Respuesta:** inciso b).

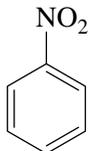
**Problema 37:** ¿Cuál producto se obtiene de la acilación de Friedel-Crafts de benceno con cloruro de benzóilo?



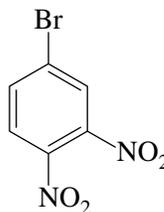
Respuesta: inciso d).

**Problema 38:** Predice el producto o productos mayoritarios de la reacción de bromobenceno con  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ .

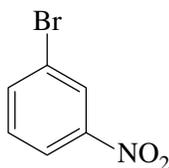
a)



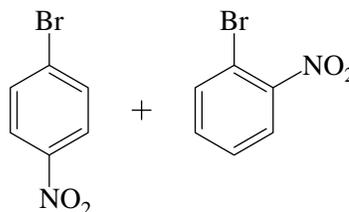
b)



c)



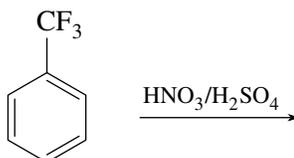
d)



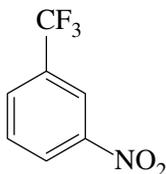
Respuesta: inciso d).

**Explicación** El bromo es un sustituyente que orienta hacia las sustituciones *orto* y *para*, por lo que los productos mayoritarios se indican en el inciso d).

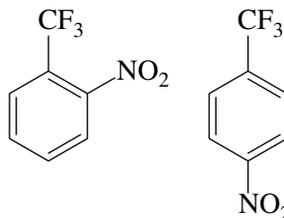
**Problema 39:** ¿Cuál es el producto o productos preferenciales en la nitración de trifluorometilbenceno?



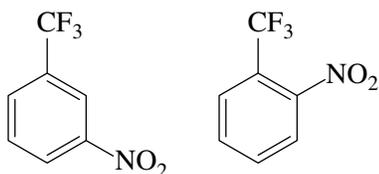
a)



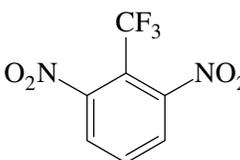
b)



c)



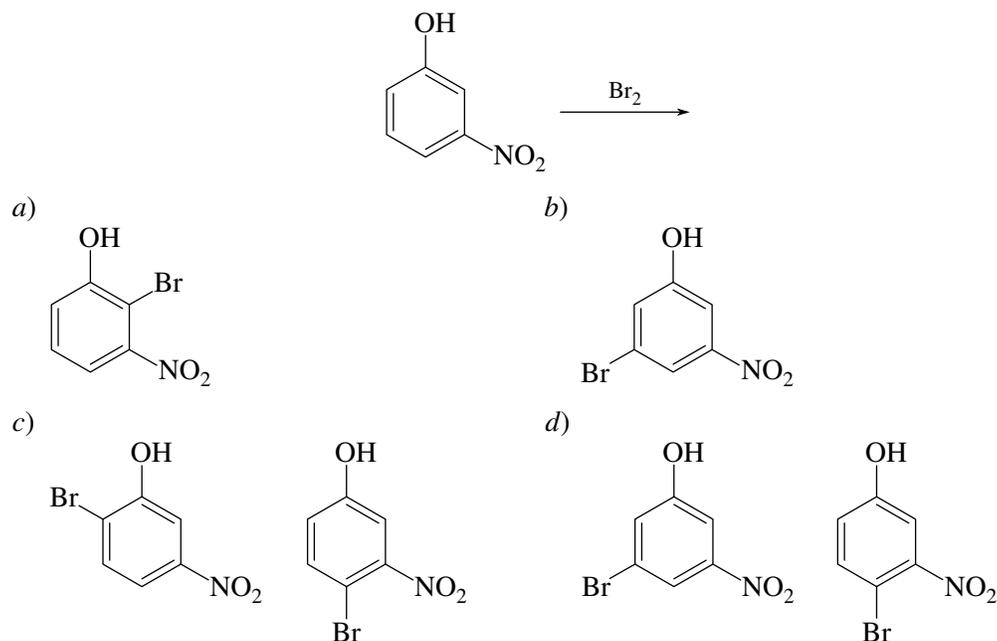
d)



**Respuesta:** inciso a).

**Explicación** El grupo trifluorometilo es fuertemente electrotractor, por lo que orienta la sustitución casi exclusivamente en posición *meta*, como se indica en el inciso a).

**Problema 40:** Prediga el o los productos mayoritarios de la siguiente sustitución electrofílica aromática.

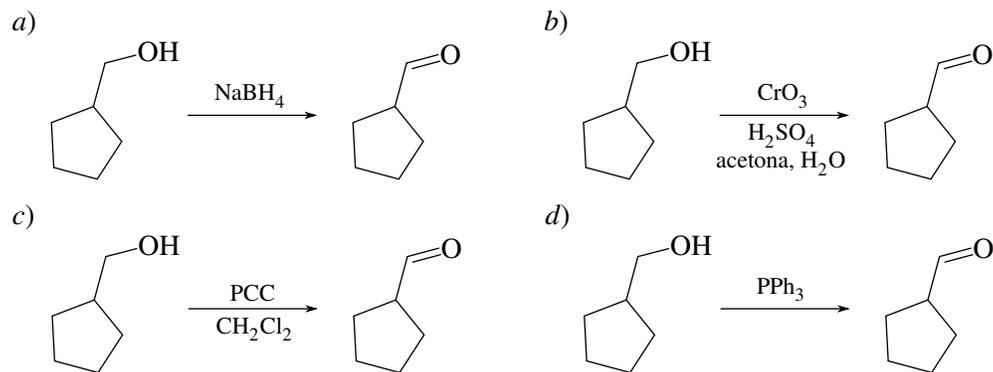


**Respuesta:** inciso c).

**Explicación** Cuando existe competición entre sustituyentes que orientan sustitución *orto/para* y aquellos que orientan sustitución *meta*, los que orientan *orto/para* tienen preferencia. El producto con el átomo de  $-Br$  entre los grupos  $-OH$  y  $-NO_2$  está desfavorecido por impedimento estérico. Por lo tanto la respuesta es el inciso c).

### 3.8 Compuestos carbonílicos

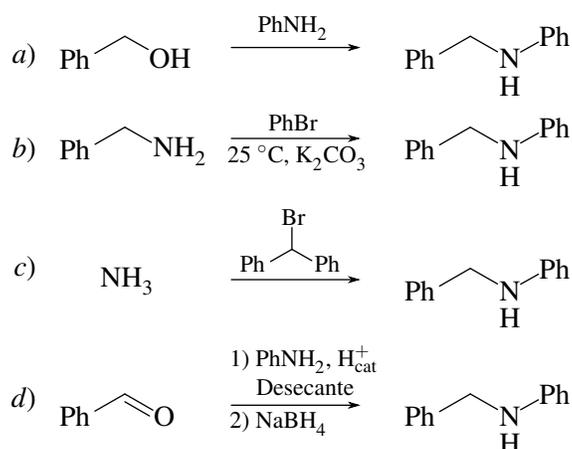
**Problema 41:** De las reacciones mostradas a continuación, sólo una funciona. Indique cuál.



Respuesta: inciso c).

**Explicación** El inciso a) es evidentemente incorrecto, ya que el borohidruro de sodio es un reductor y no un oxidante. Las condiciones de reacción del inciso b) corresponden a la oxidación de Jones, que no es posible detenerla en el aldehído, dando como producto final el ácido carboxílico y en el inciso d) se propone una reacción entre dos nucleófilos, lo cual es imposible. La respuesta correcta c), implica el uso de clorocromato de piridinio, un oxidante suave que además se emplea en condiciones anhidras, lo que evita que se forme el hidrato del aldehído y eventualmente el ácido carboxílico.

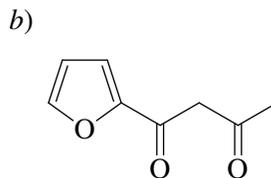
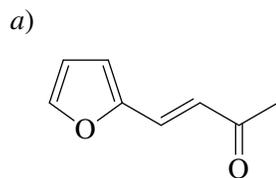
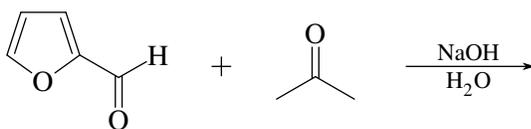
**Problema 42:** Indique cuál de las siguientes reacciones sería la mejor para obtener la *N*-bencilanilina.



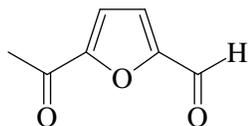
Respuesta: inciso d).

**Explicación** En el inciso a) el alcohol no es un grupo saliente y la reacción no procede, en el inciso b) el bromo benceno no hace reacciones de sustitución nucleofílica aromática con una amina, para el inciso c) el producto de la reacción es diferente al que se busca y el inciso d), mediante una aminación reductiva se forma la imina y se reduce obteniendo la amina secundaria.

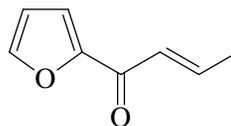
**Problema 43:** ¿Cuál es el producto de la siguiente reacción?



c)



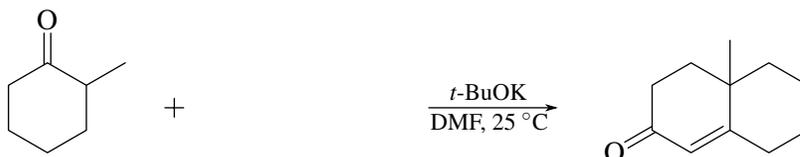
d)



**Respuesta:** inciso *d*).

**Explicación** La reacción mostrada es una condensación aldólica cruzada en la que el anión se forma en la acetona y luego ataca al aldehído. Después de la etapa de eliminación E1cB del grupo OH, se genera el doble enlace del producto final. Las otras estructuras propuestas carecen de lógica ya que en el caso de *b*), se requeriría una etapa de oxidación del alcohol en lugar de la eliminación del mismo. A la estructura del inciso *c*) le falta un átomo de carbono y la adición de un anión sobre un furano no es posible. Finalmente, la enona propuesta en el inciso *d*) requeriría que la cetona original estuviera unida al furano (fural metil cetona) y que la contraparte fuera el acetaldehído, con el problema extra de que este último también tiene hidrógenos ácidos.

**Problema 44:** ¿Cuál es el reactivo faltante en la siguiente reacción?

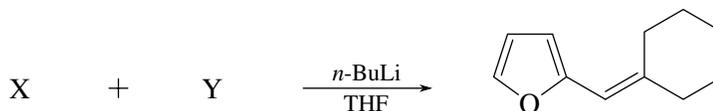


- a) Acetona.
- b) Metil vinil cetona.
- c) Acrilato de metilo.
- d) Ciclohexanona.

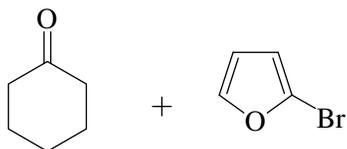
**Respuesta:** inciso *b*).

**Explicación** La reacción mostrada corresponde a una anillación de Robinson, la cual procede con la secuencia siguiente de pasos: 1) Formación del enolato termodinámico, 2) Adición conjugada del enolato sobre el doble enlace de la metil vinil cetona y 3) Condensación aldólica entre el metilo de la cadena introducida y el carbonilo de la ciclohexanona. El único reactivo que puede llevar a cabo la adición conjugada es la metil vinil cetona del inciso *b*).

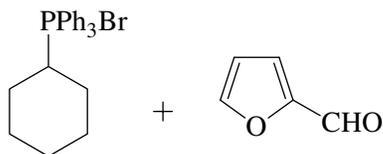
**Problema 45:** Para la reacción mostrada, indique cuál sería la combinación adecuada de materias primas (X + Y).



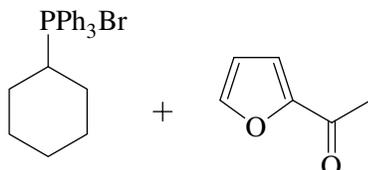
a)



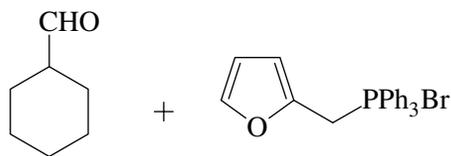
b)



c)



d)



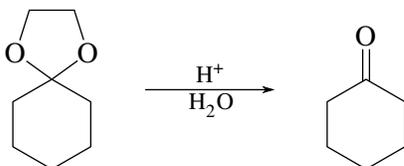
Respuesta: inciso b).

**Problema 46:** ¿Qué reactivo permite la reducción de la dimetil cetona al 2-propanol?

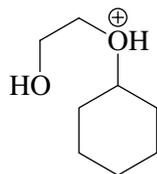
- a)  $H_2$ , Pd/C
- b) NaH
- c) PCC
- d)  $LiAlH_4$

Respuesta: inciso d).

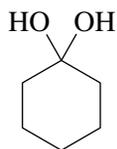
**Problema 47:** Indique cuál sería un intermediario lógico durante el mecanismo de la reacción de hidrólisis ácida de un acetal como el que se muestra en el esquema.



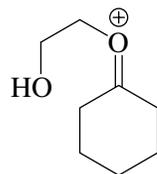
a)



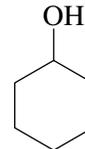
b)



c)



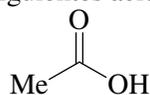
d)



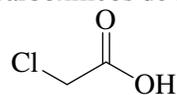
Respuesta: inciso c).

### 3.9 Ácidos carboxílicos y derivados de ácidos carboxílicos

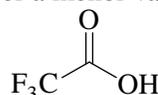
**Problema 48:** Ordene los siguientes ácidos carboxílicos de mayor a menor valor de  $pK_a$ .



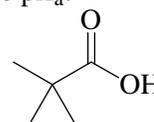
a1



a2



a3



a4

- a)  $a1 > a4 > a2 > a3$
- b)  $a1 > a4 > a3 > a2$
- c)  $a4 > a1 > a2 > a3$
- d)  $a4 > a1 > a3 > a2$

**Respuesta:** inciso c).

**Explicación** El  $pK_a$  de los ácidos carboxílicos disminuye (y por tanto su acidez aumenta) con la presencia de grupos o átomos electroattractores en la posición alfa al carboxilo. Este efecto se ve pronunciado en cuanto hay más grupos de la naturaleza mencionada. Por tanto, el que presenta mayor acidez (y menor  $pK_a$ ) es el ácido trifluoroacético (**a3**), seguido del ácido cloroacético (**a2**). Siguiendo la misma lógica, si los sustituyentes unidos al ácido carboxílico son electrodonadores, el  $pK_a$  aumenta (y la acidez disminuye), con lo que el menos ácido es el trimetilacético (**a4**), seguido del acético.

**Problema 49:** Indique cuál de las siguientes condiciones de reacción convertiría el ácido butanoico en butanamida.

- a)  $NH_3$ , 24 °C.
- b)  $Me_2NH$ , 25 °C.
- c) 1. Reactivo de Jones, 2.  $LiAlH_4$ .
- d) 1.  $SOCl_2$ , 2.  $NH_3$ .

**Respuesta:** inciso d).

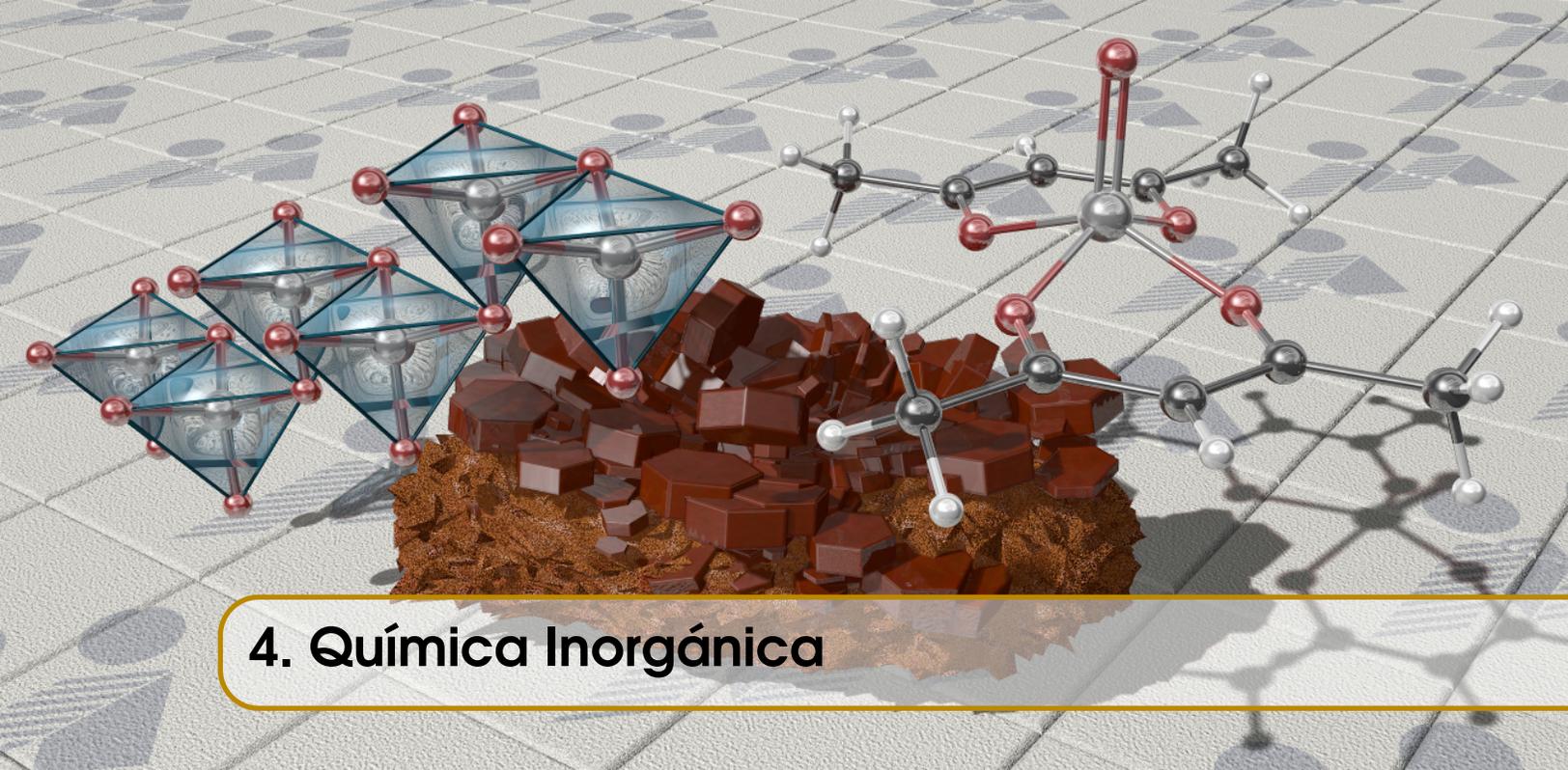
**Explicación** Las únicas condiciones de reacción que permitirían la transformación mencionada serían las indicadas en el inciso d). Lo anterior es evidente si se recuerda que el ácido carboxílico no puede formar directamente una amida por exposición a una amina (como el amoníaco), ya que la reacción más favorable sería la ácido-base, generando el carboxilato de amonio. Las condiciones de la opción d), en contraste, indican que en primer lugar el ácido es transformado en el correspondiente cloruro de acilo con cloruro de tionilo. El derivado así preparado es muy electrofílico, permitiendo el ataque del amoníaco. Además, el átomo de cloro es un excelente grupo saliente, lo que lleva a su eliminación después de la adición del amoníaco.

**Problema 50:** ¿Por cuál de las siguientes reacciones se puede obtener un éster?

- a) Hidrólisis del cloruro de ácido.
- b) Cloruro de ácido + alcohol .
- c) Ácido carboxílico + éter.
- d) Reducción de un ácido carboxílico.

**Respuesta:** inciso b).





## 4. Química Inorgánica

### 4.1 Cristal iónico

**Problema 1:** Una diferencia significativa de electronegatividad entre dos átomos enlazados sugiere un enlace que es esencialmente

- a) covalente.
- b) covalente polar.
- c) iónico.
- d) electropositivo.

Esto debido a que

- a) la electronegatividad es una propiedad atómica muy útil para discutir el carácter iónico o covalente de un enlace a través de  $\Delta\chi$  de los átomos que forman el enlace.
- b) la diferencia de electronegatividad entre los átomos que forman un enlace covalente determina su mayor o menor carácter iónico.
- c) la diferencia de electronegatividad es una medida del poder de un átomo para atraer electrones hacia sí cuando éste forma parte de un enlace covalente polar.
- d) el átomo con la mayor electronegatividad ejerce mayor atracción sobre la densidad electrónica en la región internuclear provocando una separación de cargas manifiesta que origina la interacción catión–anión.

**Respuesta:** inciso c).

**Problema 2:** Una característica inequívoca de los sólidos iónicos es que

- a) tienen los más altos puntos de fusión.
- b) tienen bajos puntos de ebullición.
- c) forman cristales.
- d) tienen fuertes energías de red.

**Respuesta:** inciso d).

Respuesta: inciso c).

**Problema 3:** Señale cuál de los cationes es el más polarizante en cada caso.

i)  $\text{Ca}^{2+}$  vs.  $\text{K}^+$

ii)  $\text{Ca}^{2+}$  vs.  $\text{Zn}^{2+}$

Respuesta: i)  $\text{Ca}^{2+}$ , ii)  $\text{Zn}^{2+}$ .

Para cada caso señale la explicación más adecuada.

i) \_\_\_\_\_

ii) \_\_\_\_\_

- Los cationes de elementos localizados a la izquierda en la tabla periódica son más electropositivos y por lo tanto más polarizantes.
- Los cationes más pequeños y/o con carga mayor tendrá un mayor poder polarizante que cationes más grandes y/o con menor carga.
- Tratándose de cationes de tamaño similar (mismo periodo) será más polarizante aquél que posea electrones en la subcapa d debido a su pobre poder apantallante.
- Los cationes con configuraciones de gases ideales será más polarizante que aquellos con electrones en orbitales d o f.

Respuesta: i) inciso b), ii) inciso c)

**Problema 4:** ¿Cuál de las siguientes sales posee el menor carácter covalente?

- $\text{CsCl}$
- $\text{CaS}$
- $\text{KI}$
- $\text{CoCl}_3$

Respuesta: inciso a).

ya que de acuerdo con las reglas de Fajans el carácter covalente disminuye

- con aniones más grandes que puedan ser polarizados más fácilmente.
- con cationes más pequeños y/o con carga mayor, pues tendrá un mayor poder polarizante.
- con cationes que posea electrones en la subcapa d debido a su pobre poder apantallante.
- con cationes de menor carga y mayor tamaño porque son poco polarizantes.

Respuesta: inciso d).

**Problema 5:** ¿Cuál de los halogenuros de K presenta mayor carácter iónico?

Respuesta: KF

ya que

- el carácter iónico aumenta con aniones más grandes que puedan ser polarizados más fácilmente.
- el carácter iónico aumenta con aniones más pequeños, pues serán menos polarizables.
- el carácter iónico aumenta cuando la razón entre los radios de cationes y aniones,  $\frac{r_+}{r_-}$ , está entre 0.732 y 1.00.
- el carácter iónico aumenta con cationes de menor carga y mayor tamaño, porque son poco polarizantes.

## Problemas resueltos

## Formulario

| Ec. de Born–Landé (B–L)   | Nomenclatura  | Ec. de Kapustinsky  |
|---|---|---|
| $U_0 = \frac{N_A A z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 (r^+ + r^-)} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$ <p>Unidades:</p> $U_0 [=] \text{ J mol}^{-1}$ $r [=] \text{ m}$ | $U_0 = \text{Energía de red}$ $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$ $v = \text{Número de iones}$ <p>en la fórmula mínima</p> $z = \text{Carga de cationes y aniones, } z^+, z^-$ $n = \text{Coeficiente de Born}$ $r = \text{Radios iónicos, } r^+, r^-$ $A = \text{Constante de Madelung}$ $1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$ | $U_0 = \frac{108 v z^+ z^-}{r^+ + r^-}$ <p>Unidades:</p> $U_0 [=] \text{ kJ mol}^{-1}$ $r [=] \text{ nm}$ |

**Problema 6:** A) Calcule el  $\Delta_f H^\ominus$  (entalpía de formación) de los yoduros del grupo 1 a partir de los siguientes datos:

| Energías (kJ mol <sup>-1</sup> ) | Li   | Na   | K    | Rb   | Cs   | I   |
|----------------------------------|------|------|------|------|------|-----|
| $\Delta_{\text{red}} H^\ominus$  | -763 | -703 | -647 | -624 | -601 |     |
| $\Delta_{\text{at}} H^\ominus$   | 161  | 108  | 90   | 82   | 78   | 106 |
| $E_i(\text{M})$                  | 526  | 502  | 424  | 408  | 381  |     |
| $E_{\text{ae}}(\text{I})$        |      |      |      |      |      | 301 |

donde:

$\Delta_{\text{red}} H^\ominus$  = Entalpía de red cristalina o reticular.

$\Delta_{\text{at}} H^\ominus$  = Entalpía de atomización.

$E_i(\text{M})$  = Primera energía de ionización de M (metales).

$E_{\text{ae}}(\text{I})$  = Primera afinidad electrónica del yodo (I).

a) 331, 314, 274, 273, 265 kJ/mol

b) -331, -314, -274, -273, -265 kJ/(K mol)

c) -271, -288, -328, -329, -337 kJ/mol

d) -271, -288, -328, -329, -337 kJ/(K mol)

Respuesta: inciso c).

B) De acuerdo con las reglas de Fajans señale cómo se incrementa el carácter covalente en esta serie de sales.

- $\text{LiI} > \text{NaI} \geq \text{KI} > \text{RbI} \geq \text{CsI}$
- $\text{LiI} < \text{NaI} < \text{KI} < \text{RbI} < \text{CsI}$
- $\text{LiI} = \text{NaI} > \text{KI} > \text{RbI} > \text{CsI}$
- $\text{LiI} > \text{NaI} > \text{KI} > \text{RbI} > \text{CsI}$

Respuesta: inciso d).

**Explicación** Las respuestas se describen a continuación:

A) Para obtener el  $\Delta_f H^\circ$  de los yoduros (que es la entalpía asociada a la formación de un mol de cualquier sustancia (especie, ión, radical, etc.) a partir de sus elementos en el estado estándar) debe construirse el ciclo de Born–Haber general para los yoduros MI. El ciclo de Born–Haber es un ciclo termodinámico que tiene como objetivo final el equilibrio de formación de una sal iónica a partir de la atomización de los elementos participantes ( $\Delta_{\text{at}} H^\circ$ ), la obtención de los iones gaseosos a partir de sus elementos atomizados ( $E_i(\text{M})$  y  $E_{\text{ac}}(\text{I})$ ) y la obtención de una mol del sólido cristalino a partir de los correspondientes iones gaseosos ( $\Delta_{\text{red}} H^\circ$ ). Es importante que recuerde que para la  $E_{\text{ac}}(\text{I})$  debe cambiar el signo ya que está reportada conforme es obtenida experimentalmente, y esto es como una energía de ionización,  $\text{I}^-(\text{g}) - e^- \longrightarrow \text{I}(\text{g})$  (al contrario de su definición), es decir  $-301 \text{ kJ/mol}$ .

| Reacción  | Li          | Na          | K           | Rb          | Cs          |                               |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------------------------|
| $\text{M}(\text{s}) \longrightarrow \text{M}(\text{g})$                               | 161         | 108         | 90          | 82          | 78          | $\Delta_{\text{at}} H^\circ$  |
| $\text{M}(\text{g}) \longrightarrow \text{M}^+(\text{g}) + 1e^-$                      | 526         | 502         | 424         | 408         | 381         | $E_i$                         |
| $(1/2) \text{I}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{I}(\text{g})$                       | 106         |             |             |             |             | $\Delta_{\text{at}} H^\circ$  |
| $\text{I}(\text{g}) + 1e^- \longrightarrow \text{I}^-(\text{g})$                      | <u>-301</u> |             |             |             |             | $-E_{\text{ac}}$              |
|   | -195        | -195        | -195        | -195        | -195        |                               |
| $\text{M}^+(\text{g}) + \text{I}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{MI}(\text{s})$     | -763        | -703        | -647        | -624        | -601        | $\Delta_{\text{red}} H^\circ$ |
| $\text{M}(\text{s}) + (1/2) \text{I}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{MI}(\text{s})$ | <b>-271</b> | <b>-288</b> | <b>-328</b> | <b>-329</b> | <b>-337</b> | $\Delta_f H^\circ$            |

B) De acuerdo con las reglas de Fajans el carácter covalente aumenta cuando aumenta el poder polarizante del catión (ya que es el que varía en la serie). El poder polarizante aumenta con la disminución del radio en los bloques s y p, de abajo a arriba en un grupo, de Cs a Li, por lo que el carácter covalente aumenta:



**Problema 7:** Calcule el  $\Delta_f H^\circ$  para el catión complejo  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}(\text{g})$  y el  $\Delta_f H^\circ$  del  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2(\text{s})$  si contamos con la siguiente información:

| Energías ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) | Cl    | Br    | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(\text{s})$ |
|-----------------------------------|-------|-------|---|
| $\Delta_{\text{at}} H^\circ$      | 121   | 112   |   |
| $E_{\text{ae}}$                   | 354   | 330   |   |
| $\Delta_f H^\circ$                |       |       | -1005   |
| Radio iónico (nm)                 | 0.181 | 0.196 | 0.260   |

- a) 930.4, 926.6 kJ/mol  
 b) 930.4, -926.6 kJ/mol  
 c) -930.4, 926.6 kJ/mol  
 d) -930.4, 926.6 kJ/(K mol)

**Respuesta:** inciso b).

**Explicación** Con el fin de encontrar el  $\Delta_f H^\circ$  para formar el catión complejo debe plantearse el ciclo de Born–Haber para el cloruro. Es importante resaltar que por tratarse de un catión complejo no se cuenta con un  $\Delta_{\text{at}} H^\circ$  ni con la primera energía de ionización por lo que, de acuerdo con la definición de entalpía de formación (entalpía asociada a la formación de un mol de cualquier sustancia, ion en este caso, a partir de sus elementos en el estado estándar,  $\text{Co} + 3 \text{N}_2 + 9 \text{H}_2 \longrightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}(\text{g}) + 2 \text{e}^-$ , esta última es una cantidad que se desconoce y que llamaremos “Y” como primera incógnita ( $\Delta_f H^\circ$  para formar el catión complejo). Tampoco conocemos la entalpía de red cristalina  $\Delta_{\text{red}} H^\circ$ , pero podemos calcular la energía de red  $U_0$  utilizando la ecuación de Kapustinsky, esto porque se cuenta con datos limitados sobre los cristales iónicos involucrados.

| Ciclo de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(\text{s})$  | Energías (kJ/mol) |                               |
|---|-------------------|-------------------------------|
| $2((1/2) \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Cl}(\text{g}))$  | $2(121) = 242$    | $\Delta_{\text{at}} H^\circ$  |
| $2(\text{Cl}(\text{g}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{g}))$   | $2(-354) = -708$  | $E_{\text{ae}}$               |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2 \text{Cl}^-(\text{g}) \longrightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(\text{s})$ | $(U_0)_1$         | $\Delta_{\text{red}} H^\circ$ |
| $\text{Co} + 3 \text{N}_2 + 9 \text{H}_2 \longrightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}(\text{g}) + 2 \text{e}^-$          | Y                 |                               |
| $\text{Co} + 3 \text{N}_2 + 9 \text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(\text{s})$     | -1005             | $\Delta_f H^\circ$            |

Cálculo de  $(U_0)_1$  para el  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(\text{s})$  con la ecuación de Kapustinsky.

$$(U_0)_1 = \frac{108vz^+z^-}{r^+ + r^-} = \frac{(108)(3)(2)(-1)}{0.260 + 0.181} = -1469.4 \text{ kJ/mol}$$

Con el valor de  $(U_0)_1 = -1469.4$  ya se puede despejar del ciclo la primera incógnita Y.

$$Y = -1005 - 242 + 708 + 1469.4 = 930.4$$

$$\Delta_f H^\circ([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}(\text{g})) = 930.4 \text{ kJ/mol}$$

Para calcular el  $\Delta_f H^\ominus$  del  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2(\text{s})$  (que es nuestra segunda incógnita a la que podemos llamar  $X$ ), se construye el ciclo de Born–Haber para el bromuro y, de la misma manera que el ciclo anterior, el  $\Delta_{\text{red}} H^\ominus$  se aproxima con  $(U_0)_2$  mediante la ecuación de Kapustinsky nuevamente. Para este paso  $Y$  ya se conoce.

$$(U_0)_2 = \frac{108vz^+z^-}{r^+ + r^-} = \frac{(108)(3)(2)(-1)}{0.260 + 0.196} = -1421.05 \text{ kJ/mol}$$

| Ciclo de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2(\text{s})$  | Energías (kJ/mol) |                                |
|---|-------------------|--------------------------------|
| $2((1/2) \text{Br}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Br}(\text{g}))$  | $2(112) = 224$    | $\Delta_{\text{at}} H^\ominus$ |
| $2(\text{Br}(\text{g}) + e^- \longrightarrow \text{Br}^-(\text{g}))$  | $2(-330) = -660$  | $E_{\text{ae}}$                |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2 \text{Br}^-(\text{g}) \longrightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2(\text{s})$ | $-1421.05$        | $(U_0)_2$                      |
| $\text{Co} + 3 \text{N}_2 + 9 \text{H}_2 \longrightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}(\text{g}) + 2 e^-$                 | $Y = 930.4$       | $\Delta_f H^\ominus$           |
| $\text{Co} + 3 \text{N}_2 + 9 \text{H}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2(\text{s})$     | $X$               | $\Delta_f H^\ominus$           |

Como ya se conoce  $Y$ , puede sustituirse su valor en el ciclo para el bromuro y entonces se puede obtener el  $\Delta_f H^\ominus$  del  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2(\text{s})$ .

$$X = 224 - 660 - 1421.05 + 930.4 = -926.65$$

$$\Delta_f H^\ominus([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2(\text{s})) = -926.65 \text{ kJ/mol}$$

**Problema 8:** A partir de los datos para el CaO calcule la afinidad electrónica ( $E_{\text{ae}}$ ) del  $\text{O}^{2-}$  y explique el por qué del signo de ésta.

- Estructura cristalina tipo NaCl,  $A = 1.747$
  - Radio interiónico,  $2.4 \text{ \AA}$ , ( $1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$ )
  - Exponente de Born,  $n = 8$
  - $\Delta_f H^\ominus(\text{CaO}(\text{s})) = -635 \text{ kJ/mol}$
  - $E_{i1}(\text{Ca}^+) = 590 \text{ kJ/mol}$
  - $E_{i2}(\text{Ca}^{2+}) = 1146 \text{ kJ/mol}$
  - $\Delta_{\text{at}} H^\ominus(\text{calcio}) = 177 \text{ kcal/mol}$
  - $\Delta_{\text{at}} H^\ominus(\text{oxígeno}) = 249 \text{ kcal/mol}$
- a)  $744.3 \text{ kJ/mol}$ , se reporta con el signo invertido porque por convención se obtiene experimentalmente como energía de ionización.
  - b)  $-744.3 \text{ kJ/mol}$ , se invierte el signo porque se calcula como energía de ionización y se reportan así.
  - c)  $-744.3 \text{ kJ/Kmol}$ , se reporta con el signo invertido porque por convención se reporta como una energía de ionización.
  - d)  $744.3$ , se invierte el signo porque se calcula como energía de ionización y se reportan así.

**Respuesta:** inciso c).

**Explicación** Se calcula  $\Delta_{\text{red}} H^\ominus$  utilizando la aproximación de la  $U_0$  con la ecuación de Born–Landé del formulario y los datos proporcionados, previamente convirtiendo a metros el radio interiónico mediante una regla de tres.

$$1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m} \implies x = 2.4 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$2.4 \text{ \AA} = x \text{ m}$$

$$U_0 = \frac{N_A A z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0(r^+ + r^-)} \left(1 - \frac{1}{n}\right) = \frac{1.39 \times 10^{-4} A z^+ z^-}{r^+ + r^-} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (4.1)$$

donde la sustitución de las constantes  $N_A$ ,  $e$  y  $\epsilon_0$  dan como resultado un valor de  $1.39 \times 10^{-4}$  con unidades de  $\text{J m mol}^{-1}$ . Para  $z^+ = 2$  (catión  $\text{Ca}^{2+}$ ) y  $z^- = -2$  (anión  $\text{O}^{2-}$ ) con  $r^+ + r^- = 2.4 \times 10^{-10} \text{ m}$ ,  $A = 1.747$  y  $n = 8$ , la ecuación queda

$$U_0 = \frac{(1.39 \times 10^{-4})(1.747)(2)(-2)}{2.4 \times 10^{-10}} \left(1 - \frac{1}{8}\right) = -3541.314.58 \text{ J/mol}$$

$$U_0 = -3541.3 \text{ kJ/mol}$$

Posteriormente se construye el ciclo de Born-Haber para el óxido de calcio en donde podemos sustituir el valor encontrado para  $U_0$ . Solamente tenemos como incógnita la  $E_{ae}$  total ( $\text{O(g)} + 2e^- \longrightarrow \text{O}^{2-}(\text{g})$ ) del oxígeno que corresponde a la suma de las energías de la primera afinidad electrónica,  $E_{ae1}$ ,  $\text{O(g)} + 1e^- \longrightarrow \text{O}^-(\text{g})$ , y la segunda afinidad electrónica,  $E_{ae2}$ ,  $\text{O}^-(\text{g}) + 1e^- \longrightarrow \text{O}^{2-}(\text{g})$ .

|  | Energías (kJ/mol) |                        |
|--|-------------------|------------------------|
| $\text{Ca(s)} \longrightarrow \text{Ca(g)}$  | 177               | $\Delta_{at}H^\ominus$ |
| $\text{Ca(g)} \longrightarrow \text{Ca}^+(\text{g}) + 1e^-$                        | 590               | $E_{i1}$               |
| $\text{Ca}^+(\text{g)} \longrightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{g}) + 1e^-$            | 1146              | $E_{i2}$               |
| $(1/2) \text{O}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{O(g)}$                           | 249               | $\Delta_{at}H^\ominus$ |
| $\text{O(g)} + 2e^- \longrightarrow \text{O}^{2-}(\text{g})$                       | X                 | $E_{ae1} + E_{ae2}$    |
| $\text{Ca}^{2+}(\text{g}) + \text{O}^{2-}(\text{g}) \longrightarrow \text{CaO(s)}$ | -3541.3           | $U_0$                  |
| $\text{Ca(s)} + (1/2) \text{O}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO(s)}$          | -635              | $\Delta_f H^\ominus$   |

Despejando del ciclo tenemos que:

$$X = -635 - 177 - 590 - 1146 - 249 + 3541.3 = 744.3$$

El resultado que debe reportarse por convención es  $-744.3$ . El signo se reporta invertido pues experimentalmente se obtiene como una energía de ionización,  $\text{O}^{2-}(\text{g}) - 2e^- \longrightarrow \text{O(g)}$ .

**Problema 9:** Calcule la energía de red cristalina para el NaCl y para el CaCl<sub>2</sub>. ¿Qué efecto tiene la carga iónica sobre esta energía?

| Energías (kJ/mol)             | Ca   | Cl  | Na  | CaCl <sub>2</sub> (s) | NaCl(s) |
|-------------------------------|------|-----|-----|-----------------------|---------|
| $\Delta_{\text{at}}H^\ominus$ | 177  | 121 | 108 |                       |         |
| $E_{i1}(\text{M})$            | 590  |     | 502 |                       |         |
| $E_{i2}(\text{M})$            | 1146 |     |     |                       |         |
| $E_{\text{ae}}(\text{Cl})$    |      | 354 |     |                       |         |
| $\Delta_{\text{f}}H^\ominus$  |      |     |     | -798                  | -410    |

- a) 787 kJ/mol, 2245 kJ/mol, sales con iones más cargados suelen tener mayores energías de red.  
 b) -787 kJ/mol, -2245 kJ/mol, sales con iones más cargados suelen tener mayores energías de red.  
 c) 787 kJ/Kmol, 2245 kJ/Kmol, sales con iones más cargados suelen tener mayores energías de red.  
 d) -787 kJ/mol, -2245 kJ/mol, sales con iones más cargados suelen tener menores energías de red.

**Respuesta:** inciso d).

**Explicación** Se plantea un ciclo de Born-Haber para cada sal, de ahí se despeja el valor del  $\Delta_{\text{red}}H$ .

| Ciclo para NaCl  | Energías |                               |
|--|----------|-------------------------------|
| $\text{Na(s)} \longrightarrow \text{Na(g)}$                                    | 108      | $\Delta_{\text{at}}H^\ominus$ |
| $\text{Na(g)} \longrightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}^-$              | 502      | $E_i$                         |
| $(1/2) \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Cl(g)}$                     | 121      | $\Delta_{\text{at}}H^\ominus$ |
| $\text{Cl(g)} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$              | -354     | $E_{\text{ae}}$               |
| $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{NaCl(s)}$ | X        | $\Delta_{\text{red}}H$        |
| $\text{Na(s)} + (1/2) \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NaCl(g)}$    | -410     | $\Delta_{\text{f}}H^\ominus$  |

$$X = \Delta_{\text{red}}H(\text{NaCl}) = -410 - 108 - 502 - 121 + 354 = -787 \text{ kJ/mol}$$

| Ciclo para CaCl <sub>2</sub>   | Energías   |                                |
|--|------------|--------------------------------|
| $\text{Ca(s)} \longrightarrow \text{Ca(g)}$  | 177        | $\Delta_{\text{at}}H^\ominus$  |
| $\text{Ca(g)} \longrightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{g}) + 2 \text{e}^-$                       | 590 + 1146 | $E_{i1} + E_{i2}$              |
| $\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{Cl(g)}$                                       | 2(121)     | $2\Delta_{\text{at}}H^\ominus$ |
| $2 \text{Cl(g)} + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cl}^-(\text{g})$                      | 2(-354)    | $2E_{\text{ae}}$               |
| $\text{Ca}^{2+}(\text{g}) + 2 \text{Cl}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{CaCl}_2(\text{s})$ | X          | $\Delta_{\text{red}}H$         |
| $\text{Ca(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CaCl}_2(\text{g})$               | -798       | $\Delta_{\text{f}}H^\ominus$   |

$$X = \Delta_{\text{red}}H(\text{CaCl}_2) = -798 - 177 - (590 + 1146) - 2(121) - 2(-354) = -2245 \text{ kJ/mol}$$

Salas con iones más cargados suelen tener menores energías de red (más negativas), se desprende más energía por la formación de la red al aumentar la carga de los iones.

**Problema 10:** Explique la diferencia entre las energías de red teórica y “experimental” del  $\text{NiF}_2$ . Calcule ambas a partir de los siguientes datos:

| $\text{NiF}_2(\text{s})$                         | Níquel   | Flúor   |
|--|--|---|
| Estructura de rutilo, $A = 2.385$                | $\Delta_{\text{at}}H^\ominus = 357 \text{ kJ/mol}$ | $\Delta_{\text{at}}H^\ominus = 79 \text{ kJ/mol}$ |
| Radio interiónico, $r^+ + r^- = 2.0 \text{ \AA}$ | $E_{i1} = 737.2 \text{ kJ/mol}$                    | $E_{\text{ac}} = 335 \text{ kJ/mol}$              |
| Coefficiente de Born, $n = 8$                    | $E_{i2} = 1753.2 \text{ kJ/mol}$                   |   |
| $\Delta_f H^\ominus = -789 \text{ kJ/mol}$       |  |   |

- La aproximación de B–L solo toma en cuenta el cambio en la energía coulombica y la de Born, 2900.7 y 3124.4 kJ/mol.
- La aproximación de B–L solo toma en cuenta el cambio en la energía coulombica y la de Born,  $-2900.7$  y  $-3124.4$  kJ/mol.
- La aproximación de B–L solo toma en cuenta el cambio en la energía coulombica,  $-2900.7$  y  $-3124.4$  kJ/mol.
- La aproximación de B–L solo toma en cuenta el cambio en la energía coulombica, 2900.7 y 3124.4 kJ/Kmol.

**Respuesta:** inciso b).

**Explicación** La energía de red teórica se calcula a partir de la ecuación de Born–Landé (B–L), mientras que la experimental se obtiene a partir del ciclo termodinámico de Born–Haber.

**Energía de red teórica.** Ecuación de Born–Landé.

Se retoma la ecuación (4.1) del problema 8 ubicada en la página 67,

$$U_0 = \frac{1.39 \times 10^{-4} A z^+ z^-}{r^+ + r^-} \left( 1 - \frac{1}{n} \right),$$

haciendo previamente un cambio de unidades para el valor del radio interiónico con  $1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$  mediante una regla de tres.

$$\begin{aligned} 1 \text{ \AA} &= 1 \times 10^{-10} \text{ m} \implies x = 2 \times 10^{-10} \text{ m} \\ 2 \text{ \AA} &= x \text{ m} \end{aligned}$$

Sustituyendo  $z^+ = 2$  (catión  $\text{Ni}^{2+}$ ) y  $z^- = -1$  (anión  $\text{F}^-$ ) con  $r^+ + r^- = 2.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ ,  $A = 2.385$  y  $n = 8$ ,

$$\begin{aligned} U_0 &= \frac{(1.39 \times 10^{-4})(2.385)(2)(-1)}{2.0 \times 10^{-10}} \left( 1 - \frac{1}{8} \right) = -2900756.25 \text{ J/mol} \\ U_0 &= -2900.76 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

**Energía de red experimental.** Ciclo de Born–Haber.

Del ciclo de Born–Haber puede despejarse la entalpía de red, denotada como incógnita  $X$ .

| Ciclo para NiF <sub>2</sub>  | Energías (kJ/mol) |                                 |
|--|-------------------|---------------------------------|
| Ni(s) → Ni(g)  | 357               | $\Delta_{\text{at}}H^\ominus$   |
| Ni(g) → Ni <sup>+</sup> (g) + 1 e <sup>-</sup>                     | 737.2             | $E_{i1}$                        |
| Ni <sup>+</sup> (g) → Ni <sup>2+</sup> (g) + 1 e <sup>-</sup>      | 1753.2            | $E_{i2}$                        |
| 2((1/2) F <sub>2</sub> (g) → F(g))                                 | 2(79)             | 2 $\Delta_{\text{at}}H^\ominus$ |
| 2(F(g) + e <sup>-</sup> → F <sup>-</sup> (g))                      | 2(-335)           | 2 $E_{\text{ae}}$               |
| Ni <sup>2+</sup> (g) + 2 F <sup>-</sup> (g) → NiF <sub>2</sub> (s) | X                 | $\Delta_{\text{red}}H$          |
| Ni(s) + F <sub>2</sub> (g) → NiF <sub>2</sub> (g)                  | -789              | $\Delta_{\text{f}}H^\ominus$    |

$$X = \Delta_{\text{red}}H = -789 - 357 - (737.2 + 1753.2) - 2(79) - 2(-335) = -3124.4 \text{ kJ/mol}$$

En relación a la comparación entre  $U_0$  y la  $\Delta_{\text{red}}H$ , lo que puede decirse es que la diferencia entre los valores obtenidos se atribuye a que la ecuación de B-L que se usó para calcular  $U_0$  solo toma en cuenta los cambios en dos energías, la  $U_{\text{coulómbica}}$  (energía coulombica) y la  $U_{\text{Born}}$  (energía de Born) de la  $U_0$  total, dejando fuera cualquier otro cambio energético que pudiera llevarse a cabo.

## 4.2 Química covalente

**Problema 11:** La variación de los puntos de fusión para los grupos 1 y 17 son únicas en la tabla periódica ya que reflejan la fuerza de las interacciones \_\_\_\_\_ (grupo 17) \_\_\_\_\_ (grupo 1) de los elementos en su estado estándar.

|                       |                |                 |                 |                |    |
|-----------------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|----|
| G17                   | F <sub>2</sub> | Cl <sub>2</sub> | Br <sub>2</sub> | I <sub>2</sub> |    |
| $T_{\text{vap}}$ (°C) | -219           | -101            | -7              | 114            |    |
| G1                    | Li             | Na              | K               | Rb             | Cs |
| $T_{\text{vap}}$ (°C) | 181            | 98              | 64              | 39             | 29 |

- covalentes e iónicas
- intramoleculares e intermoleculares
- intermoleculares e interatómicas
- moleculares y electrostáticas

**Respuesta:** inciso c).

Esto puede racionalizarse de la siguiente manera:

- Al descender en el grupo 17 los elementos resultan cada vez más polarizables, mientras que en el grupo 1 sucede lo contrario al ascender en el grupo.
- Al descender en el grupo 1, la tendencia obedece al decremento del traslape orbital  $ns-ns$ ; mientras que al ascender en el grupo 17 se presenta la disminución de la polarizabilidad debilitando así las fuerzas intermoleculares.
- El enlace metal-metal se hace más fuerte al ascender en el grupo 1, mientras que las repulsiones entre los electrones de valencia debilitan los enlaces sencillos en X<sub>2</sub> (grupo 17).
- La tendencia en el grupo 1 reflejan la mayor contribución covalente en esta clase de interacciones, mientras que en el grupo 17 reflejan la importancia de las repulsiones electrónicas que debilitan los enlaces sencillos en X<sub>2</sub> al ascender en el grupo.

**Respuesta:** inciso b).

**Problema 12:** ¿Cuál es el estado de oxidación del xenón en cada una de las siguientes especies?

- i)  $\text{XeO}_3$       ii)  $\text{XeF}_4$       iii)  $\text{XeO}_2\text{F}_2$       iv)  $\text{XeO}_4$       v)  $\text{XeF}_2$
- a) VI, IV, VI, VIII, II  
 b) III, IV, IV, IV, II  
 c) VI, IV, IV, VIII, II  
 d) III, IV, VIII, VIII, II

**Respuesta:** inciso a).

**Problema 13:** ¿Cuál de los siguientes estados de oxidación podría presentar alguno de los elementos del grupo que encabeza el boro?

- a) III, II  
 b) VI, III  
 c) III, I  
 d) I, II

**Respuesta:** inciso c).

**Problema 14:** ¿Cuál(es) de entre los siguientes ordenamientos en función de la energía de enlace sencillo es (son) correcto(s)?

- a)  $\text{B-H} > \text{N-H} > \text{O-H} > \text{F-H}$   
 b)  $\text{O-H} > \text{S-H} > \text{Se-H} > \text{Te-H}$   
 c)  $\text{F-F} > \text{Cl-Cl} > \text{Br-Br} > \text{I-I}$   
 d)  $\text{N-N} > \text{P-P} > \text{As-As} \gg \text{Sb-Sb}$

**Respuesta:** inciso b).

**Problema 15:** Los hidruros de berilio y boro se enlazan a través de enlaces covalentes de tipo \_\_\_\_\_, formando hidruros poliméricos.

- a) dativo  
 b) Sigma,  $\sigma$   
 c) pi,  $\pi$   
 d) 3 centros-2 electrones

**Respuesta:** inciso d).

**Problema 16:** El disolvente inorgánico  $\text{BrF}_3$  es un compuesto interhalógeno que puede comportarse como ácido o como base de Lewis, ya que al autoionizarse da lugar a las especies  $\text{BrF}_2^+$  y  $\text{BrF}_4^-$ . Prediga con cuál de los siguientes solutos actuaría como un ácido de Lewis.

- a)  $\text{SbF}_5$   
 b)  $\text{CsF}$   
 c)  $\text{SeF}_6$   
 d)  $\text{BCl}_3$

**Respuesta:** inciso a).

**Problema 17:** Los trihaluros de boro  $\text{BX}_3$  forman aductos con amoníaco,  $\text{NH}_3$ . Se sabe que la acidez de Lewis varía en el siguiente orden:  $\text{BI}_3 > \text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$ . ¿Cómo se podría explicar este comportamiento?

- a) Por la electronegatividad de los halógenos.
- b) Por el efecto estérico del halógeno.
- c) Por la interacción entre el boro y el halógeno.
- d) Por la geometría de los aductos formados.

**Respuesta:** inciso c).

**Problema 18:** La fuerza de los enlaces múltiples homonucleares formados por Si, P y S ( $R_2Si=SiR_2$ ,  $RP=PR$ ,  $R_2S=S$ ), donde R es un sustituyente voluminoso, presenta el siguiente orden (¿Cómo se podría explicar este comportamiento?):

- a)  $R_2Si=SiR_2 > RP=PR > R_2S=S$ , porque más sustituyentes previenen contra el ataque nucleofílico y la oligomerización.
- b)  $R_2Si=SiR_2 < RP=PR < R_2S=S$ , porque se incrementa la eficiencia del traslape y disminuye la longitud del enlace.
- c)  $R_2Si=SiR_2 < RP=PR < R_2S=S$ , porque los pares electrónicos libres favorecen la estabilidad cinética del enlace.
- d)  $R_2Si=SiR_2 > RP=PR > R_2S=S$ , porque se incrementa la eficiencia del traslape y aumenta la longitud del enlace.

**Respuesta:** inciso b).

**Problema 19:** Una posible explicación de las notables diferencias en propiedades físicas y químicas de los óxidos del C y Si puede ser:

- a) porque la fuerza del enlace disminuye al descender en un grupo.
- b) por la diferente geometría de ambas especies
- c) por el tipo de enlace presente en las especies.
- d) porque el incremento de la diferencia de electronegatividad entre los átomos desfavorece el enlace.

**Respuesta:** inciso c).

### 4.3 Geometría molecular

**Problema 20:** El cloruro de amonio y el bromuro de tetrametilamonio se pueden formar por protonación del amoniaco y la metilación de la trimetilamina con HCl y  $CH_3Br$  respectivamente. La geometría alrededor del átomo de nitrógeno en las sales de amonio es diferente a la del amoniaco. ¿Qué geometría presentan el bromuro de tetrametilamonio, la trimetilamina y el amoniaco? ¿Por qué ocurre este cambio de geometría en las sales de amonio respecto al amoniaco?

- a) Geometría plana trigonal, geometría tetraédrica, geometría piramidal. Rehibridización del átomo de nitrógeno.
- b) Geometría piramidal, geometría plana trigonal, geometría tetraédrica. Repulsión estérica.
- c) Geometría tetraédrica, geometría piramidal, geometría piramidal. No hay cambio de hibridación del átomo de nitrógeno.
- d) Geometría piramidal, geometría piramidal, geometría plana trigonal. Rearreglo electrónico.

**Respuesta:** inciso c).

**Problema 21:** El átomo de azufre pertenece al grupo 16 de la tabla periódica y el átomo de flúor al grupo 17. Se conocen los compuestos  $\text{SF}_4$  y  $\text{SF}_6$ ; el primero es un gas muy corrosivo que libera ácido fluorhídrico al ser expuesto a la humedad; mientras que el segundo es un gas de invernadero inerte a la humedad. ¿Qué geometrías se pueden proponer para el átomo de azufre en estas moléculas de acuerdo con la Teoría de Repulsión de los Pares de Valencia (VSEPR por sus siglas en inglés)?

- De balancín; octaédrica
- Plano cuadrada; prisma trigonal
- Tetraédrica; antiprisma trigonal
- Tetraédrica; octaédrica

**Respuesta:** inciso a).

**Problema 22:** Asigne los valores de los ángulos H–E–H (donde E = calcógeno) en los siguientes compuestos:

- $\text{H}_2\text{O}$ ,  $104.5^\circ$ ;  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $90.2^\circ$ ;  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $90.6^\circ$ ;  $\text{H}_2\text{Te}$ ,  $92.1^\circ$
- $\text{H}_2\text{O}$ ,  $90.2^\circ$ ;  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $90.6^\circ$ ;  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $92.1^\circ$ ;  $\text{H}_2\text{Te}$ ,  $104.5^\circ$
- $\text{H}_2\text{O}$ ,  $104.5^\circ$ ;  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $92.1^\circ$ ;  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $90.6^\circ$ ;  $\text{H}_2\text{Te}$ ,  $90.2^\circ$
- $\text{H}_2\text{O}$ ,  $104.5^\circ$ ;  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $90.6^\circ$ ;  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $90.2^\circ$ ;  $\text{H}_2\text{Te}$ ,  $92.1^\circ$

**Respuesta:** inciso c).

**Problema 23:** Los haluros de tionilo son moléculas que presentan una geometría piramidal. Asigne los valores de los ángulos X–S(O)–X en los haluros de tionilo:

- $\text{OSF}_2$ ,  $98.2^\circ$ ;  $\text{OSCl}_2$ ,  $96.2^\circ$ ;  $\text{OSBr}_2$ ,  $92.3^\circ$
- $\text{OSF}_2$ ,  $96.2^\circ$ ;  $\text{OSCl}_2$ ,  $98.2^\circ$ ;  $\text{OSBr}_2$ ,  $92.3^\circ$
- $\text{OSF}_2$ ,  $92.3^\circ$ ;  $\text{OSCl}_2$ ,  $98.2^\circ$ ;  $\text{OSBr}_2$ ,  $96.2^\circ$
- $\text{OSF}_2$ ,  $92.3^\circ$ ;  $\text{OSCl}_2$ ,  $96.2^\circ$ ;  $\text{OSBr}_2$ ,  $98.2^\circ$

**Respuesta:** inciso d).

**Problema 24:** Relacione las siguientes columnas:

MOLÉCULAS

- $\text{SO}_2\text{Cl}_2$
- $\text{H}_2\text{O}$
- $\text{SF}_6$
- $\text{XeF}_2$
- $\text{BF}_3$

GEOMETRÍAS

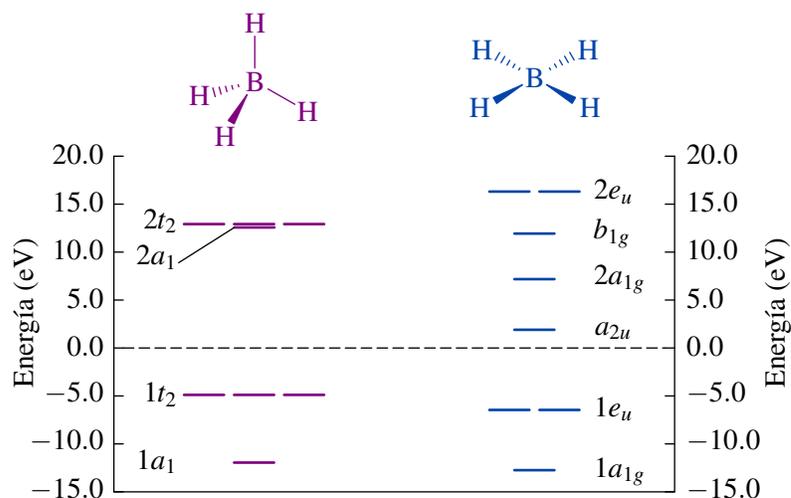
- Plana trigonal
- Tetraédrica
- Octaédrica
- Angular
- Lineal
- Plano cuadrada

1. F; 2. B; 3. C; 4. D, 5. A
1. B; 2. B; 3. C; 4. E, 5. A
1. E; 2. D; 3. B; 4. A, 5. B
1. B; 2. D; 3. C; 4. E, 5. A

**Respuesta:** inciso d).

**Problema 25:** Con ayuda del diagrama de Walsh<sup>1</sup> de los orbitales moleculares para las geometrías tetraédrica y plano cuadrada del sistema  $\text{BH}_4$ , indique la geometría del anión  $\text{BH}_4^-$ . Justifique su respuesta.

<sup>1</sup>Los valores de las energías de los orbitales en este diagrama fueron calculados con el software GAMESS-US (<http://www.msg.ameslab.gov/gameSS/>).



- Plano cuadrado, el orbital HOMO tiene una mayor energía y el  $\Delta(\text{HOMO-LUMO})$  es mayor.
- Tetraédrica, el orbital HOMO tiene una menor energía y el  $\Delta(\text{HOMO-LUMO})$  es mayor.
- Plano cuadrado, el orbital HOMO tiene una mayor energía y el  $\Delta(\text{HOMO-LUMO})$  es menor.
- Tetraédrica, el orbital HOMO tiene una menor energía y el  $\Delta(\text{HOMO-LUMO})$  también es menor.

**Respuesta:** inciso b).

#### 4.4 Química de Coordinación

**Problema 26:** De acuerdo con la Teoría de Campo Cristalino (TCC), ¿qué significa en general que un complejo sea de bajo espín?

- Se refiere a un complejo que presenta la mayoría o todos sus electrones desapareados.
- Tiene que ver con el desdoblamiento de un complejo octaédrico.
- Se aplica a la configuración electrónica de complejos tetraédricos.
- Es un complejo que presenta la mayoría o todos sus electrones apareados.

**Respuesta:** inciso d).

**Problema 27:** Los siguientes compuestos presentan una geometría octaédrica. Por sus configuraciones electrónicas y de acuerdo a la TCC, ¿cuál de ellos es diamagnético?

- [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>
- [Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]SO<sub>4</sub>
- [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>

**Respuesta:** inciso a).

**Problema 28:** De forma general y dentro del marco de la Teoría de Campo Ligante (TCL), ¿cómo se podría definir la serie espectroquímica?

- a) Lista de compuestos de coordinación de acuerdo con su color.
- b) Lista de ligantes de acuerdo con sus propiedades estéricas y electrónicas.
- c) Lista de ligantes de acuerdo con sus propiedades electrodonadoras  $\sigma$  y  $\pi$  así como propiedades electroceptoras  $\pi$ .
- d) Lista de elementos metálicos de acuerdo con su configuración electrónica.

**Respuesta:** inciso c).

**Problema 29:** Identifique el metal de transición M en cada uno de los siguientes incisos:

- Metal de la segunda serie de transición con configuración  $d^8$  en el complejo plano cuadrado  $MCl_2(NH_3)_2$  que presenta dos bandas de tensión  $\nu(M-Cl)$  en el infrarrojo.
  - $K_3[M(CN)_6]$  en el que M es un metal de la primera serie de transición y el complejo presenta tres pares electrónicos apareados.
  - Metal de la primera serie de transición  $[M(H_2O)_6]_3^+$  cuyo complejo tiene tres electrones desapareados.
- a) Mo, Cr, Mn
  - b) Pd, Co, Cr
  - c) Rh, Fe, Co
  - d) Ru, Mn, Ni

**Respuesta:** inciso b).

**Problema 30:** En la siguiente tabla se consignan los momentos magnéticos, en magnetones de Bohr, de varios compuestos de coordinación:

| Complejo                          | Momento magnético ( $\mu_B$ ) |
|-----------------------------------|-------------------------------|
| oxopentaclorocromato(V) de amonio | 1.82                          |
| hexaiodomanganato(IV) de potasio  | 3.82                          |
| hexacianoferrato(III) de potasio  | 2.40                          |
| cloruro de hexaaminhierro(II)     | 5.45                          |

Prediga la estabilidad de estos compuestos de acuerdo con la ocupación de los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g^*$  de acuerdo con la teoría del campo cristalino para cada compuesto. (Recuerde que la ocupación de orbitales de antienlace conlleva una desestabilización.)

- a) Lábil, inerte, inerte, lábil
- b) Inerte, inerte, lábil, lábil
- c) Inerte, lábil, inerte, lábil
- d) Inerte, lábil, lábil, inerte

**Respuesta:** inciso a).

## 4.5 Química Organometálica

**Problema 31:** ¿Cuáles de los siguientes compuestos son considerados organometálicos? 1.  $NaOCH_3$ , 2. Ferroceno, 3.  $NaCH_3$ , 4.  $n-BuLi$ , 5.  $t$ -butóxido de potasio, 6. TMS (tetrametilsilano)

- a) 1, 2, 3 y 4
- b) 2, 3, 4 y 5
- c) 2, 3, 4 y 6
- d) 3, 4, 5 y 6

**Respuesta:** inciso c).

**Problema 32:** De acuerdo con la cuenta covalente, ¿con cuántos electrones contribuyen los siguientes ligantes? alilo, fosfina, cloruro,  $\eta^5$ -ciclopentadienilo y  $\eta^6$ -benceno.

- 3, 1, 2, 5, 6
- 3, 2, 1, 5, 6
- 4, 2, 2, 6, 6
- 3, 2, 2, 6, 6

**Respuesta:** inciso b).

**Problema 33:** ¿Cuál de los siguientes compuestos cumplen con la regla de los 18 electrones?

1. Ferroceno,  $\eta^5$ -Cp<sub>2</sub>Fe
2. Cobaltoceno,  $\eta^5$ -Cp<sub>2</sub>Co
3. bis(benceno)cromo, ( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Cr
4. Tricloro(etileno)platino de potasio (Sal de Zeise)
5. Tetracarbonilníquel, Ni(CO)<sub>4</sub>
6.  $\eta^5$ -CpMo(NO)<sub>2</sub>Cl

- 1, 2, 3, 5
- 1, 3, 5, 6
- 1, 2, 4, 5
- 1, 2, 3, 4

**Respuesta:** inciso b).

**Problema 34:** En la siguiente tabla se presentan las frecuencias de tensión del monóxido de carbono y de tres complejos carbonílicos:

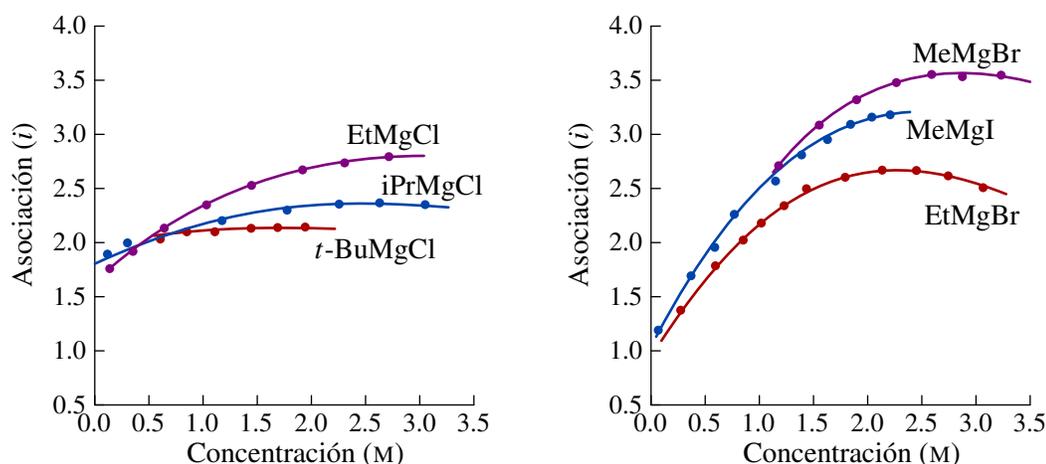
| Compuesto  | $\nu(\text{CO}), \text{cm}^{-1}$ |
|--|----------------------------------|
| CO   | 2143                             |
| [Mn(CO) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>              | 2090                             |
| Cr(CO) <sub>6</sub>                              | 2000                             |
| [Ti(CO) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> <sup>-</sup> | 1750                             |

De acuerdo con esta información, ¿cuál de las siguientes aseveraciones es correcta?

- Al coordinarse el monóxido de carbono aumenta el orden de enlace C–O.
- De los datos se observa que la carga negativa incrementa la interacción entre el metal y el carbono del CO.
- La mayor densidad electrónica en el metal la presenta el hexacarboniltitanato.
- La carga positiva en un complejo favorece las propiedades  $\pi$  aceptoras del CO coordinado.

**Respuesta:** inciso c).

**Problema 35:** Las siguientes gráficas fueron obtenidas del comportamiento de los organomagnesianos en una disolución de éter etílico.



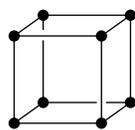
¿Cuál de los siguientes enunciados es correcto?

- El halógeno ejerce un efecto más importante que el grupo alquilo en el grado de asociación a concentraciones alrededor de 2.0 M.
- Ambos, el halógeno y el grupo alquilo, ejercen efectos comparables en el grado de asociación a concentraciones alrededor de 2.0 M.
- El grupo alquilo ejerce un efecto más importante que el halógeno en el grado de asociación a concentraciones alrededor de 2.0 M.
- La relación entre la concentración y el grado de asociación es directamente proporcional.

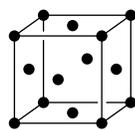
**Respuesta:** inciso c).

## 4.6 Química del estado sólido

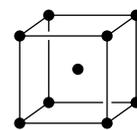
**Problema 36:** ¿Cuáles empaquetamientos se consideran compactos?



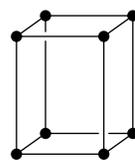
A  
Cúbica simple



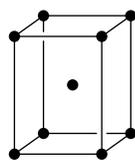
B  
Cúbica centrada en las caras



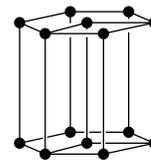
C  
Cúbica centrada en el cuerpo



D  
Tetragonal simple



E  
Tetragonal centrada en el cuerpo



F  
Hexagonal

- A, D
- C, E
- B, F
- A, C

Respuesta: inciso c).

**Problema 37:** Inicialmente tenemos una estructura tipo sal de roca (NaCl). Si quitamos los átomos de sodio, ¿qué tipo de estructura tendremos? Partiendo de esta nueva estructura, ¿qué estructura obtendría si ahora se ocupan la mitad de los huecos tetraédricos?

- Cúbica simple, blenda de zinc.
- Tetragonal simple, sal de roca (NaCl).
- Cúbica centrada en el cuerpo, wurzita.
- Cúbica simple, sal de roca (NaCl).

Respuesta: inciso a).

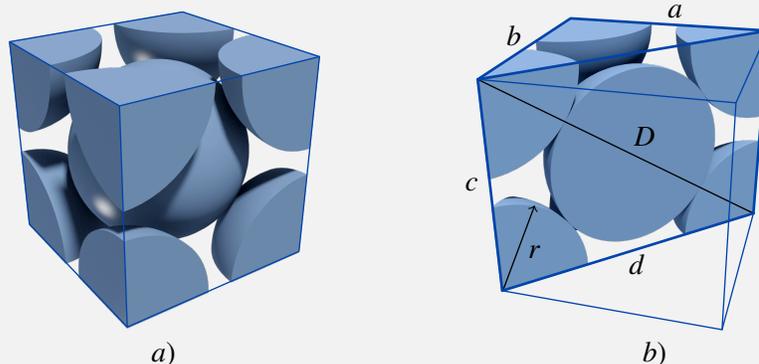
**Problema 38:** En una celda cúbica centrada en el cuerpo, la suma de los índices de Miller

- debe ser un número par o impar para que tenga lugar la difracción.
- debe ser un número par para que tenga lugar la difracción.
- deben ser todos los índices pares.
- deben ser todos los índices impares.

Respuesta: inciso b).

**Problema 39:** El potasio cristaliza en una estructura cúbica centrada en el cuerpo, su densidad es  $0.855 \text{ g cm}^{-3}$ , y su masa atómica es  $39.90 \text{ g mol}^{-1}$ . Calcule la longitud de la celda unitaria (parámetro de red) y el radio metálico del potasio.

**Explicación** De acuerdo con el empaquetamiento, el número de átomos por celda es 2, como es posible observar en el inciso a) de la siguiente Figura, en la que cada sector esférico ubicado en los vértices del cubo representa una octava parte de un átomo.



En el inciso b) de esta Figura, se observa la relación de distancias en el cubo, por lo que  $a = b = c$  (parámetros de red). Con base en el teorema de Pitágoras, se deduce la magnitud de la diagonal  $D$  en función de la cual se expresa el valor de  $a$ :

$$a^2 + a^2 = 2a^2 = d^2$$

$$a^2 + d^2 = a^2 + 2a^2 = D^2$$

$$a = \frac{D}{\sqrt{3}}$$

El valor de la diagonal es equivalente a cuatro veces el radio del átomo, es decir,  $D = 4r$ , y entonces se obtiene la relación entre la longitud de la celda y el radio del átomo:

$$a = \frac{D}{\sqrt{3}} = \frac{4r}{\sqrt{3}} \quad (4.2)$$

El volumen de la celda  $V_{\text{celda}} = a^3$  se utiliza en la fórmula de la densidad:

$$\rho = \frac{nM}{V_{\text{celda}}N_A} = \frac{nM}{a^3N_A}$$

$\rho$  = Densidad,  $\text{g cm}^{-3}$   
 $n$  = Número de átomos por celda  
 $M$  = Masa atómica,  $\text{g mol}^{-1}$   
 $V_{\text{celda}}$  = Volumen de la celda,  $\text{cm}^{-3}$   
 $N_A$  = Número de Avogadro, átomos  $\text{mol}^{-1}$

Despejando el volumen y sustituyendo los valores

$$a^3 = \frac{(2 \text{ átomos})(39.90 \text{ g mol}^{-1})}{(0.855 \text{ g cm}^{-3})(6.023 \times 10^{23} \text{ átomos mol}^{-1})} = 155.027 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$$

$$a = 5.37 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

Haciendo la transformación de centímetros a ångströms se encuentra la longitud de la celda unitaria o parámetro de red:

$$a = 5.372 \text{ Å}$$

Para calcular el radio metálico, se despeja  $r$  de la ecuación (4.2):

$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

$$r = \frac{\sqrt{3}a}{4} = \frac{\sqrt{3}(5.372 \text{ Å})}{4}$$

$$r = 2.32 \text{ Å}$$

**Problema 40:** La distancia entre los planos de índice (1 1 0) en una red cúbica centrada en la cara es 2.56 Å. Calcular la constante reticular (parámetro de red) y el radio atómico.

**Explicación** Utilizando la siguiente fórmula:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$a, b, c$  = Longitudes de celda (parámetros de red)  
 $(h k l)$  = Índices que describen al plano  
 $d$  = Distancia entre planos

Para la estructura cúbica centrada en la cara también se cumple que  $a = b = c$ . Sustituyendo la

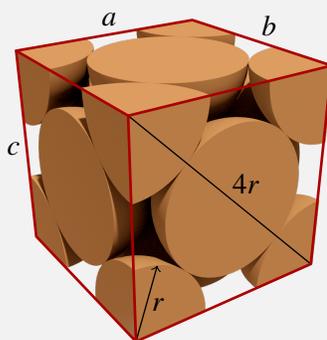
información y despejando  $a$  (parámetro de red) se obtiene lo siguiente.

$$\frac{1}{2.56^2} = \frac{1^2}{a^2} + \frac{1^2}{a^2} + \frac{0^2}{a^2}$$

$$a^2 = 2(6.5536)$$

$$a = 3.62 \text{ \AA}$$

Teniendo como referencia la siguiente Figura en donde se muestra el empaquetamiento de la estructura cúbica centrada en la cara se obtiene la relación entre el parámetro de red,  $a$  y el radio atómico  $r$ .

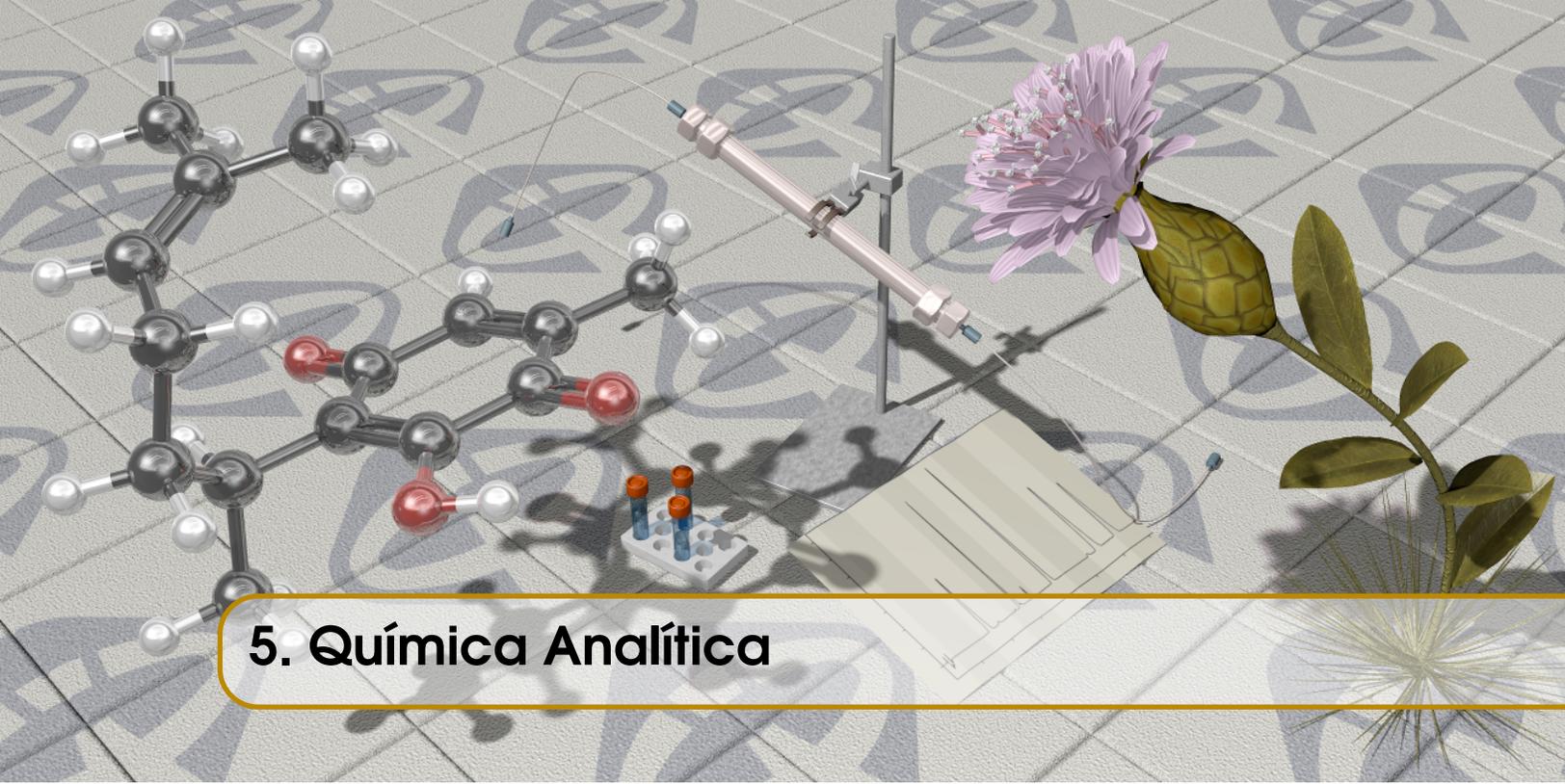


Con el teorema de Pitágoras se obtiene el radio atómico:

$$(4r)^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$$

$$r = \frac{\sqrt{2}a}{4} = \frac{\sqrt{2}(3.62)}{4}$$

$$r = 1.28 \text{ \AA}$$



## 5. Química Analítica

### 5.1 Preparación de disoluciones

**Problema 1:** ¿Cuál es la concentración del ion sodio en una disolución elaborada al mezclar 100 mL de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.100 M, 100 mL de  $\text{NaHCO}_3$  0.250 M y 200 mL de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  0.025 M?

**Respuesta:**  $[\text{Na}^+] = 0.150 \text{ M}$

**Explicación** Puesto que todos estos compuestos son electrolitos fuertes, el número de moles de iones de sodio está dado por  $n_i = c_i V_i$  y la estequiometría correspondiente a su disociación. La sal del carbonato contribuirá con 0.020 moles de  $\text{Na}^+$ , el bicarbonato de sodio con 0.025 moles y el fosfato de sodio con 0.015 moles. Por lo tanto la concentración total está dada por:

$$[\text{Na}^+] = \frac{(0.020 + 0.025 + 0.015) \text{ moles de Na}^+}{(0.100 + 0.100 + 0.200) \text{ litros de Na}^+} = 0.150 \text{ M}$$

**Problema 2:** Una disolución con una fracción masa  $w = 45\%$  de ácido sulfúrico tiene una densidad de 1.249 g/mL. Determine la formalidad de la disolución.

**Respuesta:** 5.73 F

**Explicación** Para calcular la formalidad se tiene que

$$\left( \frac{1.249 \text{ g disolución}}{1 \text{ mL disolución}} \right) \left( \frac{1000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} \right) \times \left( \frac{45 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g disolución}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \right) = 5.73 \text{ F}$$

**Problema 3:** ¿Cuál es el volumen que se necesita de la disolución del problema 2 para preparar 250 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 F?

**Respuesta:**  $V = 4.36$  mL

**Explicación** Para calcular el volumen necesario para la dilución, se toma en cuenta que el número de moles de ácido sulfúrico es el mismo en la alícuota de la disolución concentrada y en el volumen total de la disolución diluida, es decir  $c_1V_1 = c_2V_2$ , de donde  $c_1 = 5.73$  F,  $c_2 = 0.1$  F y  $V_2 = 0.25$  L. Finalmente,

$$V_1 = \frac{c_2V_2}{c_1} = \frac{(0.1 \text{ F})(0.25 \text{ L})}{5.73 \text{ F}} = 4.36 \times 10^{-3} \text{ L} = 4.36 \text{ mL}$$

**Problema 4:** Determine la masa de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  que debe medirse para preparar 250 mL de una disolución con  $[\text{Cl}^-] = 5$  mM.

- a) 148.6 mg
- b) 297.3 mg
- c) 162.2 mg
- d) 81.1 mg

**Respuesta:** inciso a).

**Problema 5:** Se preparan 2 L de una disolución acuosa utilizando 250 mg de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  y 400 mg de  $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ . Exprese la concentración de cobre y nitrógeno en la disolución en partes por millón (ppm).

- a) 125 ppm de Cu y 200 ppm de N.
- b) 84.75 ppm de Cu y 37 ppm de N.
- c) 124 ppm de Cu y 54.6 ppm de N.
- d) 248 ppm de Cu y 109 ppm de N.

**Respuesta:** inciso c).

**Problema 6:** Considere una mezcla de 20 mL de nitrato de cobre(II) 0.1 F y 25 mL de nitrato de aluminio 0.05 F. Asumiendo que los volúmenes son aditivos, determine la concentración molar del ion nitrato en la disolución resultante.

- a) 0.072 M
- b) 0.144 M
- c) 0.130 M
- d) 0.172 M

**Respuesta:** inciso d).

**Problema 7:** Considere 1 L de una disolución acuosa de nitrato de potasio cuya densidad es 1.120 g/mL. Si se sabe que la fracción molar de la sal es 0.03764, calcule la formalidad de la disolución.

- a) 1 mol/L
- b) 2 mol/L
- c) 0.5 mol/L
- d) 4 mol/L

**Respuesta:** inciso b).

**Problema 8:** Se prepara una disolución de etilendiamina ( $M = 60.1 \text{ g/mol}$ ) con una fracción volumétrica del 25%. Si la etilendiamina concentrada tiene una densidad de  $0.9 \text{ g/mL}$  y una pureza con fracción másica de 98%, determine la concentración molar de la mezcla preparada.

- a) 1.80 M
- b) 3.67 M
- c) 14.7 M
- d) 7.35 M

**Respuesta:** inciso b).

**Problema 9:** Considere dos disoluciones de NaOH, una  $0.175 \text{ M}$  y otra  $0.315 \text{ M}$ . Determine el volumen máximo de NaOH  $0.250 \text{ M}$  que se puede preparar si se dispone de 1 litro de cada disolución original (suponga volúmenes aditivos).

- a) 1.87 L
- b) 2 L
- c) 1.5 L
- d) 1.25 L

**Respuesta:** inciso a).

**Explicación** Si se agrega toda la disolución diluida a la concentrada, la máxima concentración que se puede alcanzar es:

$$c_{\text{máx}} = \frac{(0.175 + 0.315) \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0.245 \text{ mol L}^{-1},$$

es decir, nunca se alcanzaría la concentración deseada. Así que hay que agregar un volumen de disolución diluida a la concentrada:

$$0.250 \text{ M} = \frac{(0.175 \text{ M})(1 \text{ L}) + (0.315 \text{ M})V}{1 \text{ L} + V}.$$

De aquí se obtiene que  $V = 0.866 \text{ L}$  y por lo tanto el volumen máximo es  $1.87 \text{ L}$ .

## 5.2 Equilibrios ácido-base

**Problema 10:** Determine el  $pK_a$  del ácido benzoico si una disolución acuosa  $0.01 \text{ F}$  tiene un pH de 3.1.

**Respuesta:**  $pK_a = 4.2$ .

**Explicación** Si el  $\text{pH} = 3.1$ , entonces  $[\text{H}^+] = 10^{-3.1} \text{ M}$ . Esto quiere decir que el grado de disociación es  $\alpha = \frac{10^{-3.1}}{10^{-2}} = 0.079$ . Este resultado significa que el ácido benzoico está muy poco disociado a la concentración total dada. La ecuación general para el cálculo de la concentración de iones hidronio en disoluciones acuosas de ácidos monoproticos se expresa como:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_{\text{HB}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{c_{\text{B}} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}.$$

Sustituyendo en dicha ecuación las condiciones del caso ( $c_B = 0$ ,  $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}^+]$  y  $c_{\text{HB}} \gg [\text{H}^+]$ ), la ecuación general se simplifica como:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a c_{\text{HB}}}{[\text{H}^+]},$$

de donde  $\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_a - \frac{1}{2}\log c_{\text{HB}}$ . Finalmente, sustituyendo los valores de pH y  $c_{\text{HB}}$  conocidos, se encuentra que  $\text{p}K_a = 4.2$ .

**Problema 11:** Considere 500 mL de una disolución con  $[\text{NH}_3] = 0.4\text{ M}$  y  $[\text{NH}_4^+] = 0.5\text{ M}$ . Calcule el pH de la disolución si el  $\text{p}K_a$  del ion amonio es 9.25.

**Respuesta:** pH = 9.15

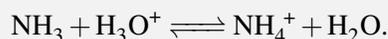
**Explicación** El pH está dado por:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 9.25 - \log \frac{0.5\text{ M}}{0.4\text{ M}} = 9.15.$$

**Problema 12:** A la disolución del problema 11 se le agregan 50 mL de HCl 1 F. Determine el pH de la mezcla resultante suponiendo volúmenes aditivos.

**Respuesta:** pH = 8.95

**Explicación** Al agregar 50 mL HCl a la disolución la reacción que ocurre es:



Primeramente se calculan los moles de HCl adicionados para después determinar los moles de  $\text{NH}_3$  y  $\text{NH}_4^+$  resultantes:

$$n_{\text{HCl}} = (0.05\text{ L})(1\text{ M}) = 0.05\text{ mol}$$

$$n_{\text{NH}_3} = (0.4\text{ M})(0.5\text{ L}) - n_{\text{HCl}} = 0.20\text{ mol} - 0.05\text{ mol} = 0.15\text{ mol}$$

$$n_{\text{NH}_4^+} = (0.5\text{ M})(0.5\text{ L}) + n_{\text{HCl}} = 0.25\text{ mol} + 0.05\text{ mol} = 0.30\text{ mol},$$

con lo que ahora se pueden calcular las concentraciones requeridas para el cálculo.

$$c_{\text{NH}_4^+} = \frac{0.3\text{ mol}}{0.55\text{ L}} = 0.545\text{ M}, \quad c_{\text{NH}_3} = \frac{0.15\text{ mol}}{0.55\text{ L}} = 0.273\text{ M}.$$

Finalmente el pH se calcula utilizando la ecuación de Henderson–Hasselbalch.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a - \log \frac{c_{\text{NH}_4^+}}{c_{\text{NH}_3}} \\ &= 9.25 - \log \frac{0.545\text{ M}}{0.273\text{ M}} = 8.95. \end{aligned}$$

**Problema 13:** Si el HCN tiene un  $pK_a$  de 9.20, calcule el pH de una disolución de KCN 0.1 F.

- a) 11.10
- b) 13.00
- c) 9.20
- d) 10.52

**Respuesta:** inciso a).

**Problema 14:** El ácido ftálico es un ácido diprótico con  $pK_{a1} = 2.95$  y  $pK_{a2} = 5.40$ . Determine el pH de una disolución de biftalato de potasio 0.1 F.

- a) 7.98
- b) 3.20
- c) 1.98
- d) 4.18

**Respuesta:** inciso d).

**Problema 15:** Se desea preparar  $0.500 \text{ dm}^3$  de una disolución amortiguadora con  $\text{pH} = 8.00$  y una concentración  $c = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$  utilizando el hidrocloreuro de tris(hidroximetil)aminometano  $((\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2 \cdot \text{HCl})$ ,  $\text{TRIS} \cdot \text{HCl}$ ,  $pK_a = 8.07$  y una disolución de NaOH necesarios para preparar dicha disolución reguladora de pH. Calcule la masa de  $\text{TRIS} \cdot \text{HCl}$  y el volumen de la disolución de sosa que bastarían para preparar la disolución mencionada.

- a) 9.06 g de  $\text{TRIS} \cdot \text{HCl}$  y 30 mL de NaOH.
- b) 8.05 g de  $\text{TRIS} \cdot \text{HCl}$  y 15 mL de NaOH.
- c) 7.88 g de  $\text{TRIS} \cdot \text{HCl}$  y 23 mL de NaOH.
- d) 9.06 g de  $\text{TRIS} \cdot \text{HCl}$  y 23 mL de NaOH.

**Respuesta:** inciso c).

**Explicación** Para calcular la masa ( $m_{\text{HB}}$ ) de  $\text{TRIS} \cdot \text{HCl}$  (HB) requerida para preparar la disolución amortiguadora, es necesario determinar la cantidad de sustancia correspondiente ( $n_{\text{HB}}$ ), la que al ser multiplicada por la masa molar ( $M_{\text{HB}}$ ) del compuesto en cuestión permite hallar el resultado buscado:

$$n_{\text{HB}} = cV = (0.500 \text{ L})(0.100 \text{ M}) = 0.050 \text{ mol},$$

$$m_{\text{HB}} = n_{\text{HB}}M_{\text{HB}} = (0.050 \text{ mol})(157.6 \text{ g mol}^{-1}) = 7.88 \text{ g}.$$

Para determinar el volumen de NaOH necesario, ahora se utiliza la ecuación de Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = pK_a - \log \frac{c_{\text{HB}}}{c_{\text{B}}},$$

donde B representa a la base conjugada del  $\text{TRIS} \cdot \text{HCl}$ . Sustituyendo las condiciones establecidas en el enunciado del problema se encuentra que:

$$8.00 = 8.07 - \log \frac{c_{\text{HB}}}{c_{\text{B}}},$$

es decir,

$$\frac{c_{\text{HB}}}{c_{\text{B}}} = 10^{8.07-8.00} \quad (5.1)$$

Por otra parte, debe cumplirse que

$$0.100 \text{ mol dm}^{-3} = c_{\text{HB}} + c_{\text{B}}, \quad (5.2)$$

de modo que se tiene un sistema de dos ecuaciones simultáneas, (5.1) y (5.2), de donde se encuentra que  $c_{\text{HB}} = 0.054 \text{ mol dm}^{-3}$  y  $c_{\text{B}} = 0.046 \text{ mol dm}^{-3}$ . La cantidad de sustancia de B correspondiente a esta concentración y a un volumen de  $0.500 \text{ dm}^3$  de la disolución amortiguadora,  $n_{\text{B}} = (0.046 \text{ mol dm}^{-3})(0.500 \text{ dm}^3) = 0.023 \text{ mol}$ , es igual a la cantidad de sustancia de NaOH introducida, por lo que el volumen de la disolución 1 F de NaOH suficiente para preparar el amortiguador de pH es:

$$V = \frac{n_{\text{B}}}{c_{\text{NaOH}}} = \frac{0.023 \text{ mol}}{1 \text{ mol dm}^{-3}} = 0.023 \text{ dm}^3 = 23 \text{ mL}.$$

Para los problemas 16, 17 y 18 considere 100 mL de una disolución de cloruro de dimetilamonio 0.1 F (disolución A) y volumen suficiente de NaOH 1 F.

**Problema 16:** Determine el pH de la disolución A si el  $\text{p}K_{\text{a}}$  del ion dimetilamonio es de 10.77.

- a) 5.37
- b) 5.88
- c) 10.77
- d) 3.54

**Respuesta:** inciso b).

**Problema 17:** Calcule el volumen de la disolución de hidróxido de sodio que se tiene que agregar a la disolución A para que el pH resultante sea 10.5 (disolución B). Suponer volúmenes aditivos.

- a) 2.8 mL
- b) 1.5 mL
- c) 3.5 mL
- d) 4.8 mL

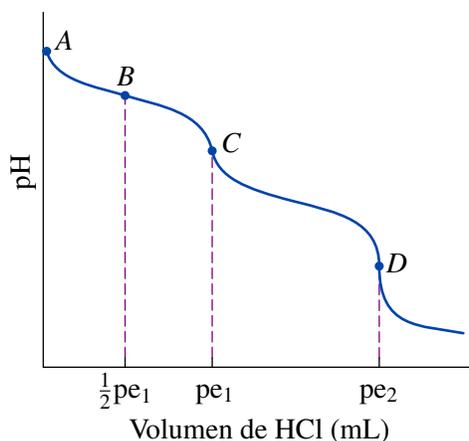
**Respuesta:** inciso c).

**Problema 18:** Obtenga la concentración molar de la dimetilamina en la disolución B.

- a) 0.015 M
- b) 0.050 M
- c) 0.010 M
- d) 0.034 M

**Respuesta:** inciso d).

Para resolver los problemas 19–23, considere la curva potenciométrica de la valoración de 15 mL de una disolución de carbonato de sodio 0.0533 M con HCl 0.1 M que se muestra a continuación, así como que los valores de las constantes de acidez del ácido carbónico son  $4.46 \times 10^{-7}$  y  $4.69 \times 10^{-11}$ .



**Problema 19:** ¿Cuál es el pH de la disolución antes de adicionar la primer gota de HCl?

- 9.26
- 11.53
- 10.00
- 12.80

Respuesta: inciso b).

**Problema 20:** Determine la aseveración correcta.

- En el punto D el pH es 7.
- $[CO_3^{2-}] = [HCO_3^-]$  en C.
- $[H_2CO_3] = [HCO_3^-]$  en D.
- El volumen de disolución de HCl añadido al punto D es igual a 16 mL.

Respuesta: inciso d).

**Problema 21:** Calcule el pH de la mezcla en los puntos B y C.

- 10.33 y 8.34.
- 10.33 y 6.35.
- 11.25 y 8.34.
- 7.05 y 3.02.

Respuesta: inciso a).

**Problema 22:** Calcule el pH en el punto D.

- 7.00
- 4.54
- 5.14
- 3.97

Respuesta: inciso d).

**Problema 23:** Obtenga el pH cuando se han agregado 20 mL de la disolución de HCl en el medio de reacción.

- a) 1.00
- b) 3.21
- c) 1.94
- d) 2.54

**Respuesta:** inciso c).

**Problema 24:** El  $pK_a$  del ácido acético es 4.76. Determine los valores de las constantes de equilibrio de la reacción de valoración de acetato de sodio con ácido clorhídrico y la reacción de valoración de ácido acético con hidróxido de sodio.

- a)  $10^{-4.76}$  y  $10^{-9.24}$ .
- b)  $10^{-9.24}$  y  $10^{9.24}$ .
- c)  $10^{4.76}$  y  $10^{9.24}$ .
- d)  $10^7$  ambas.

**Respuesta:** inciso c).

**Problema 25:** Considerando disoluciones acuosas a 25 °C, ¿cuál de las siguientes aseveraciones es correcta?

- a) En la valoración de un ácido débil con una base fuerte, el pH en el punto de equivalencia siempre es 7.
- b) El pH de cualquier disolución con  $a_{H_3O^+} = 0.01$  es 2.00.
- c) El ácido acético es un ácido débil.
- d) El pH de una disolución de cualquier anfótero se calcula como  $pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$ .

**Respuesta:** inciso b).

**Problema 26:** Calcule el pH de una disolución de ácido cianoacético ( $NCCH_2CO_2H$ ) 1 mF si el  $pK_a$  es 2.47.

- a) 2.73
- b) 3.09
- c) 4.03
- d) 5.03

**Respuesta:** inciso b).

**Problema 27:** Calcule el pH de una disolución de hidróxido de sodio  $1 \times 10^{-8}$  F.

- a) 7.56
- b) 7.02
- c) 8.00
- d) 6.00

**Respuesta:** inciso b).

### 5.3 Equilibrios de oxidación-reducción

**Problema 28:** ¿Cuál es la ecuación de Nernst para una semicelda en donde está involucrado el sistema óxido-reductor  $MnO_4^-/Mn^{2+}$ ?

$$a) E = E^\ominus + \frac{RT}{5F} \ln \frac{(a_{MnO_4^-})^2 (a_{H^+})^5}{a_{Mn^{2+}}}$$

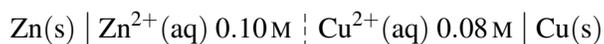
$$b) E = E^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{MnO}_4^-})(a_{\text{H}^+})^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$$

$$c) E = E^\ominus + \frac{RT}{5F} \ln \frac{(a_{\text{MnO}_4^-})(a_{\text{H}^+})^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$$

$$d) E = E^\ominus + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$$

**Respuesta:** inciso c).

Para resolver los problemas 29 y 30, considere que los valores de los coeficientes de actividad de iones en disolución acuosa a 25 °C son iguales a 1, así como la celda mostrada a continuación:



con  $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^\ominus = 0.339 \text{ V vs. ENH}$  y  $E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^\ominus = -0.76 \text{ V vs. ENH}$  a 25 °C.

**Problema 29:** Calcule la diferencia de potencial de la celda mostrada, a 25 °C:

- a) -1.096 V
- b) 1.096 V
- c) 0.418 V
- d) -0.418 V

**Respuesta:** inciso b).

**Explicación** La diferencia de potenciales de una celda electroquímica se obtiene como:

$$\Delta E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}},$$

donde  $E_{\text{cátodo}}$  y  $E_{\text{ánodo}}$  están dados por las ecuaciones de Nernst correspondientes a las semi-reacciones del cátodo y el ánodo, respectivamente. A 25 °C, se tiene que:

$$E_{\text{cátodo}} = 0.339 + \frac{0.0592}{2} \log a_{\text{Cu}^{2+}} \quad (5.3)$$

$$E_{\text{ánodo}} = -0.76 + \frac{0.0592}{2} \log a_{\text{Zn}^{2+}} \quad (5.4)$$

Siendo que  $a_i = \gamma_i c_i$  y asumiendo  $\gamma_i \approx 1$ , entonces  $a_i \approx c_i$ .

$$\Delta E_{\text{celda}} = 0.339 + \frac{0.0592}{2} \log(0.08) - \left( -0.76 + \frac{0.0592}{2} \log(0.1) \right) = 1.096 \text{ V.}$$

**Problema 30:** Determine el valor de la constante de equilibrio de la reacción de la celda a 25 °C.

- a)  $10^{37.13}$
- b)  $10^{-37.13}$
- c)  $10^{74.26}$
- d)  $10^{-74.26}$

**Respuesta:** inciso a).

**Explicación** Cuando los electrodos en la celda se encuentran en equilibrio químico entre sí,  $\Delta E_{\text{celda}} = 0$ , es decir,

$$E_{\text{cátodo}} = E_{\text{ánodo}}$$

Sustituyendo las ecuaciones (5.3) y (5.4) de la explicación del problema 29, la expresión anterior puede escribirse a 25 °C como:

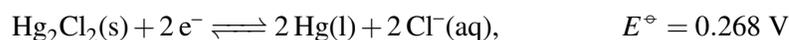
$$0.339 + \frac{0.0592}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] = -0.76 + \frac{0.0592}{2} \log [\text{Zn}^{2+}],$$

de donde

$$\log K^{\circ} = \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{2}{0.0592} (0.339 - (-0.76)) = 37.13$$

$$K^{\circ} = 10^{37.13}$$

**Problema 31:** La semirreacción responsable del potencial de electrodo del electrodo de calomel saturado (ECS) es:



Suponiendo que  $\gamma_i = 1$ , y sabiendo que el potencial de electrodo del ECS medido contra el electrodo normal de hidrógeno (ENH) es 0.241 V, calcule la concentración de iones cloruro en la disolución interna del ECS.

- a) 3.50 M
- b) 7.94 M
- c) 2.87 M
- d) 4.05 M

**Respuesta:** inciso c).

**Explicación** El enunciado del problema se traduce en:

$$\Delta E = E_{\text{ECS}} - E_{\text{ENH}} = 0.241 \text{ V}$$

Puesto que por definición  $E_{\text{ENH}} = 0 \text{ V}$ , el potencial del electrodo se expresa como:

$$E_{\text{ECS}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}}^{\circ} + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2},$$

$$= 0.268 + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2} = 0.241,$$

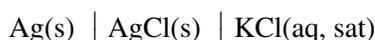
de donde  $[\text{Cl}^-] = 2.87 \text{ M}$ .

**Problema 32:** Identifique la aseveración correcta:

- La diferencia de potencial de una celda electroquímica es una función de las actividades de las sustancias activas en las semiceldas.
- La diferencia de potencial en una celda electroquímica, en condiciones normales ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $p_i = 1 \text{ atm}$ ,  $[i] = 1 \text{ M}$ ), es igual a la diferencia de los potenciales normales de reducción de los sistemas redox involucrados en la reacción de celda.
- El potencial del electrodo normal de hidrógeno (ENH) en agua es independiente de la temperatura.
- Todas las aseveraciones anteriores son correctas.

**Respuesta:** inciso d).

**Problema 33:** El potencial del electrodo de plata-cloruro de plata



tiene un valor igual a 0.197 V medido contra el electrodo normal de hidrógeno (ENH). Determine el valor de la diferencia de potenciales de la celda:



si  $E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^\ominus = 0.771 \text{ V vs. ENH}$ .

- 0.574 V
- 0.574 V
- 0.968 V
- 0.968 V

**Respuesta:** inciso a).

Para los problemas 34 al 36 considere los siguientes potenciales estándar de reducción:

$$E_{\text{Al}^{3+}|\text{Al}}^\ominus = -1.677 \text{ V},$$

$$E_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^\ominus = -0.402 \text{ V},$$

$$E_{\text{Ce}^{4+}|\text{Ce}^{2+}}^\ominus = 1.72 \text{ V},$$

$$E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\ominus = 0.799 \text{ V},$$

$$E_{\text{V}^{3+}|\text{V}^{2+}}^\ominus = -0.255 \text{ V},$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^\ominus = 0.771 \text{ V},$$

$$E_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^\ominus = -0.440 \text{ V}.$$

**Problema 34:** ¿Cuál de las siguientes especies liberaría hidrógeno gaseoso al adicionarla a una disolución de HCl 1 F?

- $\text{Ce}^{2+}$
- $\text{Cd}^{2+}$
- Al
- Ag

**Respuesta:** inciso c).

**Problema 35:** Si se mezclan volúmenes iguales de una disolución de  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.05 \text{ M}$  y de otra de  $[\text{V}^{2+}] = 0.03 \text{ M}$ , ¿cuál de las siguientes afirmaciones es verdadera?

- a) No ocurre ninguna reacción.
- b) Al alcanzar el equilibrio  $[\text{Fe}^{3+}] = 0.015 \text{ M}$ .
- c) La concentración resultante de V(III) es  $0.03 \text{ M}$ .
- d) Al equilibrio  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.02 \text{ M}$ .

Respuesta: inciso a).

**Problema 36:** ¿Cuál de las siguientes especies oxida el  $\text{V}^{2+}$  a  $\text{V}^{3+}$  pero no el  $\text{Ce}^{3+}$  a  $\text{Ce}^{4+}$ ?

- a) Cd
- b)  $\text{Al}^{3+}$
- c) Al
- d)  $\text{Ag}^+$

Respuesta: inciso d).

**Problema 37:** Si una alícuota de  $15 \text{ mL}$  de una disolución acuosa de  $\text{I}_3^-$  se valora con una disolución de tiosulfato de sodio  $0.002 \text{ M}$  y se gastan  $7.5 \text{ mL}$  para llegar al punto de equivalencia, determine la concentración de la disolución valorada. Para la semirreacción:  $\text{I}_3^- + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 3 \text{I}^-$ ,  $E^\ominus = 0.53 \text{ V}$  vs. ENH. Para la semirreacción:  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $E^\ominus = 0.08 \text{ V}$  vs. ENH.

- a)  $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$
- b)  $0.005 \text{ M}$
- c)  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$
- d)  $0.002 \text{ M}$

Respuesta: inciso c).

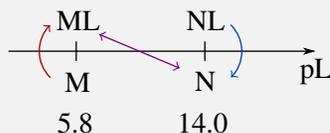
## 5.4 Equilibrios de formación de complejos

**Problema 38:** Considere dos complejos de la forma ML y NL con  $\text{p}K_{\text{d}}$  ( $= \log K_{\text{f}}$ ) de  $5.8$  y  $14.0$  respectivamente. Determine la aseveración falsa.

- a) NL tiene una mayor constante de formación.
- b) La reacción  $\text{NL} + \text{M} \rightleftharpoons \text{ML} + \text{N}$  es espontánea.
- c) La reacción  $\text{ML} + \text{N} \rightleftharpoons \text{NL} + \text{M}$  es espontánea.
- d) El ligante L tiene mayor afinidad por N que por M.

Respuesta: inciso b).

**Explicación** Colocando en una escala de pL se tiene



Como la reacción espontánea es

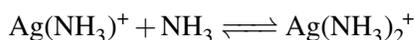


entonces *c*) es verdadero. Además, las constantes de formación  $\beta$  están dadas por  $\beta = \frac{1}{K_d}$  de donde se obtiene que el complejo NL tiene una mayor constante de formación que ML, por lo tanto L tiene más afinidad por N que por M, y entonces *a*) y *d*) son verdaderos. La única aseveración falsa es *b*).

- Problema 39:** La 1,10-fenantrolina (Y) forma un complejo estable con  $\text{Fe}^{3+}$  con  $\log \beta_3 = 14.10$ . Si se mezclan 50 mL de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  0.01 F con 50 mL de Y 0.1 M, determine el pY de la disolución resultante.
- 2.70
  - 1.98
  - 1.46
  - 1.00

**Respuesta:** inciso *c*).

- Problema 40:** Sabiendo que los valores de las constantes globales de formación para  $\text{Ag}^+$  con  $\text{NH}_3$  son  $\log \beta_1 = 3.31$  y  $\log \beta_2 = 7.23$ , determine el valor de la constante del equilibrio



- $10^{3.92}$
- $10^{-10.54}$
- $10^{7.23}$
- $10^{-3.92}$

**Respuesta:** inciso *a*).

- Problema 41:** El  $\text{Pb}^{2+}$  y el ion cianuro forman el complejo  $\text{Pb}(\text{CN})_4^{2-}$  con  $\log \beta_4 = 10$ . Si se mezclan volúmenes iguales de  $\text{Pb}^{2+}$  0.01 M y  $\text{CN}^-$  0.2 M, calcule la concentración de  $\text{Pb}^{2+}$  libre remanente en disolución.

- 0.001 M
- $3.53 \times 10^{-11}$  M
- $8.82 \times 10^{-12}$  M
- $1.22 \times 10^{-8}$  M

**Respuesta:** inciso *d*).

- Problema 42:** Los valores de los logaritmos de las constantes de formación globales de los complejos de aluminio y cadmio con el anión oxalato son, respectivamente,  $\log \beta_3 = 15.60$  y  $\log \beta_1 = 3.71$ . Si a una disolución de oxalato de cadmio 0.01 M se le agrega  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  sólido de manera que la formalidad del nitrato de aluminio alcance un valor igual a 0.01 F, determine cuál de las siguientes afirmaciones es correcta:

- La concentración resultante para el ion  $\text{Al}^{3+}$  en su forma libre en la disolución es 0.01 M.
- $[\text{Cd}^{2+}] \approx 0.01$  M.
- Al equilibrio,  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}] = 0.01$  M.
- $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0.01$  M.

**Respuesta:** inciso *b*).

- Problema 43:** Determine la concentración de ion aluminio libre que existe al equilibrio en una mezcla de volúmenes iguales de disoluciones de nitrato de aluminio 0.005 M y 0.2 M de oxalato de sodio.

- a) 0.005 M
- b) 0.0025 M
- c)  $6.28 \times 10^{-16}$  M
- d)  $7.93 \times 10^{-16}$  M

**Respuesta:** inciso d).

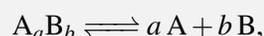
## 5.5 Equilibrios de solubilidad

**Problema 44:** ¿Cuál de los siguientes compuestos es más soluble en agua?

- a) CuI ( $K_{ps} = 1.0 \times 10^{-12}$ )
- b)  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ( $K_{ps} = 1.1 \times 10^{-12}$ )
- c)  $\text{Hg}_2\text{CO}_3$  ( $K_{ps} = 8.9 \times 10^{-17}$ )
- d) AgCN ( $K_{ps} = 12.2 \times 10^{-16}$ )

**Respuesta:** inciso b).

**Explicación** Para un compuesto  $\text{A}_a\text{B}_b$  que se disuelve disociándose en los iones que lo forman según la reacción:



la solubilidad se calcula como

$$S = \left( \frac{K_{ps}}{a^a b^b} \right)^{\frac{1}{a+b}}.$$

Calculando la solubilidad de los distintos compuestos en el problema, se encuentra que  $S$  es mayor para el cromato de plata, que resulta ser el compuesto más soluble en agua.

**Problema 45:** Considere dos sales poco solubles del tipo MX y  $\text{NX}_2$  cuyos  $K_{ps}$  son  $1 \times 10^{-8}$  y  $4 \times 10^{-12}$  respectivamente. Determine la aseveración correcta.

- a) MX es más soluble que  $\text{NX}_2$ .
- b)  $\text{NX}_2$  es más soluble que MX.
- c) En una disolución saturada de MX,  $[\text{X}] = 2 \times 10^{-4}$  M.
- d) La concentración de X en una disolución saturada de MX es la misma que en una disolución saturada de  $\text{NX}_2$ .

**Respuesta:** inciso d).

**Problema 46:** El  $\text{CaF}_2$  tiene una  $K_{ps} = 3.2 \times 10^{-11}$ . Determine la masa de este compuesto que se puede disolver en un litro de agua.

- a) 31.2 mg de  $\text{CaF}_2$ .
- b) 20.3 mg de  $\text{CaF}_2$ .
- c) 15.6 mg de  $\text{CaF}_2$ .
- d) No es posible determinarlo.

**Respuesta:** inciso c).

**Problema 47:** Calcule el pH de una disolución saturada de hidróxido de calcio. El  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  tiene una  $K_{ps} = 6.5 \times 10^{-6}$ .

- a) 11.08
- b) 12.32
- c) 11.48
- d) Hace falta tener más información.

Respuesta: inciso b).

**Problema 48:** Considere una disolución acuosa con  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , todos 0.001 M. El pH de la disolución se ajusta a 8.0. Si se sabe que las constantes de solubilidad para los hidróxidos correspondientes son  $1.3 \times 10^{-15}$ ,  $7.9 \times 10^{-16}$  y  $4.8 \times 10^{-20}$  respectivamente, determine cuál de las siguientes aseveraciones es correcta.

- a) Precipitan los hidróxidos de los tres cationes.
- b) Precipitan únicamente  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  y  $\text{Co}(\text{OH})_2$ .
- c) El  $\text{Co}(\text{OH})_2$  no precipita.
- d) No hay ningún precipitado.

Respuesta: inciso c).

**Problema 49:** A una disolución 0.01 M de  $\text{Co}^{2+}$  se le agrega NaOH sólido de tal forma que el pH resultante es 9.00. Determine la concentración de  $\text{Co}^{2+}$  resultante en la mezcla.

- a)  $1.3 \times 10^{-5}$  M
- b)  $6.9 \times 10^{-6}$  M
- c)  $1.0 \times 10^{-3}$  M
- d) La concentración no cambia.

Respuesta: inciso a).

**Problema 50:** Si la  $K_{ps}$  del cloruro de plata es  $1.8 \times 10^{-10}$ , determine la masa de AgCl que se puede disolver en un litro de disolución acuosa de cloruro de sodio 0.001 F.

- a) 19.0  $\mu\text{g}$
- b) 25.8 mg
- c) 1.9 mg
- d) 25.8  $\mu\text{g}$

Respuesta: inciso d).

**Problema 51:** La  $K_{ps}$  del hidróxido de hierro(III) es  $1.6 \times 10^{-39}$ . Determine la solubilidad de este hidróxido en agua.

- a)  $8.8 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$
- b)  $1.6 \times 10^{-18} \text{ mol dm}^{-3}$
- c)  $1.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$
- d)  $4.4 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$

Respuesta: inciso a).

## 5.6 Análisis instrumental

**Problema 52:** La ley de Lambert y Beer relaciona:

- a) Concentración molar y longitud de onda.
- b) Absorbancia y diámetro de la celda.
- c) Absorbancia y concentración molar.
- d) Coeficiente de absortividad molar y transmitancia.

**Respuesta:** inciso c).

**Problema 53:** En la espectrofotometría de absorción atómica se emplean como fuentes de radiación:

- a) Lámparas de cátodo hueco.
- b) Lámparas de tungsteno.
- c) Lámparas de Hg.
- d) Láseres Titanio–Zafiro.

**Respuesta:** inciso a).

**Problema 54:** En la espectroscopía de fluorescencia, al comparar para un compuesto en particular los espectros de excitación y de emisión, se encuentra que este último:

- a) se ubica a longitudes de onda mayores.
- b) es idéntico al espectro de excitación.
- c) se ubica a longitudes de onda menores.
- d) no se ve afectado por el disolvente.

**Respuesta:** inciso a).

**Problema 55:** En espectrometría de masas, el eje de las abscisas en el espectro de masas representa el valor de la relación:

- a)  $m/Z$  (masa/carga).
- b)  $s/n$  (señal/ruido).
- c)  $A/c$  (absorbancia/concentración).
- d)  $I/c$  (intensidad de corriente eléctrica/concentración).

**Respuesta:** inciso a).

**Problema 56:** Indique un detector común para la cromatografía de gases:

- a) Índice de refracción.
- b) Ionización de flama.
- c) Infrarrojo.
- d) Conductímetro.

**Respuesta:** inciso b).

**Problema 57:** Es un mecanismo de separación para la Cromatografía de Líquidos de Alta Eficiencia:

- a) Migración.
- b) Precipitación.
- c) Exclusión molecular.
- d) Voltaje.

**Respuesta:** inciso c).

**Problema 58:** ¿Qué tipo de analitos se pueden separar por electroforesis capilar de zona?

- a) Iones en disolución.
- b) Analitos neutros.
- c) Fragmentos de ADN.
- d) Enantiómeros.

**Respuesta:** inciso a).

**Problema 59:** La espectrometría de infrarrojo permite identificar la presencia de diversos grupos funcionales en un compuesto químico gracias a:

- a) Las transiciones entre los niveles de energía electrónicos en la molécula.
- b) Las diferentes frecuencias asociadas a los modos normales de vibración en la molécula.
- c) La relación masa/carga de los iones generados.
- d) La absorción de energía y la posterior relajación de los núcleos atómicos en la molécula bajo el influjo de un campo magnético.

**Respuesta:** inciso b).

**Problema 60:** Una curva de calibración permite cuantificar:

- a) un número ilimitado de muestras.
- b) menos de 10 muestras.
- c) una muestra.
- d) más de 10 muestras.

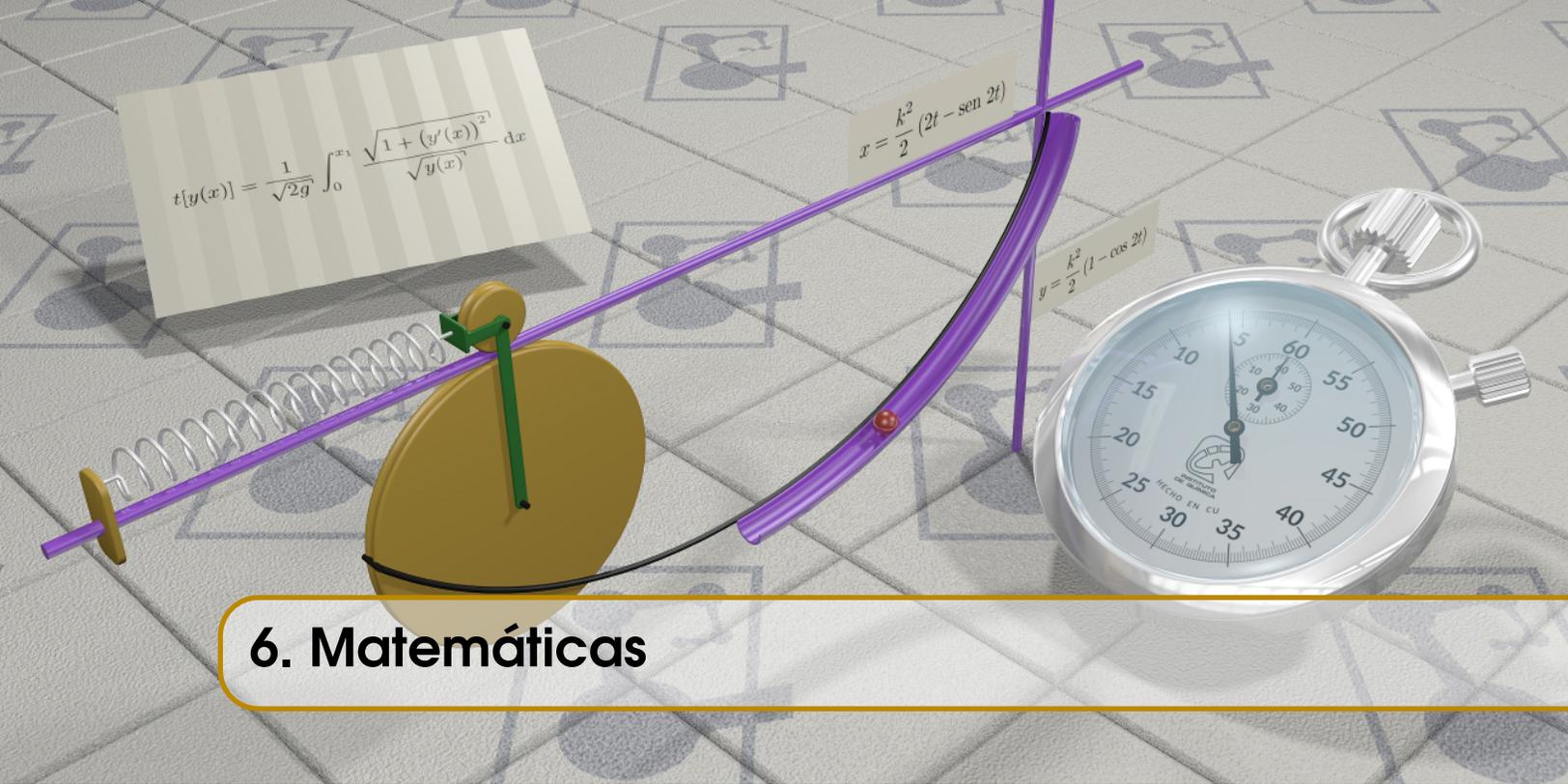
**Respuesta:** inciso a).

**Problema 61:** La sensibilidad de un método de análisis es:

- a) La capacidad que tiene para discriminar entre pequeñas diferencias en la cantidad de analito.
- b) La capacidad que tiene para diferenciar entre las señales que se deben a dos analitos distintos.
- c) El intervalo lineal del mismo.
- d) El límite de detección del mismo.

**Respuesta:** inciso a).





## 6. Matemáticas

### 6.1 Teoría de conjuntos

#### Problemas resueltos

**Problema 1:** Sean  $A$  y  $B$  los conjuntos  $A = \{a, b, c\}$  y  $B = \{b, c, d\}$ . Determine

a) La unión de  $A$  con  $B$ ,  $A \cup B$ .

**Respuesta:**  $A \cup B = \{a, b, c, d\}$ .

b) La intersección de  $A$  con  $B$ ,  $A \cap B$ .

**Respuesta:**  $A \cap B = \{b, c\}$ .

c) Las diferencias de conjuntos  $A \setminus B$  y  $B \setminus A$ .

**Respuesta:**  $A \setminus B = \{a\}$  y  $B \setminus A = \{d\}$ .

d) Los complementos de los conjuntos  $A$  y  $B$ , es decir,  $A^c$  y  $B^c$  si el conjunto universal es  $U = \{a, b, c, d, e\}$ .

**Respuesta:**  $A^c = \{d, e\}$  y  $B^c = \{a, e\}$ .

e) Los productos cartesianos  $A \times A$ ,  $A \times B$ ,  $B \times A$  y  $B \times B$ .

f) Los conjuntos potencia de  $A$  y de  $B$ , es decir  $P(A)$  y  $P(B)$ .

**Explicación** Las respuestas son las siguientes:

a) El conjunto  $A \cup B$  se define como:

$$A \cup B = \{x | x \in A \text{ o } x \in B\}, \quad (6.1)$$

de donde  $A \cup B = \{a, b, c, d\}$ .

b) El conjunto  $A \cap B$  es aquel que:

$$A \cap B = \{x | x \in A \text{ y } x \in B\}, \quad (6.2)$$

luego  $A \cap B = \{b, c\}$ .

c) El conjunto  $A \setminus B$  incluye a los elementos:

$$A \setminus B = \{x | x \in A \text{ y } x \notin B\}, \quad (6.3)$$

con una condición similar para  $B \setminus A$  y por tanto,  $A \setminus B = \{a\}$  y  $B \setminus A = \{d\}$ .

d) Si existe un conjunto universal  $U$ , el complemento de  $A$ , denotado como  $A^c$  es equivalente a

$$A^c = U \setminus A, \quad (6.4)$$

y de la misma manera  $B^c = U \setminus B$ , de donde  $A^c = \{d, e\}$  y  $B^c = \{a, e\}$ .

e) El producto cartesiano  $A \times B$  se define como el conjunto de pares ordenados

$$A \times B = \{(x, y) | x \in A \text{ y } y \in B\}, \quad (6.5)$$

entonces

- $A \times A = \{(a, a), (a, b), (a, c), (b, a), (b, b), (b, c), (c, a), (c, b), (c, c)\}$ ,
- $A \times B = \{(a, b), (a, c), (a, d), (b, b), (b, c), (b, d), (c, b), (c, c), (c, d)\}$ ,
- $B \times A = \{(b, a), (b, b), (b, c), (c, a), (c, b), (c, c), (d, a), (d, b), (d, c)\}$ ,
- $B \times B = \{(b, b), (b, c), (b, d), (c, b), (c, c), (c, d), (d, b), (d, c), (d, d)\}$ .

f) El conjunto potencia de un conjunto  $A$ , denotado como  $P(A)$  es el conjunto de los subconjuntos de  $A$ , es decir,

$$P(A) = \{C | C \subseteq A\}, \quad (6.6)$$

y entonces

- $P(A) = \{\emptyset, \{a\}, \{b\}, \{c\}, \{a, b\}, \{a, c\}, \{b, c\}, \{a, b, c\}\}$ ,
- $P(B) = \{\emptyset, \{b\}, \{c\}, \{d\}, \{b, c\}, \{b, d\}, \{c, d\}, \{b, c, d\}\}$ ,

donde  $\emptyset$  denota al conjunto vacío, es decir, el conjunto que no tiene elementos dado por

$$\emptyset = \{x | x \neq x\}. \quad (6.7)$$

Para los siguientes problemas tendremos en cuenta las siguientes definiciones:

**Definición 6.1.1**  $A$  es subconjunto de  $B$ , lo cual se denota como  $A \subseteq B$ , si todo  $x$  que es elemento de  $B$  también es elemento de  $A$ , es decir si  $x \in A$  entonces  $x \in B$ , hecho que se simboliza como  $x \in A \rightarrow x \in B$ .

**Definición 6.1.2** El conjunto  $A$  es igual al conjunto  $B$ , lo cual se indica como  $A = B$ , si  $A \subseteq B$  y  $B \subseteq A$ .

**Problema 2:** Muestre que  $A \subseteq A \cup B$ .

**Explicación** Para demostrar este enunciado, se tiene que verificar que  $x \in A \rightarrow x \in A \cup B$ , lo cual se sigue de la definición dada en la ecuación (6.1). También se cumple el enunciado  $B \subseteq A \cup B$ .

**Problema 3:** Pruebe que  $A \cap B \subseteq A$ .

**Explicación** De manera similar que en el problema anterior, se tiene que constatar el cumplimiento de la condición  $x \in A \cap B \rightarrow x \in A$ , la cual siempre se cumple en vista de la definición dada en la expresión (6.2): si  $x \in A \cap B$ , entonces  $x \in A$  y  $x \in B$ , con lo que se muestra que  $A \cap B \subseteq A$  y  $A \cap B \subseteq B$ .

**Problema 4:** Demuestre que  $A \setminus B \subseteq A$ .

**Explicación** De acuerdo con la definición de la ecuación (6.3), si  $x \in A \setminus B$ , entonces  $x \in A$  y  $x \notin B$ , es decir  $x \in A \setminus B \rightarrow x \in A$ , de donde se sigue que  $A \setminus B \subseteq A$ .

**Problema 5:** Demuestre que  $A \cup B = A$  si y sólo si  $B \subseteq A$ .

**Explicación** Parte “si”:  $B \subseteq A \rightarrow A \cup B = A$ . Esta demostración se hará por reducción al absurdo, esto es, se supondrá que  $B \subseteq A$  y que  $A \cup B \neq A$ , lo cual llevará a una contradicción. El problema 2 de esta sección, establece que el enunciado  $A \subseteq A \cup B$  siempre es cierto, luego, si  $A \cup B \neq A$ , entonces  $A \cup B \not\subseteq A$ , es decir, existe un  $x$  tal que  $x \in A \cup B$  y  $x \notin A$ , lo cual implica que  $x \in B$  (de otra manera  $x \notin A \cup B$ ). Pero como  $x \in B$  y  $x \notin A$ , esto contradice la suposición  $B \subseteq A$  con lo que se muestra lo que se pide.  
Parte “sólo si”:  $A \cup B = A \rightarrow B \subseteq A$ . Como  $A \cup B = A$ , entonces  $A \cup B \subseteq A$ , es decir,  $(x \in A \text{ o } x \in B) \rightarrow x \in A$ , es decir, que la condición  $x \in B$  implica  $x \in A$ , o sea,  $B \subseteq A$ .

**Problema 6:** Muestre que  $A \cap B = B$  si y sólo si  $B \subseteq A$ .

**Explicación** Parte “si”:  $B \subseteq A \rightarrow A \cap B = B$ . Debido al problema 3 de esta sección, es decir, que el enunciado  $A \cap B \subseteq B$  siempre es cierto, se tiene que mostrar que  $B \subseteq A$  implica  $B \subseteq A \cap B$ . Si se supone que  $B \subseteq A$ , entonces  $x \in B \rightarrow x \in A$ , y entonces  $x \in B \rightarrow (x \in A \text{ y } x \in B)$  y por tanto  $x \in B \rightarrow x \in A \cap B$ , es decir,  $B \subseteq A \cap B$ .  
Parte “sólo si”:  $A \cap B = B \rightarrow B \subseteq A$ . Si  $A \cap B = B$ , entonces  $B \subseteq A \cap B$ , o sea, se cumple que  $x \in B \rightarrow (x \in B \text{ y } x \in A)$ , que implica  $x \in B \rightarrow x \in A$  o en otras palabras  $B \subseteq A$ .

### Problemas de opción múltiple

Para los problemas 7–?? sean  $A = \{a, b, c\}$ ,  $B = \{b\}$ ,  $C = \{a, c, d\}$  y el conjunto universal  $U = (A \cup B) \cup C = A \cup (B \cup C)$ .

**Problema 7:** La unión de  $A$  y  $B$ ,  $A \cup B$ , equivale al conjunto

a)  $\emptyset$

b)  $A$

c)  $B$

d)  $C$

**Problema 8:** La intersección de  $A$  y  $B$ ,  $A \cap B$ , es

- a)  $\emptyset$                       b)  $A$                       c)  $B$

Respuesta: inciso b).

d)  $U$

**Problema 9:** La intersección  $(A \cap B) \cap (B \setminus A)$  es el conjunto

- a)  $\emptyset$                       b)  $A$                       c)  $C$

Respuesta: inciso c).

d)  $U$

**Problema 10:** El conjunto  $(A \cap B) \cup (B \setminus A)$  equivale a

- a)  $A$                       b)  $B$                       c)  $C$

Respuesta: inciso a).

d)  $U$

**Problema 11:** La diferencia  $C \setminus B$  es el conjunto

- a)  $\emptyset$                       b)  $A$                       c)  $C$

Respuesta: inciso b).

d)  $U$

**Problema 12:** El complemento de  $B$ ,  $B^c = U \setminus B$ , equivale a

- a)  $\emptyset$                       b)  $B$                       c)  $C$

Respuesta: inciso c).

d)  $U$

Respuesta: inciso c).

## 6.2 Álgebra lineal

### Problemas resueltos

**Problema 13:** Resuelva el siguiente sistema lineal de ecuaciones

$$\begin{aligned}x_1 + x_2 + x_3 &= 3 \\3x_1 + 2x_2 - x_3 &= 1 \\-4x_1 - x_2 + 2x_3 &= 0\end{aligned}$$

por el método de Gauss–Jordan.

**Explicación** Para resolver este problema, se representa el sistema de ecuaciones mediante la siguiente matriz

$$\left( \begin{array}{ccc|c} 1 & 1 & 1 & 3 \\ 3 & 2 & -1 & 1 \\ -4 & -1 & 2 & 0 \end{array} \right)$$

y se realizan operaciones sobre los renglones para que la matriz quede con ceros en la triangular

inferior:

$$\left( \begin{array}{ccc|c} 1 & 1 & 1 & 3 \\ 3 & 2 & -1 & 1 \\ -4 & -1 & 2 & 0 \end{array} \right) \xrightarrow[\begin{array}{l} R_2 \rightarrow R_2 - 3R_1 \\ R_3 \rightarrow R_3 + 4R_1 \end{array}]{R_2 \rightarrow R_2 - 3R_1} \left( \begin{array}{ccc|c} 1 & 1 & 1 & 3 \\ 0 & -1 & -4 & -8 \\ 0 & 3 & 6 & 12 \end{array} \right)$$

y

$$\left( \begin{array}{ccc|c} 1 & 1 & 1 & 3 \\ 0 & -1 & -4 & -8 \\ 0 & 3 & 6 & 12 \end{array} \right) \xrightarrow{R_3 \rightarrow R_3 + 3R_2} \left( \begin{array}{ccc|c} 1 & 1 & 1 & 3 \\ 0 & -1 & -4 & -8 \\ 0 & 0 & -6 & -12 \end{array} \right) \quad (6.8)$$

donde  $R_i \rightarrow R_i + nR_j$  implica que el renglón  $R_i$  se sustituye por el resultado de la suma  $R_i + nR_j$ . La última matriz en (6.8) es equivalente al sistema de ecuaciones

$$\begin{aligned} x_1 + x_2 + x_3 &= 3 \\ -x_2 - 4x_3 &= -8 \\ -6x_3 &= -12 \end{aligned}$$

A partir de la última ecuación se obtiene  $x_3 = 2$  y la sustitución de este resultado en la segunda expresión implica  $x_2 = 0$ . El uso de estos resultados en la primera ecuación indica que  $x_1 = 1$ .

**Problema 14:** Utilice la regla de Cramer para resolver el sistema de ecuaciones del problema anterior.

**Explicación** Sea  $\mathbf{A}$  una matriz de dimensiones  $n \times n$  y considere el sistema de ecuaciones lineales

$$\mathbf{Ax} = \mathbf{c} \quad (6.9)$$

donde  $\mathbf{x}$  denota el vector columna de variables y  $\mathbf{c}$  el vector columna de las constantes del sistema,

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}, \quad \mathbf{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}.$$

La regla de Cramer establece que el sistema de ecuaciones (6.9) tiene una solución única  $\mathbf{c}$ , sí y sólo si el determinante de  $\mathbf{A}$ ,  $\det(\mathbf{A})$  es distinto de cero y está dada por:

$$x_i = \frac{\det(\mathbf{A}_i)}{\det(\mathbf{A})},$$

donde  $\mathbf{A}_i$  es la matriz que resulta de sustituir la  $i$ -ésima columna de  $\mathbf{A}$  por el vector  $\mathbf{c}$ . El determinante de la matriz  $\mathbf{A}$  del problema anterior es,

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 3 & 2 & -1 \\ -4 & -1 & 2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 2 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 3 & -1 \\ -4 & 2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 3 & 2 \\ -4 & -1 \end{vmatrix} = 3 - 2 + 5 = 6,$$

donde el determinante se desarrolló usando los cofactores del primer renglón. Luego, la regla de Cramer implica que la solución existe y es única:

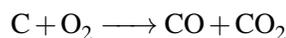
$$x_1 = \frac{\begin{vmatrix} 3 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & -1 \\ 0 & -1 & 2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 3 & 2 & -1 \\ -4 & -1 & 2 \end{vmatrix}} = \frac{3 \begin{vmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 2 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 2 \end{vmatrix}}{6} = \frac{3(3) - 3}{6} = 1$$

$$x_2 = \frac{\begin{vmatrix} 1 & 3 & 1 \\ 3 & 1 & -1 \\ -4 & 0 & 2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 3 & 2 & -1 \\ -4 & -1 & 2 \end{vmatrix}} = \frac{-3 \begin{vmatrix} 3 & -1 \\ -4 & 2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ -4 & 2 \end{vmatrix}}{6} = \frac{-3(2) + 6}{6} = 0$$

$$x_3 = \frac{\begin{vmatrix} 1 & 1 & 3 \\ 3 & 2 & 1 \\ -4 & -1 & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 3 & 2 & -1 \\ -4 & -1 & 2 \end{vmatrix}} = \frac{3 \begin{vmatrix} 3 & 2 \\ -4 & -1 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ -4 & -1 \end{vmatrix}}{6} = \frac{3(5) - 3}{6} = 2,$$

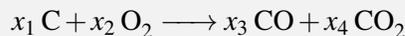
tal como se encontró en el problema anterior.

**Problema 15:** Balancee la siguiente ecuación química



por medio de un sistema lineal de ecuaciones.

**Explicación** Lo que se busca son coeficientes  $x_1, x_2, x_3$  y  $x_4$ , tales que haya la misma cantidad de moles de átomos de C y de O en los reactivos y los productos de la ecuación



Luego, se tiene el sistema de ecuaciones

$$\begin{aligned} x_1 &= x_3 + x_4 \\ 2x_2 &= x_3 + 2x_4, \end{aligned}$$

que equivale a

$$\begin{aligned} x_1 - x_3 - x_4 &= 0 \\ 2x_2 - x_3 - 2x_4 &= 0, \end{aligned}$$

el cual, escrito como una matriz tal como se hizo en el problema 13, queda como

$$\left( \begin{array}{cccc|c} 1 & 0 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 2 & -1 & -2 & 0 \end{array} \right) \quad (6.10)$$

es decir, se tiene un sistema de dos ecuaciones con cuatro incógnitas, lo cual sugiere que se tienen  $4 - 2 = 2$  grados de libertad. Nótese que por el método de Gauss–Jordan, la matriz (6.10) ya está escalonada y solamente se procede a que haya coeficientes igual a uno en la diagonal principal:

$$\left( \begin{array}{cccc|c} 1 & 0 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 2 & -1 & -2 & 0 \end{array} \right) \xrightarrow{R_2 \rightarrow (1/2)R_2} \left( \begin{array}{cccc|c} 1 & 0 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -\frac{1}{2} & -1 & 0 \end{array} \right),$$

La forma del sistema anterior indica que  $x_3$  y  $x_4$  pueden ser tomados como grados de libertad, de manera tal que:

$$\begin{aligned} x_1 &= x_3 + x_4 \\ x_2 &= \frac{1}{2}x_3 + x_4 \end{aligned}$$

es decir, la solución más general al problema es

$$(x_3 + x_4)\mathbf{C} + \left(\frac{1}{2}x_3 + x_4\right)\mathbf{O}_2 \longrightarrow x_3\mathbf{CO} + x_4\mathbf{CO}_2.$$

Si se toma  $x_3 = 0$  o  $x_4 = 0$ , se puede descomponer la ecuación anterior en dos ecuaciones individuales

$$\begin{aligned} x_3\mathbf{C} + \frac{1}{2}x_3\mathbf{O}_2 &\longrightarrow x_3\mathbf{CO} \\ x_4\mathbf{C} + x_4\mathbf{O}_2 &\longrightarrow x_4\mathbf{CO}_2. \end{aligned}$$

**Problema 16:** Considere dos vectores  $\mathbf{a}$  y  $\mathbf{b}$  que pertenecen al espacio vectorial  $\mathfrak{R}^n$  y al producto escalar entre ellos definido como

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \sum_{i=1}^n a_i b_i. \quad (6.11)$$

Asimismo, piense en el producto cruz definido en  $\mathfrak{R}^3$  como

$$\mathbf{a} \times \mathbf{b} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_y & a_z \\ b_y & b_z \end{vmatrix} \mathbf{i} + \begin{vmatrix} a_z & a_x \\ b_z & b_x \end{vmatrix} \mathbf{j} + \begin{vmatrix} a_x & a_y \\ b_x & b_y \end{vmatrix} \mathbf{k} \quad (6.12)$$

Sean  $\mathbf{a} = \left(1, -4, \frac{3}{2}\right)$ ,  $\mathbf{b} = 3\mathbf{i} - 2\mathbf{k}$  y  $\mathbf{c} = \mathbf{i} - \mathbf{j} + (0, 2, 2)$  tres vectores en  $\mathfrak{R}^3$ , así como  $\mathbf{d} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}\right)$  y  $\mathbf{e} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{2}}\right)$  dos elementos de  $\mathfrak{R}^2$ . Calcule

- a)  $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$                       b)  $\mathbf{b} \cdot \mathbf{a}$                       c)  $\mathbf{a} \cdot \mathbf{d}$                       d)  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$   
 e)  $\mathbf{c} \times \mathbf{b}$                       f)  $\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$                       g)  $(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \times \mathbf{c}$                       h)  $\mathbf{d} \times \mathbf{e}$   
 i)  $\mathbf{b} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$

**Explicación** Las respuestas son las siguientes:

a) De acuerdo con la definición del producto punto en la ecuación (6.11) se tiene que

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \left(1, -4, \frac{3}{2}\right) \cdot (3, 0, -2) = (1)(3) + (-4)(0) + \left(\frac{3}{2}\right)(-2) = 0$$

Los vectores distintos de  $\mathbf{0}$  cuyo producto interno es igual a cero son ortogonales.

b) De manera similar al problema anterior,

$$\mathbf{b} \cdot \mathbf{a} = (3, 0, -2) \cdot \left(1, -4, \frac{3}{2}\right) = (3)(1) + (0)(-4) + (-2)\left(\frac{3}{2}\right) = 0$$

Los resultados de este inciso y del que le precede, ilustran la conmutatividad del producto punto

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{b} \cdot \mathbf{a} \quad (6.13)$$

en un espacio vectorial sobre los números reales.

c) El producto punto no está definido entre elementos que pertenecen a espacios vectoriales distintos y como  $\mathbf{a} \in \mathfrak{R}^3$  y  $\mathbf{d} \in \mathfrak{R}^2$ , el producto punto  $\mathbf{a} \cdot \mathbf{d}$  es indefinido.

d) De acuerdo con la definición (6.12)

$$\begin{aligned} \mathbf{b} \times \mathbf{c} &= \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ 3 & 0 & -2 \\ 1 & 1 & 2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & -2 \\ 1 & 2 \end{vmatrix} \mathbf{i} + \begin{vmatrix} -2 & 3 \\ 2 & 1 \end{vmatrix} \mathbf{j} + \begin{vmatrix} 3 & 0 \\ 1 & 1 \end{vmatrix} \mathbf{k} \\ &= 2\mathbf{i} - 8\mathbf{j} + 3\mathbf{k} = (2, -8, 3) \end{aligned}$$

e) Nuevamente, el uso de la ecuación (6.12) conduce a

$$\begin{aligned} \mathbf{c} \times \mathbf{b} &= \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ 1 & 1 & 2 \\ 3 & 0 & -2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 2 \\ 0 & -2 \end{vmatrix} \mathbf{i} + \begin{vmatrix} 2 & 1 \\ -2 & 3 \end{vmatrix} \mathbf{j} + \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 3 & 0 \end{vmatrix} \mathbf{k} \\ &= -2\mathbf{i} + 8\mathbf{j} - 3\mathbf{k} = (-2, 8, -3) \end{aligned}$$

Los resultados de este ejercicio y del anterior ejemplifican la anticonmutatividad del producto cruz

$$\mathbf{a} \times \mathbf{b} = -\mathbf{b} \times \mathbf{a}, \quad (6.14)$$

la cual puede mostrarse a partir de la propiedad de que un determinante cambia de signo ante el intercambio de dos renglones (o columnas) cualesquiera.

f) De acuerdo con el resultado del inciso 16d), se tiene que:

$$\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ 1 & -4 & \frac{3}{2} \\ 2 & -8 & 3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -4 & \frac{3}{2} \\ -8 & 3 \end{vmatrix} \mathbf{i} + \begin{vmatrix} \frac{3}{2} & 1 \\ 3 & 2 \end{vmatrix} \mathbf{j} + \begin{vmatrix} 1 & -4 \\ 2 & -8 \end{vmatrix} \mathbf{k} = \mathbf{0} = (0, 0, 0)$$

El resultado de este inciso constituye un ejemplo del hecho que el producto cruz entre dos vectores paralelos equivale al vector  $\mathbf{0}$ . Esto se puede demostrar con base en el teorema que indica que el determinante de una matriz en el cual un renglón (o una columna) sea múltiplo de otro renglón (o de otra columna) es igual a cero.

g) Primeramente se debe calcular el producto cruz  $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{a} \times \mathbf{b} &= \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ 1 & -4 & \frac{3}{2} \\ 3 & 0 & -2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -4 & \frac{3}{2} \\ 0 & -2 \end{vmatrix} \mathbf{i} + \begin{vmatrix} \frac{3}{2} & 1 \\ -2 & 3 \end{vmatrix} \mathbf{j} + \begin{vmatrix} 1 & -4 \\ 3 & 0 \end{vmatrix} \mathbf{k} \\ &= 8\mathbf{i} + \frac{13}{2}\mathbf{j} + 12\mathbf{k} = \left(8, \frac{13}{2}, 12\right) \end{aligned}$$

y luego

$$\begin{aligned} (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \times \mathbf{c} &= \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ 8 & \frac{13}{2} & 12 \\ 1 & 1 & 2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{13}{2} & 12 \\ 1 & 2 \end{vmatrix} \mathbf{i} + \begin{vmatrix} 12 & 8 \\ 2 & 1 \end{vmatrix} \mathbf{j} + \begin{vmatrix} 8 & \frac{13}{2} \\ 1 & 1 \end{vmatrix} \mathbf{k} \\ &= \mathbf{i} - 4\mathbf{j} + \frac{3}{2}\mathbf{k} = \left(1, -4, \frac{3}{2}\right). \end{aligned}$$

Este resultado y el del inciso anterior ilustran que el producto cruz no es asociativo, es decir, en general  $\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \neq (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \times \mathbf{c}$ .

h) El producto cruz está definido solo para vectores en  $\mathfrak{R}^3$ , así que  $\mathbf{d} \times \mathbf{e}$  no está definido.

i) Las definiciones (6.11) y (6.12) implican que si  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  y  $\mathbf{c}$  son vectores en  $\mathfrak{R}^3$ , entonces

$$\begin{aligned} \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) &= (a_x, a_y, a_z) \cdot \left( \begin{vmatrix} b_y & b_z \\ c_y & c_z \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} b_z & b_x \\ c_z & c_x \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} b_x & b_y \\ c_x & c_z \end{vmatrix} \right) \\ &= a_x \begin{vmatrix} b_y & b_z \\ c_y & c_z \end{vmatrix} + a_y \begin{vmatrix} b_z & b_x \\ c_z & c_x \end{vmatrix} + a_z \begin{vmatrix} b_x & b_y \\ c_x & c_z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{vmatrix}, \end{aligned}$$

de donde

$$\mathbf{b} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = \begin{vmatrix} b_x & b_y & b_z \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{vmatrix} = 0$$

debido a que el primer y segundo renglón del determinante son iguales. Del mismo modo se puede mostrar que  $\mathbf{c} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = 0$ , lo que significa que  $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$  es ortogonal a los vectores  $\mathbf{a}$  y  $\mathbf{b}$ .

**Problema 17:** Use las definiciones 6.11 y 6.12 para mostrar que los productos punto y cruz son distributivos, es decir

$$\begin{aligned}\mathbf{a} \cdot (\beta \mathbf{b} + \gamma \mathbf{c}) &= \beta (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) + \gamma (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}) \\ \mathbf{a} \times (\beta \mathbf{b} + \gamma \mathbf{c}) &= \beta (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) + \gamma (\mathbf{a} \times \mathbf{c})\end{aligned}$$

**Explicación** La definición (6.11) indica que:

$$\mathbf{a} \cdot (\beta \mathbf{b} + \gamma \mathbf{c}) = \sum_{i=1}^n a_i (\beta b_i + \gamma c_i) = \beta \sum_{i=1}^n a_i b_i + \gamma \sum_{i=1}^n a_i c_i = \beta (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) + \gamma (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}).$$

Asimismo, si  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  y  $\mathbf{c}$  son vectores en  $\mathfrak{R}^3$ , las propiedades de los determinantes implican que

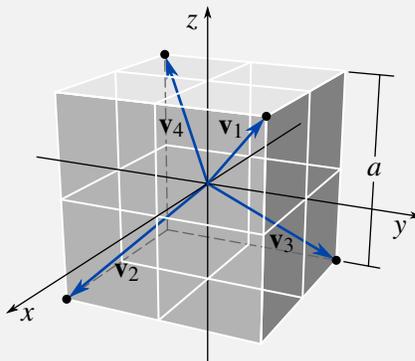
$$\begin{aligned}\mathbf{a} \cdot (\beta \mathbf{b} + \gamma \mathbf{c}) &= \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ a_x & a_y & a_z \\ \beta b_x + \gamma c_x & \beta b_y + \gamma c_y & \beta b_z + \gamma c_z \end{vmatrix} \\ &= \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ a_x & a_y & a_z \\ \beta b_x & \beta b_y & \beta b_z \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ a_x & a_y & a_z \\ \gamma c_x & \gamma c_y & \gamma c_z \end{vmatrix} \\ &= \beta \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \end{vmatrix} + \gamma \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ a_x & a_y & a_z \\ c_x & c_y & c_z \end{vmatrix} \\ &= \beta (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) + \gamma (\mathbf{a} \times \mathbf{c})\end{aligned}$$

**Problema 18:** Utilice el hecho que

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \|\mathbf{a}\| \|\mathbf{b}\| \cos \theta \quad (6.15)$$

donde  $\|\mathbf{a}\| = \sqrt{\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}}$  y  $\theta$  es el ángulo entre los vectores  $\mathbf{a}$  y  $\mathbf{b}$ , para calcular el ángulo de enlace H–C–H en la molécula de metano.

**Explicación** La configuración de equilibrio de la molécula de metano tiene al núcleo del átomo de C en el centro de un tetraedro y los de hidrógeno en los vértices del mismo. Tales vértices pueden representarse en un cubo de arista  $a$  como se muestra en la siguiente Figura



Luego, el ángulo que se busca es aquel entre cualquier par de vectores  $\mathbf{v}_1 = \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right)$ ,  $\mathbf{v}_2 = \left(\frac{a}{2}, -\frac{a}{2}, -\frac{a}{2}\right)$ ,  $\mathbf{v}_3 = \left(-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, -\frac{a}{2}\right)$   $\mathbf{v}_4 = \left(-\frac{a}{2}, -\frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right)$ . Cada uno de estos vectores tiene una norma que equivale a

$$\|\mathbf{v}_1\| = \|\mathbf{v}_2\| = \|\mathbf{v}_3\| = \|\mathbf{v}_4\| = \sqrt{3\left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{3}a}{2}$$

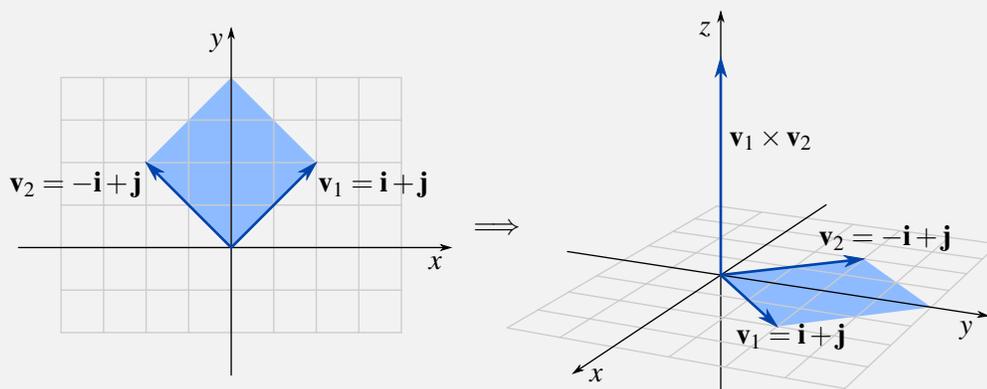
Luego, el coseno del ángulo entre digamos  $\mathbf{v}_1$  y  $\mathbf{v}_2$  es

$$\cos \theta = \frac{\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2}{\|\mathbf{v}_1\| \|\mathbf{v}_2\|} = \frac{\left(\frac{a}{2}\right)\left(\frac{a}{2}\right) + \left(\frac{a}{2}\right)\left(-\frac{a}{2}\right) + \left(\frac{a}{2}\right)\left(-\frac{a}{2}\right)}{\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}\right)\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}\right)} = -\frac{\frac{a^2}{4}}{\frac{3a^2}{4}} = -\frac{1}{3},$$

de donde  $\theta = \arccos\left(-\frac{1}{3}\right) = 109.47^\circ$ , que es el ángulo H–C–H en la molécula de metano como puede constatarse en textos de química orgánica.

**Problema 19:** ¿Cuál es el área del paralelogramo que tiene como dos de sus lados a los vectores  $\mathbf{v}_1 = \mathbf{i} + \mathbf{j}$  y  $\mathbf{v}_2 = -\mathbf{i} + \mathbf{j}$  en  $\mathcal{R}^2$ ? Ídem para el volumen del paralelepípedo que tiene como tres de sus aristas  $\mathbf{v}_3 = \mathbf{i}$ ,  $\mathbf{v}_4 = 2\mathbf{i} + 3\mathbf{j}$  y  $\mathbf{v}_5 = \mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k}$ .

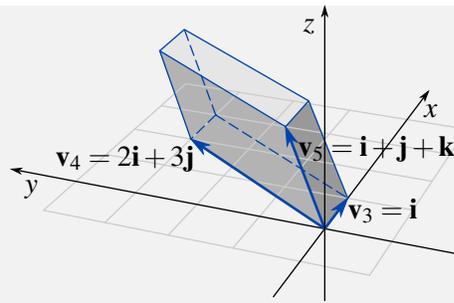
**Explicación** Para calcular el área del paralelogramo que dos de sus lados son vectores en  $\mathcal{R}^2$ , se pueden colocar dichos vectores en el plano  $xy$  en  $\mathcal{R}^3$  y obtener el área como la norma del producto cruz entre ellos, como se muestra en la Figura:



Así, el área que se busca es:

$$A = \|\mathbf{v}_1 \times \mathbf{v}_2\| = \left\| \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \end{vmatrix} \right\| = \left\| \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{vmatrix} \mathbf{k} \right\| = \|2\mathbf{k}\| = 2,$$

la cual coincide con el área de un rombo, es decir, la mitad del producto de sus diagonales. Por otro lado, el volumen del paralelepípedo que tiene como tres de sus aristas  $\mathbf{v}_3$ ,  $\mathbf{v}_4$  y  $\mathbf{v}_5$ :



equivale al valor absoluto del producto escalar triple de estos tres vectores:

$$\|(\mathbf{v}_3 \times \mathbf{v}_4) \cdot \mathbf{v}_5\| = \left\| \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ 1 & 0 & 0 \\ 2 & 3 & 0 \end{vmatrix} \cdot (1, 1, 1) \right\| = \left\| \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 2 & 3 & 0 \end{vmatrix} \right\| = \left\| \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 3 \end{vmatrix} \right\| = 3.$$

**Problema 20:** Encuentre el producto de matrices  $\mathbf{AB}$  donde:

$$a) \mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 3 \\ 5 & 0 & -1 \end{pmatrix} \text{ y } \mathbf{B} = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 0 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}. \quad b) \mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 \\ 8 \\ 0 \\ 7 \end{pmatrix} \text{ y } \mathbf{B} = \begin{pmatrix} 4 & 3 & 1 & -1 \end{pmatrix}.$$

$$c) \mathbf{A} = \begin{pmatrix} 4 & 3 & 1 & -1 \end{pmatrix} \text{ y } \mathbf{B} = \begin{pmatrix} 1 \\ 8 \\ 0 \\ 7 \end{pmatrix}. \quad d) \mathbf{A} = \begin{pmatrix} 5 & -1 & -3 \end{pmatrix} \text{ y } \mathbf{B} = \begin{pmatrix} 2 & 6 \\ 1 & -3 \end{pmatrix}.$$

**Explicación** La multiplicación de dos matrices  $\mathbf{A}$  y  $\mathbf{B}$  denotada como  $\mathbf{AB}$ , equivale a otra matriz  $\mathbf{C} = \mathbf{AB}$  cuyo elemento en el renglón  $i$  y en la columna  $j$ ,  $C_{ij}$ , equivale al producto punto del  $i$ -ésimo renglón de  $\mathbf{A}$  con la  $j$ -ésima columna de  $\mathbf{B}$  (ecuación (6.11)), es decir,

$$C_{ij} = \sum_{k=1}^n A_{ik}B_{kj}. \quad (6.16)$$

Para que la ecuación (6.16) tenga sentido, es necesario que el número de columnas de  $\mathbf{A}$  equivalga al de renglones de  $\mathbf{B}$ . De este modo, si las dimensiones de  $\mathbf{A}$  son  $m \times n$  y las de  $\mathbf{B}$  son  $n \times p$ , entonces  $\mathbf{AB} = \mathbf{C}$  es una matriz de dimensiones  $m \times p$ , cuyos elementos están dados por la ecuación (6.16). Considere por ejemplo la multiplicación de matrices  $\mathbf{AB} = \mathbf{C}$  donde  $\mathbf{A}$  y  $\mathbf{B}$  tiene dimensiones  $4 \times 3$  y  $3 \times 2$  respectivamente. Una manera conveniente de hacer esta operación es escribir  $\mathbf{A}$  y  $\mathbf{B}$  de la siguiente forma:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \square & \square \\ \square & \square \\ \square & \square \end{pmatrix} = \mathbf{B}$$


---


$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \square & \square \\ \square & \square \\ \square & \square \\ \square & \square \end{pmatrix} = \mathbf{C}$$

De este modo, se constata rápidamente que la cantidad de columnas de  $\mathbf{A}$  es igual al de renglones de  $\mathbf{B}$  (tres en este caso), se visualiza la dimensión del resultado de la multiplicación (en este caso  $4 \times 2$ ) y además se puede realizar sin muchas complicaciones la multiplicación de matrices. A modo de ejemplo el elemento  $C_{32}$  se obtiene de acuerdo con la ecuación (6.16) como:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \\ \square & \square & \square \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \square & B_{12} \\ \square & B_{22} \\ \square & B_{32} \end{pmatrix} = \mathbf{B}$$


---


$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \\ \square & \square & \square \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \square & \square \\ \square & \square \\ \square & \sum_{k=1}^3 A_{3k} B_{k2} \\ \square & \square \end{pmatrix} = \mathbf{C}$$

a) De acuerdo con este último esquema se tiene

$$\begin{pmatrix} \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 0 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = \mathbf{B}$$


---


$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 3 \\ 5 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} (0)(2) + (1)(0) & (0)(1) + (1)(-1) \\ + (3)(1) & + (3)(1) \\ (5)(2) + (0)(0) & (5)(1) + (0)(-1) \\ + (-1)(1) & + (-1)(1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3 & 2 \\ 9 & 4 \end{pmatrix} = \mathbf{C}$$

b) De manera semejante:

$$\begin{array}{c|c} & \left( \begin{array}{cccc} 4 & 3 & 1 & -1 \end{array} \right) = \mathbf{B} \\ \hline \mathbf{A} = \left( \begin{array}{c} 1 \\ 8 \\ 0 \\ 7 \end{array} \right) & \left( \begin{array}{cccc} (1)(4) & (1)(3) & (1)(1) & (1)(-1) \\ (8)(4) & (8)(3) & (8)(1) & (8)(-1) \\ (0)(4) & (0)(3) & (0)(1) & (0)(-1) \\ (7)(4) & (7)(3) & (7)(1) & (7)(-1) \end{array} \right) = \left( \begin{array}{cccc} 4 & 3 & 1 & -1 \\ 32 & 24 & 8 & -8 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 28 & 21 & 7 & -7 \end{array} \right) = \mathbf{C}
 \end{array}$$

c) Ídem

$$\begin{array}{c|c} & \left( \begin{array}{c} 1 \\ 8 \\ 0 \\ 7 \end{array} \right) = \mathbf{B} \\ \hline \mathbf{A} = \left( \begin{array}{cccc} 4 & 3 & 1 & -1 \end{array} \right) & \left( \begin{array}{c} (4)(1) + (3)(8) \\ + (1)(0) + (-1)(7) \end{array} \right) = 21 = \mathbf{C}
 \end{array}$$

Como se ilustra en este ejemplo y en el anterior, la multiplicación de matrices no es en general conmutativa, es decir,  $\mathbf{AB} \neq \mathbf{BA}$ .

d) Finalmente,

$$\begin{array}{c|c} & \left( \begin{array}{cc} 2 & 6 \\ 1 & -3 \end{array} \right) = \mathbf{B} \\ \hline \mathbf{A} = \left( \begin{array}{ccc} 5 & -1 & -3 \end{array} \right) & \text{No está definido}
 \end{array}$$

Como puede apreciarse en la expresión anterior, el número de columnas de  $\mathbf{A}$  (tres) es diferente al de renglones de  $\mathbf{B}$  (dos), por eso, el producto  $\mathbf{AB}$  no está definido.

**Problema 21:** Determine la matriz inversa de las siguientes matrices

$$a) \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \qquad b) \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 2 & 1 \end{pmatrix} \qquad c) \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 4 & 5 & 6 \\ 7 & 8 & 9 \end{pmatrix}$$

**Explicación** Si  $\mathbf{A}$  es una matriz cuadrada, esto es tiene  $n$  renglones y  $n$  columnas, se dice que es invertible si existe una matriz  $\mathbf{B}$  de las mismas dimensiones tal que

$$\mathbf{AB} = \mathbf{BA} = \mathbf{I}, \tag{6.17}$$

donde  $\mathbf{I}$  es la matriz identidad de dimensiones  $n \times n$ . La matriz  $\mathbf{B}$  suele denotarse como  $\mathbf{A}^{-1}$ . Una manera de encontrar la inversa de la matriz  $\mathbf{A}$  es colocarla al lado de la matriz identidad de las mismas dimensiones

$$\left( \begin{array}{ccc|cc} A_{11} & \dots & A_{1n} & 1 & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \\ A_{n1} & \dots & A_{nn} & 0 & 1 \end{array} \right), \quad (6.18)$$

y se procede a realizar manipulaciones con los renglones como se hizo en el problema 13 hasta que se obtenga la matriz identidad del lado izquierdo de la notación (6.18). La matriz que se obtenga del lado derecho es la matriz inversa que se está buscando. Este proceder se ilustra a continuación.

a) Para la matriz  $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$  se tiene

$$\begin{aligned} \left( \begin{array}{cc|cc} 1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 1 \end{array} \right) &\xrightarrow{R_2 \rightarrow R_2 - R_1} \left( \begin{array}{cc|cc} 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & -2 & -1 & 1 \end{array} \right) \xrightarrow{R_2 \rightarrow (-1/2)R_2} \left( \begin{array}{cc|cc} 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{array} \right) \\ \left( \begin{array}{cc|cc} 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{array} \right) &\xrightarrow{R_1 \rightarrow R_1 - R_2} \left( \begin{array}{cc|cc} 1 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & 1 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{array} \right) \end{aligned}$$

entonces, la matriz que se busca es

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix},$$

como se puede constatar al realizar el producto con  $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$  por la derecha

$$\begin{array}{c|c} & \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \\ \hline \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \end{array}$$

o por la izquierda

$$\begin{array}{c|c} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \\ \hline \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \end{array}$$

Aquí se ilustra el hecho que la multiplicación de matrices inversas es conmutativa.

b) De manera semejante

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & | & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & | & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 2 & 1 & | & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \xrightarrow{R_3 \rightarrow R_3 - R_1} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & | & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & | & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & | & -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & | & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & | & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & | & -1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \xrightarrow{\begin{matrix} R_1 \rightarrow R_1 - R_2 \\ R_3 \rightarrow R_3 - R_2 \end{matrix}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & | & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & | & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & | & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix}.$$

Luego, la matriz inversa de  $\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 2 & 1 \end{pmatrix}$  es  $\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & -1 & 1 \end{pmatrix}$ . La multiplicación de estas matrices es

$$\begin{array}{c|c} & \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \\ \hline \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 2 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{array}$$

y además

$$\begin{array}{c|c} & \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 2 & 1 \end{pmatrix} \\ \hline \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & -1 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{array}$$

c) Siguiendo el mismo procedimiento

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & | & 1 & 0 & 0 \\ 4 & 5 & 6 & | & 0 & 1 & 0 \\ 7 & 8 & 9 & | & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \xrightarrow{\begin{matrix} R_2 \rightarrow R_2 - 4R_1 \\ R_3 \rightarrow R_3 - 7R_1 \end{matrix}} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & | & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -3 & -6 & | & -4 & 1 & 0 \\ 0 & -6 & -12 & | & -7 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & | & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -3 & -6 & | & -4 & 1 & 0 \\ 0 & -6 & -12 & | & -7 & 0 & 1 \end{pmatrix} \xrightarrow{\begin{matrix} R_1 \rightarrow R_1 + (2/3)R_2 \\ R_3 \rightarrow R_3 - 2R_2 \end{matrix}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 & | & -\frac{5}{3} & \frac{2}{3} & 0 \\ 0 & -3 & -6 & | & -4 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & | & 1 & -2 & 1 \end{pmatrix} \quad (6.19)$$

Nótese que del lado izquierdo se tiene un renglón con ceros y no es posible proseguir.

Esto quiere decir que la matriz

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 4 & 5 & 6 \\ 7 & 8 & 9 \end{pmatrix}$$

no es invertible, o en otras palabras, que no tiene una matriz inversa. Es importante notar que debido a la propiedad del determinante que indica que su valor no cambia si el múltiplo de un renglón se suma a otro (lo mismo es aplicable para columnas), entonces debido al procedimiento indicado en la expresión (6.19) se tiene

$$\begin{vmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 4 & 5 & 6 \\ 7 & 8 & 9 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & -3 & -6 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} = 0$$

Las matrices cuyo determinante es igual a cero no son invertibles y se conocen como matrices singulares.

### Problemas de opción múltiple

**Problema 22:** ¿Cuál de los siguientes sistemas homogéneos de ecuaciones tiene una solución distinta de  $x_1 = x_2 = 0$ ?

a) 
$$\begin{cases} x_1 + 3x_2 = 0 \\ 5x_1 - x_2 = 0 \end{cases}$$

b) 
$$\begin{cases} -x_1 - 2x_2 = 0 \\ x_1 + x_2 = 0 \end{cases}$$

c) 
$$\begin{cases} 3x_1 + 5x_2 = 0 \\ -\frac{1}{2}x_1 + \frac{2}{3}x_2 = 0 \end{cases}$$

d) 
$$\begin{cases} x_1 + 2x_2 = 0 \\ -\frac{1}{2}x_1 - x_2 = 0 \end{cases}$$

**Respuesta:** inciso d).

**Problema 23:** ¿Cuál es la matriz inversa de  $\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$ ?

a) 
$$\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

b) 
$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

c) 
$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

d) 
$$\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

Respuesta: inciso a).

**Problema 24:** ¿Cuál de los siguientes pares de vectores es ortogonal?

a)  $\mathbf{v}_1 = \mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k}$   
 $\mathbf{v}_2 = -\mathbf{i} - \mathbf{j} - \mathbf{k}$

c)  $\mathbf{v}_1 = \mathbf{i} + \mathbf{j} - \mathbf{k}$   
 $\mathbf{v}_2 = \mathbf{i} + 2\mathbf{j} + \mathbf{k}$

b)  $\mathbf{v}_1 = \mathbf{i} - \mathbf{j} + \mathbf{k}$   
 $\mathbf{v}_2 = \mathbf{i} + 2\mathbf{j} + \mathbf{k}$

d)  $\mathbf{v}_1 = \mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k}$   
 $\mathbf{v}_2 = \mathbf{i} + 2\mathbf{j} + \mathbf{k}$

Respuesta: inciso b).

**Problema 25:** Un ejemplo de vector unitario (aquel con norma igual a uno) es

a)  $\frac{1}{\sqrt{3}}\mathbf{i} - \frac{2}{\sqrt{6}}\mathbf{k}$       b)  $\frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{i} - \frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{k} - \frac{1}{\sqrt{2}}\mathbf{j}$       c)  $\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k}$   
 d)  $\mathbf{i} - \mathbf{j} + \mathbf{k}$

Respuesta: inciso a).

**Problema 26:** ¿Cuál es el ángulo en radianes entre los vectores  $\mathbf{u} = \mathbf{i} - 3\mathbf{j} + 2\mathbf{k}$  y  $\mathbf{v} = -\mathbf{i} + 3\mathbf{j} - 2\mathbf{k}$ ?

a) 0      b)  $\frac{\pi}{3}$       c)  $2\pi$       d)  $\pi$

Respuesta: inciso d).

**Problema 27:** Considere el sistema de ecuaciones

$$\begin{aligned}x_1 + 2x_2 + 3x_3 &= 1 \\4x_1 + 5x_2 + 6x_3 &= 2 \\7x_1 + 8x_2 + 9x_3 &= 3\end{aligned}$$

¿Cuál de las siguientes aseveraciones es correcta?

- a) La regla de Cramer indica que el sistema tiene solución y es única.  
 b) El sistema presenta un grado de libertad  $t$  tal que  $x_1 = t - \frac{1}{3}$ ,  $x_2 = -2t + \frac{2}{3}$  y  $x_3 = t$ .  
 c) El sistema no tiene solución.  
 d) Es necesario encontrar los valores propios de la matriz del sistema para encontrar sus soluciones  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$ .

Respuesta: inciso b).

**Problema 28:** ¿Cuál es el área de un romboide que uno de sus lados es el vector  $\mathbf{i}$  y el otro es  $2\mathbf{i} + \mathbf{j}$ ?

a)  $\frac{1}{2}$       b) 1      c) 2      d) 3

Respuesta: inciso b).

### 6.3 Cálculo diferencial e integral de funciones reales de variable real

#### Problemas resueltos

**Problema 29:** Determine los intervalos  $I \subseteq \mathfrak{R}$  que satisfacen las desigualdades

a)  $3x + 5 < 2x + |x| - 2$

**Respuesta:**  $x > -\frac{7}{2}$  o bien  $x \in \left(-\infty, -\frac{7}{2}\right)$ .

b)  $|x + 6| \geq |2x - 4|$

**Respuesta:**  $x \in \left[-\frac{3}{2}, 10\right]$ .

c)  $|x^2 - 5| \leq 2$

**Respuesta:**  $x \in \left([- \sqrt{7}, -\sqrt{3}] \cup [\sqrt{3}, \sqrt{7}]\right)$ .

d)  $x^2 + 4 < 1 - 3x$

**Respuesta:** No existe un número real  $x$  que satisfaga la desigualdad.

e)  $x^2 + 2x - 15 \geq 0$

**Respuesta:**  $x \in \left([3, \infty) \cup (-\infty, -5]\right)$ .

**Explicación** Las respuestas son las siguientes:

a) Si  $x \geq 0$ , entonces  $|x| = x$  y se tiene  $3x + 5 < 2x + x - 2$ . Tras sumar ambos lados de la desigualdad con  $-3x$  se tiene que  $5 < -2$ , lo cual es un enunciado falso y entonces no es posible que  $x \geq 0$ .

Por otro lado, si  $x < 0$ , entonces  $|x| = -x$  y por ende  $3x + 5 < 2x - x - 2$ , lo cual equivale a  $x < -\frac{7}{2}$  o bien  $x \in \left(-\infty, -\frac{7}{2}\right)$ .

b) Supóngase que  $x + 6 \geq 0$ , es decir que  $x \geq -6$  de manera tal que  $|x + 6| = x + 6$ . Debido a que

$$\text{si } a \geq 0 \text{ entonces } |y| \leq a \text{ si y solo si } -a \leq y \leq a, \quad (6.20)$$

se tiene que si  $x \geq -6$  entonces

$$\underbrace{-x - 6 \leq 2x - 4 \leq x + 6}_{-\frac{2}{3} \leq x}, \quad \overbrace{x \leq 10}$$

es decir  $-\frac{2}{3} \leq x \leq 10$ , lo cual es consistente con  $x \geq -6$ . Luego si  $x \in I = \left[-\frac{2}{3}, 10\right]$  se satisface la desigualdad del problema 29b). Ahora, se supondrá que  $x < -6$  tal que  $x + 6 < 0$  y entonces  $|x + 6| = -x - 6$  y por ende

$$\begin{array}{c} x \leq -\frac{2}{3} \\ \underbrace{x+6 \leq 2x-4 \leq -x-6}_{10 \leq x} \end{array}$$

No existe un valor de  $x$  que satisfaga la desigualdad anterior. Luego, la desigualdad  $|x+6| \geq |2x-4|$  se satisface solamente cuando  $x \in \left[-\frac{2}{3}, 10\right]$ .

- c) La desigualdad del problema 29c) junto con el enunciado (6.20) implican que  $-2 \leq x^2 - 5 \leq 2$ . Tras sumar cinco en ambas desigualdades se tiene  $3 \leq x^2 \leq 7$ , lo cual implica que  $-\sqrt{7} \leq x \leq -\sqrt{3}$  o que  $\sqrt{3} \leq x \leq \sqrt{7}$  es decir que  $x \in ([-\sqrt{7}, -\sqrt{3}] \cup [\sqrt{3}, \sqrt{7}])$ .
- d) Al sumar  $-4 + 3x$  en ambos lados de la desigualdad del problema 29d), entonces se tiene  $x^2 + 3x < -3$  y al completar el trinomio cuadrado perfecto del lado izquierdo de la desigualdad se tiene

$$x^2 + 3x + \frac{9}{4} = \left(x + \frac{3}{2}\right)^2 < -3 + \frac{9}{4} = -\frac{3}{4}.$$

No existe un número real  $x$  que satisfaga  $\left(x + \frac{3}{2}\right)^2 < -\frac{3}{4}$  y por ende la desigualdad  $x^2 + 4 < 1 - 3x$ .

- e) Una manera de proceder es notar que  $(x+5)(x-3) = x^2 + 2x - 15$ . Como lo que se pide es que  $(x+5)(x-3) \geq 0$ , esto se puede cumplir si *i*)  $x+5 \geq 0$  y  $x-3 \geq 0$  o *ii*)  $x+5 \leq 0$  y  $x-3 \leq 0$ . La primera condición se satisface si  $x \geq 3$  y la segunda si  $x \leq -5$ . Luego, la desigualdad del problema 29e) se satisface si  $x \in [3, \infty) \cup (-\infty, -5]$ . Este problema también se puede resolver de una manera similar al anterior. Al sumar quince a ambos lados de la desigualdad  $x^2 + 2x - 15 \geq 0$ , y después completar el trinomio cuadrado perfecto del lado izquierdo se tiene:

$$x^2 + 2x + 1 = (x+1)^2 \geq 16. \quad (6.21)$$

Para continuar notamos que si  $x \geq 0$  y  $y \geq 0$ , se cumple que  $\sqrt{x} \geq \sqrt{y}$  si y solo si  $x \geq y$ , de donde es posible “sacar la raíz cuadrada de la desigualdad” (6.21), esto es,

$$\sqrt{(x+1)^2} = |x+1| \geq \sqrt{16} = 4, \quad (6.22)$$

donde se utiliza el hecho que  $\sqrt{y^2} = |y|$ . De manera similar al enunciado (6.20), se tiene que:

$$\text{si } a \geq 0 \text{ entonces } |y| \geq a \text{ si y solo si } y \geq a \text{ o } y \leq -a.$$

Luego, la condición (6.22) implica que *i*)  $x+1 \geq 4$  o *ii*)  $x+1 \leq -4$  es decir  $x \geq 3$  o  $x \leq -5$ . En otras palabras, la desigualdad de este inciso se cumple si  $x \in [3, \infty) \cup (-\infty, -5]$  tal como se había establecido anteriormente.

**Problema 30:** Evalúe los siguientes límites.

a)  $\lim_{x \rightarrow 1} \frac{x^3 - 1}{x - 1}$

b)  $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{1 - \sec x}{x}$

c)  $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin 2x}{x}$

**Respuesta:** a) 3, b) 0, c) 2.

**Explicación** Las respuestas son las siguientes:

a) La función  $f(x) = \frac{x^3 - 1}{x - 1}$  es equivalente a la función  $g(x) = x^2 + x + 1$  cuando  $x \neq 1$ , esto es

$$\lim_{x \rightarrow 1} \frac{x^3 - 1}{x - 1} = \lim_{x \rightarrow 1} \frac{(x - 1)(x^2 + x + 1)}{x - 1} = \lim_{x \rightarrow 1} x^2 + x + 1 = 3.$$

b) Mediante un argumento similar al del inciso anterior

$$\frac{1 - \sec x}{x} = \frac{\frac{\cos x}{\cos x} - \frac{1}{\cos x}}{x} = \frac{\cos x - 1}{x \cos x},$$

y por tanto se tiene

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{1 - \sec x}{x} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\cos x - 1}{x \cos x} = \left( \underbrace{\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\cos x - 1}{x}}_{=0} \right) \left( \overbrace{\lim_{x \rightarrow 0} \frac{1}{\cos x}}^{=1} \right) = 0,$$

donde se utiliza el límite

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\cos x - 1}{x} = 0. \quad (6.23)$$

La demostración de este límite aparece en los libros de cálculo universitario. Una manera de verificar la validez es considerando la serie de Taylor del coseno

$$\cos x = 1 - \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{4!} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n}}{(2n)!},$$

de donde  $\cos x - 1 = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n}}{(2n)!}$  y entonces  $\frac{1 - \cos x}{x} = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n-1}}{(2n)!}$ . Lo anterior implica que

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{1 - \cos x}{x} = \lim_{x \rightarrow 0} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n-1}}{(2n)!} = 0,$$

debido a que todas las potencias de  $x$  son positivas en la suma infinita del lado derecho, lo cual evita la indeterminación  $0^0$ .

c) Recordando que  $\sin 2x = 2 \sin x \cos x$  se tiene que

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin 2x}{x} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{2 \sin x \cos x}{x} = \left( \lim_{x \rightarrow 0} 2 \right) \left( \overbrace{\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x}{x}}^{=1} \right) \left( \lim_{x \rightarrow 0} \cos x \right) = (2)(1)(1) = 2.$$

Nuevamente, la ecuación

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\operatorname{sen} x}{x} = 1, \quad (6.24)$$

se puede verificar mediante la serie de Taylor de la función seno:  $\operatorname{sen} x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!}$ , de donde

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\operatorname{sen} x}{x} = \lim_{x \rightarrow 0} 1 - \frac{x^2}{3!} + \frac{x^4}{5!} + \dots = 1.$$

**Problema 31:** Encuentre los límites del problema anterior utilizando la regla de L'Hopital.

**Respuesta:** a) 3, b) 0, c) 2.

**Explicación** La regla de L'Hopital se puede enunciar como sigue:

**Definición 6.3.1** Supongamos que

$$\lim_{x \rightarrow a} f(x) = 0, \quad \text{y} \quad \lim_{x \rightarrow a} g(x) = 0, \quad (6.25)$$

y supongamos también que existe  $\lim_{x \rightarrow a} \frac{f'(x)}{g'(x)}$ . Entonces,  $\lim_{x \rightarrow a} \frac{f(x)}{g(x)}$  existe y

$$\lim_{x \rightarrow a} \frac{f(x)}{g(x)} = \lim_{x \rightarrow a} \frac{f'(x)}{g'(x)}. \quad (6.26)$$

Todos los incisos del problema anterior satisfacen las hipótesis de la regla de L'Hopital, de donde

$$a) \lim_{x \rightarrow 1} \frac{x^3 - 1}{x - 1} = \lim_{x \rightarrow 1} \frac{3x^2}{1} = 3$$

$$b) \lim_{x \rightarrow 0} \frac{1 - \sec x}{x} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{-\sec x \tan x}{1} = - \left( \lim_{x \rightarrow 0} \sec x \right) \left( \lim_{x \rightarrow 0} \tan x \right) = -(1)(0) = 0$$

$$c) \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\operatorname{sen} 2x}{x} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{2 \cos 2x}{1} = 2$$

**Problema 32:** Obtenga las derivadas de las funciones siguientes:

$$a) f(t) = 4 + 5t + 8t^2$$

$$b) g(s) = 2s^{3/2} + s^{5/4}$$

$$c) h(v) = (4v^2 + 5)^{1/2}$$

$$d) y(x) = \operatorname{sen}(8x + 5)$$

$$e) p(r) = \tan\left(\frac{r^5 + 3}{3r + 2}\right)$$

$$f) \theta(t) = e^{-bt} \cos(\omega t + \phi)$$

$$g) q(\rho) = \ln(4\rho + 5)$$

$$h) k(x) = x(\ln x - 1)$$

$$i) l(z) = \frac{e^z + e^{-z}}{2}$$

**Explicación** Las respuestas son las siguientes:

a) Primeramente, notamos que

$$\frac{d \sum_i f_i(t)}{dt} = \sum_i \frac{df_i(t)}{dt}, \quad (6.27)$$

además de que si  $C$  es una constante y  $q$  es un número racional, entonces

$$\frac{dCt^q}{dt} = Cqt^{q-1}, \quad (6.28)$$

de donde, si  $f(t) = 4 + 5t + 8t^2$ , entonces

$$f'(t) = \frac{d4}{dt} + \frac{d5t}{dt} + \frac{d8t^2}{dt} = 5 + 16t.$$

b) A través de un razonamiento similar al del inciso anterior se tiene que si  $g(s) = 2s^{3/2} + s^{5/4}$  entonces:

$$g'(s) = \frac{d2s^{3/2}}{ds} + \frac{ds^{5/4}}{ds} = 3s^{1/2} + \frac{5}{4}s^{1/4}.$$

c) La regla de la cadena establece que la derivada de una composición de funciones está dada por:

$$\frac{d(f \circ g)(v)}{dv} = (f \circ g)'(v) = (f' \circ g)(v)g'(v) = f'(g(v))g'(v). \quad (6.29)$$

La función  $h(v) = (4v^2 + 5)^{1/2}$  se puede escribir como una composición de funciones, es decir,  $h(v) = (h_2 \circ h_1)(v) = h_2(h_1(v))$  donde  $h_1(v) = 4v^2 + 5$  y  $h_2(v) = v^{1/2}$ , de donde  $h_1'(v) = 8v$  y  $h_2'(v) = \frac{1}{2}v^{-1/2}$  y entonces por la ecuación (6.29) se tiene

$$h'(v) = (h_2 \circ h_1)'(v) = \overbrace{(h_2' \circ h_1)(v)}^{(h_2' \circ h_1)(v)} h_1'(v) = \frac{1}{2}(4v^2 + 5)^{-1/2} \underbrace{(8v)}_{h_1'(v)} = 4v(4v^2 + 5)^{-1/2}.$$

d) Por un argumento similar al del problema anterior, la función  $y(x) = \sin(8x + 5)$  se puede escribir como la composición  $y(x) = (y_2 \circ y_1)(x) = y_2(y_1(x))$  con  $y_1(x) = 8x + 5$  y  $y_2(x) = \sin x$ . Como  $y_1'(x) = 8$  y  $y_2'(x) = \cos x$  entonces:

$$y'(x) = (y_2 \circ y_1)'(x) = \overbrace{(y_2' \circ y_1)(x)}^{(y_2' \circ y_1)(x)} y_1'(x) = \cos(8x + 5) \underbrace{(8)}_{y_1'(x)} = 8 \cos(8x + 5)$$

e) Nuevamente, se tiene una composición de funciones y como: <sup>a</sup>

$$\frac{d \tan x}{dx} = \sec^2 x \quad \rightarrow \quad \frac{d \tan u(x)}{dx} = u'(x) \sec^2 u(x), \quad (6.30)$$

se tiene

$$\frac{d \tan \left( \frac{r^5 + 3}{3r + 2} \right)}{dr} = \sec^2 \left( \frac{r^5 + 3}{3r + 2} \right) \frac{d \left( \frac{r^5 + 3}{3r + 2} \right)}{dr}. \quad (6.31)$$

Nótese que la implicación en la expresión (6.30) es consecuencia de la regla de la cadena. Ahora, la derivada de un cociente está dada por:

$$\frac{d \left( \frac{f(x)}{g(x)} \right)}{dx} = \frac{g \frac{df(x)}{dx} - f \frac{dg(x)}{dx}}{g^2(x)}, \quad (6.32)$$

y entonces

$$\frac{d \left( \frac{r^5 + 3}{3r + 2} \right)}{dr} = \frac{(3r + 2) \frac{d(r^5 + 3)}{dr} - (r^5 + 3) \frac{d(3r + 2)}{dr}}{(3r + 2)^2} = \frac{5r^4(3r + 2) - 3(r^5 + 3)}{(3r + 2)^2},$$

La sustitución de esta última expresión en la fórmula (6.31) da como resultado:

$$\frac{d \tan \left( \frac{r^5 + 3}{3r + 2} \right)}{dr} = \frac{5r^4(3r + 2) - 3(r^5 + 3)}{(3r + 2)^2} \sec^2 \left( \frac{r^5 + 3}{3r + 2} \right).$$

<sup>a</sup> La derivada de la función tangente se puede obtener con base en la expresión (6.32):

$$\frac{d \tan x}{dx} = \frac{d \left( \frac{\text{sen } x}{\text{cos } x} \right)}{dx} = \frac{\text{cos } x \frac{d \text{sen } x}{dx} - \text{sen } x \frac{d \text{cos } x}{dx}}{\text{cos}^2 x} = \frac{\text{cos}^2 x + \text{sen}^2 x}{\text{cos}^2 x} = \frac{1}{\text{cos}^2 x} = \sec^2 x,$$

donde se utilizan los resultados  $\frac{d \text{sen } x}{dx} = \text{cos } x$ ,  $\frac{d \text{cos } x}{dx} = -\text{sen } x$  y  $\text{sen}^2 x + \text{cos}^2 x = 1$ .

f) Para obtener la derivada que se pide, primero se considera que la derivada de un producto se puede escribir de la manera siguiente:

$$(f \cdot g)'(x) = f(x) \cdot g'(x) + g(x) \cdot f'(x), \quad (6.33)$$

y entonces

$$\frac{d \exp(-bt) \cos(\omega t + \phi)}{dt} = \exp(-bt) \frac{d \cos(\omega t + \phi)}{dt} + \cos(\omega t + \phi) \frac{d \exp(-bt)}{dt}.$$

Considerando en esta última ecuación las expresiones

$$\frac{d \exp(x)}{dx} = \exp(x) \quad \rightarrow \quad \frac{d \exp(u(x))}{dx} = u' \exp(u(x)), \quad (6.34)$$

y

$$\frac{d \cos x}{dx} = -\operatorname{sen} x \rightarrow \frac{d \cos u(x)}{dx} = -u'(x) \operatorname{sen} u(x), \quad (6.35)$$

se llega al resultado:

$$\frac{d \exp(-bt) \cos(\omega t + \phi)}{dt} = -\omega \exp(-bt) \operatorname{sen}(\omega t + \phi) - b \exp(-bt) \cos(\omega t + \phi).$$

g) En vista que

$$\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x}, \quad (6.36)$$

la regla de la cadena implica que

$$\frac{d \ln(4\rho + 5)}{d\rho} = \frac{1}{4\rho + 5} \frac{d(4\rho + 5)}{d\rho} = \frac{4}{4\rho + 5}.$$

h) El uso de las expresiones (6.33) y (6.36) conducen a

$$\frac{d(x(\ln x - 1))}{dx} = x \frac{d(\ln x - 1)}{dx} + (\ln x - 1) \frac{dx}{dx} = x \frac{1}{x} + \ln x - 1 = \ln x.$$

i) Las ecuaciones (6.27) y (6.34) implican

$$\frac{d \cosh z}{dz} = \frac{d\left(\frac{1}{2}(e^z + e^{-z})\right)}{dz} = \frac{1}{2}(e^z - e^{-z}) = \operatorname{senh} z.$$

**Problema 33:** La ecuación asociada de Legendre en coordenadas esféricas es

$$\frac{1}{\operatorname{sen} \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \operatorname{sen} \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{\operatorname{sen}^2 \theta} \right] \Theta(\theta) = 0, \quad (6.37)$$

donde  $\theta \in [0, \pi]$ . Muestre que si  $x(\theta) = \cos \theta$  y  $\Theta(\theta) = (P \circ x)(\theta)$ , entonces la ecuación asociada de Legendre se puede escribir como:

$$(1-x^2) \frac{d^2 P(x)}{dx^2} - 2x \frac{dP(x)}{dx} + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] P(x) = 0. \quad (6.38)$$

**Explicación** Si  $\Theta = P \circ x$ , entonces la regla de la cadena

$$\Theta' = (P \circ x)' = (P' \circ x)x' \quad (6.39)$$

implica que

$$\Theta'' = (P \circ x)'' = ((P' \circ x)x')' = (P' \circ x)'x' + (P' \circ x)x'',$$

es decir,

$$\Theta'' = (P'' \circ x)(x')^2 + (P' \circ x)x''. \quad (6.40)$$

Ahora, puesto que

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) = \frac{1}{\sin \theta} (\Theta'' \sin \theta + \Theta' \cos \theta) = \Theta'' + \Theta' \frac{\cos \theta}{\sin \theta},$$

la ecuación (6.37) se puede escribir como:

$$\Theta'' + \Theta' \frac{\cos \theta}{\sin \theta} + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0. \quad (6.41)$$

Además, como  $\theta \in [0, \pi]$ , se cumple que

$$\sin \theta = |\sin \theta| = \sqrt{\sin^2 \theta} = \sqrt{1 - \cos^2 \theta} = \sqrt{1 - x^2}, \quad (6.42)$$

en vista de que

$$x(\theta) = \cos \theta. \quad (6.43)$$

La ecuación (6.43) también implica que

$$x'(\theta) = \frac{dx}{d\theta} = -\sin \theta = -\sqrt{1 - x^2}, \quad (6.44)$$

y

$$x''(\theta) = \frac{d^2x}{d\theta^2} = -\cos \theta = -x. \quad (6.45)$$

La inserción de las ecuaciones (6.39), (6.40), (6.42)–(6.45) en la expresión (6.41) da lugar a lo siguiente:

$$\underbrace{(1-x^2)P''(x) - xP'(x)}_{\Theta''} \underbrace{\frac{\Theta' \frac{\cos \theta}{\sin \theta}}{-P'(x)\sqrt{1-x^2} \frac{x}{\sqrt{1-x^2}}}}_{\Theta' \frac{\cos \theta}{\sin \theta}} + \underbrace{\left[ l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] P(x)}_{\left[ l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] \Theta} = 0,$$

(ecs. (6.40), (6.44) y (6.45))

y reorganizando se llega a la ecuación (6.38)

$$(1-x^2)P''(x) - 2xP'(x) + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] P(x) = 0,$$

que es lo que se quería demostrar.

**Problema 34:** Obtenga las siguientes antiderivadas.

a)  $\int (4 + 5t + 8t^2) dt$

b)  $\int (2s^{3/2} + s^{5/4}) ds$

c)  $\int \frac{1}{\sqrt{4v-5}} dv$

d)  $\int \sin(8x+5) dx$

e)  $\int \tan \theta d\theta$

f)  $\int e^{sx} \sin \omega x dx$

g)  $\int \ln x dx$

h)  $\int \sqrt{r^2 - x^2} dx$

i)  $\int \frac{1}{x^2 - \alpha x} dx$

**Explicación** Las respuestas son las siguientes:

- a) Recordamos que la antiderivada de una combinación lineal es la combinación lineal de las antiderivadas:

$$\int (C_1 f(x) + C_2 g(x)) dx = C_1 \int f(x) dx + C_2 \int g(x) dx, \quad (6.46)$$

y que si  $q$  es un número racional distinto de  $-1$ , entonces,

$$\int x^q dx = \frac{x^{q+1}}{q+1} + C. \quad (6.47)$$

Tomando en cuenta las ecuaciones (6.46) y (6.47) se tiene

$$\begin{aligned} \int (4 + 5t + 8t^2) dt &= 4 \int dt + 5 \int t dt + 8 \int t^2 dt \\ &= 4t + \frac{5}{2}t^2 + \frac{8}{3}t^3 + C. \end{aligned}$$

- b) Mediante un razonamiento similar al del problema anterior se llega a

$$\begin{aligned} \int (2s^{3/2} + s^{5/4}) ds &= 2 \int s^{3/2} ds + \int s^{5/4} ds = \frac{2}{\frac{5}{2}} s^{5/2} + \frac{1}{\frac{9}{4}} s^{9/4} + C \\ &= \frac{4}{5} s^{5/2} + \frac{4}{9} s^{9/4} + C. \end{aligned}$$

- c) Con el cambio de variable  $u(v) = 4v - 5$ , se tiene  $du = 4 dv$  y entonces

$$\int \frac{1}{\sqrt{4v-5}} dv = \frac{1}{4} \int \frac{\overbrace{4 dv}^{du}}{\underbrace{\sqrt{4v-5}}_{u^{1/2}}} = \frac{1}{4} \int u^{-1/2} du = \frac{1}{\frac{1}{2}} u^{1/2} + C = \frac{1}{2} \sqrt{4v-5} + C.$$

- d) Nuevamente, usando un cambio de variable  $u(x) = 8x + 5$ , que conduce a  $du = 8 dx$ , y considerando que

$$\int \operatorname{sen} u du = -\cos u + C. \quad (6.48)$$

se llega a

$$\begin{aligned} \int \operatorname{sen}(8x+5) dx &= \frac{1}{8} \int \operatorname{sen}(8x+5)(8 dx) = \frac{1}{8} \int \operatorname{sen} u du \\ &= -\frac{1}{8} \cos u + C = -\frac{1}{8} \cos(8x+5) + C. \end{aligned}$$

e) Debido a que  $d \cos \theta = -\operatorname{sen} \theta d\theta$ , se cumple que

$$\int \tan \theta d\theta = \int \frac{\operatorname{sen} \theta}{\cos \theta} d\theta = -\int \frac{d \cos \theta}{\cos \theta},$$

o sea,

$$\int \tan \theta d\theta = -\ln |\cos \theta| + C. \quad (6.49)$$

f) La antiderivada de  $f(x) = e^{sx} \operatorname{sen} \omega x$  se puede obtener tras utilizar la integración por partes:

$$\int u dv = uv - \int v du, \quad (6.50)$$

y así

$$\begin{aligned} \int \overbrace{e^{sx}}^u \underbrace{\operatorname{sen} \omega x dx}_{dv} &= \overbrace{e^{sx}}^u \underbrace{\left(-\frac{\cos \omega x}{\omega}\right)}_v - \int \underbrace{\left(-\frac{\cos \omega x}{\omega}\right)}_v \overbrace{se^{sx} dx}^{du} \\ &= \frac{s}{\omega} \int e^{sx} \cos \omega x dx - \frac{1}{\omega} e^{sx} \cos \omega x. \end{aligned} \quad (6.51)$$

Si se vuelve a considerar la integración por partes en la integral del lado derecho de la ecuación anterior se tiene que:

$$\begin{aligned} \int \overbrace{e^{sx}}^u \underbrace{\cos \omega x dx}_{dv} &= \overbrace{e^{sx}}^u \underbrace{\left(\frac{\operatorname{sen} \omega x}{\omega}\right)}_v - \int \underbrace{\left(\frac{\operatorname{sen} \omega x}{\omega}\right)}_v \overbrace{se^{sx} dx}^{du} \\ &= \frac{1}{\omega} e^{sx} \operatorname{sen} \omega x - \frac{s}{\omega} \int e^{sx} \operatorname{sen} \omega x dx. \end{aligned}$$

La sustitución de este resultado en la ecuación (6.51) conduce a

$$\int e^{sx} \operatorname{sen} \omega x dx = \frac{s}{\omega} \left( \frac{1}{\omega} e^{sx} \operatorname{sen} \omega x - \frac{s}{\omega} \int e^{sx} \operatorname{sen} \omega x dx \right) - \frac{1}{\omega} e^{sx} \cos \omega x.$$

Tras despejar  $\int e^{sx} \operatorname{sen} \omega x dx$  de la expresión anterior se tiene

$$\int e^{sx} \operatorname{sen} \omega x dx = \frac{e^{sx}}{\omega^2 + s^2} (s \operatorname{sen} \omega x - \omega \cos \omega x) + C.$$

g) La antiderivada de  $f(x) = \ln x$  también se puede determinar utilizando la integración por partes

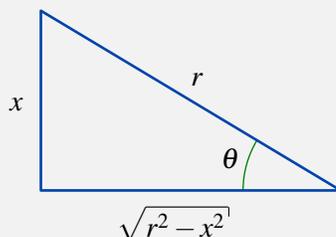
$$\begin{aligned} \int \overbrace{\ln x}^u \underbrace{dx}_{dv} &= \overbrace{(\ln x)}^u \underbrace{(x)}_v - \int \underbrace{x}_v \overbrace{\left(\frac{1}{x} dx\right)}^{du} \\ &= x \ln x - \int dx = x \ln x - x + C, \end{aligned}$$

es decir,

$$\int \ln x \, dx = x \ln x - x + C, \quad (6.52)$$

donde se utiliza el hecho que  $d \ln x = \frac{1}{x} dx$ .

h) La antiderivada  $\int \sqrt{r^2 - x^2} \, dx$  se puede obtener a través de integración por sustitución trigonométrica, mediante el siguiente esquema



de donde  $\sqrt{r^2 - x^2} = r \cos \theta$  y  $x = r \sin \theta$  lo cual implica  $dx = r \cos \theta \, d\theta$ , y por ende

$$\begin{aligned} \int \overbrace{\sqrt{r^2 - x^2}}^{r \cos \theta} \underbrace{dx}_{r \cos \theta d\theta} &= \int r^2 \cos^2 \theta \, d\theta = \frac{r^2}{2} \int (1 + \cos 2\theta) \, d\theta \\ &= \frac{r^2}{2} \left( \theta + \frac{\sin 2\theta}{2} \right) + C = \frac{r^2}{2} (\theta + \sin \theta \cos \theta) + C \\ &= \frac{r^2}{2} \left( \arctan \left( \frac{x}{\sqrt{r^2 - x^2}} \right) + \frac{x\sqrt{r^2 - x^2}}{r^2} \right) + C. \end{aligned}$$

i) La antiderivada  $\int \frac{1}{x^2 - \alpha x} \, dx$ , se puede establecer a través del método de fracciones parciales:

$$\frac{1}{x^2 - \alpha x} = \frac{1}{x(x - \alpha)} = \frac{A}{x} + \frac{B}{x - \alpha} = \frac{A(x - \alpha) + Bx}{x(x - \alpha)},$$

donde  $A$  y  $B$  son constantes elegidas adecuadamente. La ecuación anterior implica que

$$A(x - \alpha) + Bx = 1,$$

de donde  $-A\alpha = 1$  y  $A + B = 0$ , es decir,  $A = -1/\alpha$  y  $B = 1/\alpha$ . Luego,

$$\int \frac{1}{x^2 - \alpha x} \, dx = \frac{1}{\alpha} \int \left( \frac{1}{x - \alpha} - \frac{1}{x} \right) dx = \frac{1}{\alpha} \ln \left| \frac{x - \alpha}{x} \right| + C.$$

**Problema 35:** Obtenga las siguientes integrales definidas.

a)  $\int_1^0 (x - 3)^2 \, dx$

b)  $\int_{-r}^r \sqrt{r^2 - x^2} \, dx$

**Explicación** Las respuestas son las siguientes:

- a) La integral definida de este inciso se puede resolver mediante
- la expansión del integrando:

$$\int_0^1 (x-3)^2 dx = \int_0^1 (x^2 - 6x + 9) dx = \frac{x^3}{3} \Big|_0^1 - 3x^2 \Big|_0^1 + 9x \Big|_0^1 = \frac{1}{3} - 3 + 9 = \frac{19}{3};$$

- el cambio de variable  $u(x) = x - 3$ , de donde  $du = dx$ ,  $u(0) = -3$  y  $u(1) = -2$ , y por tanto

$$\int_0^1 (x-3)^2 dx = \int_{-3}^{-2} u^2 du = \frac{u^3}{3} \Big|_{-3}^{-2} = -\frac{8}{3} + \frac{27}{3} = \frac{19}{3}.$$

- b) De acuerdo con la resolución del problema 34h), la integral definida que se pide en este problema está dada por:

$$\begin{aligned} \int_{-r}^r \sqrt{r^2 - x^2} dx &= \frac{r^2}{2} \left( \arctan \left( \frac{x}{\sqrt{r^2 - x^2}} \right) + \frac{x\sqrt{r^2 - x^2}}{r^2} \right) \Big|_{-r}^r \\ &= \frac{r^2}{2} \left( \lim_{x \rightarrow r} \arctan \left( \frac{x}{\sqrt{r^2 - x^2}} \right) - \lim_{x \rightarrow -r} \arctan \left( \frac{x}{\sqrt{r^2 - x^2}} \right) \right) \\ &= \frac{r^2}{2} \left( \frac{\pi}{2} - \left( -\frac{\pi}{2} \right) \right) = \frac{\pi r^2}{2}, \end{aligned}$$

que es, como se espera, el área de un semicírculo de radio  $r$ . Por otro lado, de acuerdo con el cambio de variable propuesto en el problema 34h),  $\theta(x) = \arcsen(x/r)$  con  $\theta(r) = \pi/2$  y  $\theta(-r) = -\pi/2$ , se tiene que

$$\begin{aligned} \int_{-r}^r \sqrt{r^2 - x^2} dx &= \int_{-\pi/2}^{\pi/2} r^2 \cos^2 \theta d\theta = \frac{r^2}{2} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} (1 + \cos 2\theta) d\theta \\ &= \frac{r^2}{2} \left( \theta + \frac{\sen 2\theta}{2} \right) \Big|_{-\pi/2}^{\pi/2} = \frac{\pi r^2}{2} \\ &= \frac{\pi r^2}{2}, \end{aligned}$$

como se había demostrado antes.

### Problemas de opción múltiple

**Problema 36:** ¿Cuál es el subconjunto de los números reales que satisface la desigualdad  $(\sqrt{x} + 1)^2 \leq x$ ?

- a)  $\emptyset$                       b)  $[0, \infty)$                       c)  $(-\infty, 0]$                       d)  $[0, 1]$

**Respuesta:** inciso a).

**Problema 37:** ¿Qué intervalo  $I \subset (-\infty, 0)$  cumple con la condición  $2x + 3 \geq |x|$ ?

- a)  $(0, 1)$                       b)  $(-1, 0)$                       c)  $(-\infty, 0)$                       d)  $(-\infty, 1)$

Respuesta: inciso b).

**Problema 38:** El límite  $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\operatorname{sen} 4x}{\tan 5x}$  equivale a:

- a) 0                                  b)  $\infty$                                   c)  $-\infty$                                   d)  $\frac{4}{5}$

Respuesta: inciso d).

**Problema 39:** ¿Cuál es el límite  $\lim_{s \rightarrow 5} \frac{1}{s - 5}$ ?

- a) El límite no existe      b)  $\infty$                                   c)  $-\infty$                                   d) 0

Respuesta: inciso a).

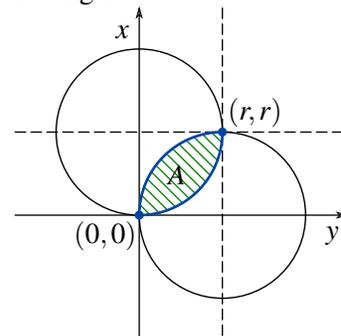
**Problema 40:** Una masa puntual se mueve en el plano de acuerdo con la ecuación:  $\mathbf{r}(t) = r \cos(\omega t + \phi) \mathbf{i} + r \operatorname{sen}(\omega t + \phi) \mathbf{j}$ . ¿Cuáles son su velocidad  $\mathbf{v}(t)$  y aceleración  $\mathbf{a}(t)$ ?

- a)  $\mathbf{v}(t) = -r\omega^2 \operatorname{sen}(\omega t + \phi) \mathbf{i} + r\omega \cos(\omega t + \phi) \mathbf{j}$   
 $\mathbf{a}(t) = -r\omega \cos(\omega t + \phi) \mathbf{i} - r\omega^2 \operatorname{sen}(\omega t + \phi) \mathbf{j}$
- b)  $\mathbf{v}(t) = -r\omega \operatorname{sen}(\omega t + \phi) \mathbf{i} + r\omega^2 \cos(\omega t + \phi) \mathbf{j}$   
 $\mathbf{a}(t) = -r\omega^2 \cos(\omega t + \phi) \mathbf{i} - r\omega \operatorname{sen}(\omega t + \phi) \mathbf{j}$
- c)  $\mathbf{v}(t) = -r\omega \operatorname{sen}(\omega t + \phi) \mathbf{i} + r\omega \cos(\omega t + \phi) \mathbf{j}$   
 $\mathbf{a}(t) = -r\omega^2 \cos(\omega t + \phi) \mathbf{i} - r\omega^2 \operatorname{sen}(\omega t + \phi) \mathbf{j}$
- d)  $\mathbf{v}(t) = -r\omega \cos(\omega t + \phi) \mathbf{i} + r\omega \operatorname{sen}(\omega t + \phi) \mathbf{j}$   
 $\mathbf{a}(t) = -r\omega^2 \cos(\omega t + \phi) \mathbf{i} - r\omega^2 \operatorname{sen}(\omega t + \phi) \mathbf{j}$

Respuesta: inciso c).

**Problema 41:** ¿Cuál de las siguientes expresiones representa el área sombreada en la figura?

- a)  $A = \int_0^r \left( \sqrt{r^2 - (x-r)^2} - \sqrt{r^2 - x^2} - r \right) dx$
- b)  $A = \int_0^r \left( \sqrt{r^2 - (x-r)^2} + \sqrt{r^2 - x^2} - r \right) dx$
- c)  $A = \int_0^r \left( \sqrt{r^2 - (x-r)^2} - \sqrt{r^2 - x^2} \right) dx$
- d)  $A = \int_0^r \left( \sqrt{r^2 - x^2} - \sqrt{r^2 - (x-r)^2} \right) dx$



Respuesta: inciso b).

**Problema 42:** ¿Cuál es el valor de la integral  $\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-|x|} dx$ ?

- a)  $\frac{\pi}{2}$                                   b)  $-\infty$                                   c) 0                                  d)  $\infty$

## 6.4 Números complejos

### Problemas resueltos

**Problema 43:** Obtenga la suma  $z_1 + z_2$ , resta  $z_1 - z_2$ , multiplicación  $z_1 z_2$  y división  $\frac{z_1}{z_2}$  donde  $z_1 = 2 + i$  y  $z_2 = 4 + 3i$ .

**Explicación** La resolución es como sigue:

- $z_1 + z_2 = (2 + i) + (4 + 3i) = (2 + 4) + (i + 3i) = 6 + 4i$ .
- $z_1 - z_2 = (2 + i) - (4 + 3i) = (2 - 4) + (i - 3i) = -2 - 2i$ .
- $z_1 z_2 = (2 + i)(4 + 3i) = 2(4 + 3i) + i(4 + 3i) = (8 + 6i) + (4i - 3) = 5 + 10i$ .
- $\frac{z_1}{z_2} = \frac{2 + i}{4 + 3i} = \frac{2 + i}{4 + 3i} \times \frac{4 - 3i}{4 - 3i} = \frac{11 - 2i}{25} = \frac{11}{25} - \frac{2}{25}i$ .

Recuerde que  $i^2 = -1$ .

**Problema 44:** Sea  $z = a + bi$  donde  $a \in \mathfrak{R}$  y  $b \in \mathfrak{R}$ . El conjugado de  $z$ , denotado como  $z^*$  es el número complejo  $z^* = a - bi$ . Muestre que el producto de  $z$  con su conjugado,  $zz^*$  es un número real no negativo.

**Explicación** El producto  $zz^*$  esta dado por

$$\begin{aligned} zz^* &= (a + bi)(a - bi) = a(a - bi) + bi(a - bi) = (a^2 - abi) + (abi + b^2) \\ &= (a^2 + b^2) + i(-ab + ab) = a^2 + b^2, \end{aligned}$$

es decir,

$$zz^* = a^2 + b^2, \quad (6.53)$$

y como  $a \in \mathfrak{R}$  y  $b \in \mathfrak{R}$ , entonces  $zz^* \in \mathfrak{R}$  y además  $zz^* \geq 0$ .

**Problema 45:** Muestre que

- El conjugado de una suma de números complejos equivale a la suma de los conjugados, es decir,  $(z_1 + z_2)^* = z_1^* + z_2^*$ .
- El conjugado de un producto de números complejos es igual al producto de los conjugados, o sea,  $(z_1 z_2)^* = z_1^* z_2^*$ .

**Explicación** Sean  $z_1 = a + bi$  y  $z_2 = c + di$  donde  $(a, b, c, d) \in \mathfrak{R}^4$ . Primero,

$$(z_1 + z_2)^* = ((a + c) + (b + d)i)^* = (a + c) - (b + d)i = (a - bi) + (c - di) = z_1^* + z_2^*,$$

o sea,

$$(z_1 + z_2)^* = z_1^* + z_2^*. \quad (6.54)$$

Por otro lado,

$$\begin{aligned}(z_1 z_2)^* &= ((a+bi)(c+di))^* = ((ac-bd) + (ad+bc)i)^* = (ac-bd) - (ad+bc)i \\ &= (ac - (-b)(-d)) + (a(-d) + (-b)c)i = (a-bi)(c-di) = z_1^* z_2^*,\end{aligned}$$

esto es,

$$(z_1 z_2)^* = z_1^* z_2^*, \quad (6.55)$$

con lo que se muestra lo que se pide.

**Problema 46:** Considere un polinomio de grado  $n$  con coeficientes reales, es decir,  $P(x) = \sum_{n=0} a_n x^n$  donde  $a_n \in \mathfrak{R}$  para toda  $n$ . Muestre que si el número complejo  $z$  es raíz de  $P(x)$ , es decir  $P(z) = 0$ , entonces  $z^*$  también es raíz de  $P(x)$ , o sea,  $P(z^*) = 0$ .

**Explicación** Puesto que  $z$  es raíz de  $P(x)$ ,

$$P(z) = \sum_{n=0} a_n z^n = 0,$$

entonces, al tomar el conjugado de ambos miembros de la ecuación anterior, se tiene que:

$$\left( \sum_{n=0} a_n z^n \right)^* = \sum_{n=0} (a_n z^n)^* = \sum_{n=0} a_n^* (z^n)^* = \sum_{n=0} a_n (z^*)^n = P(z^*) = 0^* = 0, \quad (6.56)$$

donde el primer paso se sigue de la ecuación (6.54) —el conjugado de la suma es igual a la suma de los conjugados—, el segundo es debido a la fórmula (6.55) —el conjugado del producto equivale al producto de los conjugados—, el tercero es consecuencia que  $a_n \in \mathfrak{R}$  y por ende  $a_n^* = a_n$ . La ecuación (6.56) demuestra lo que se pide.

**Problema 47:** Escriba  $z = 1 + \sqrt{3}i$  en forma polar.

**Explicación** La representación polar de un número complejo  $z = a + bi$  ( $a \in \mathfrak{R}$  y  $b \in \mathfrak{R}$ ) es

$$z = a + bi = \sqrt{a^2 + b^2} (\cos \theta + i \operatorname{sen} \theta) = \sqrt{a^2 + b^2} \operatorname{cis} \theta = \sqrt{a^2 + b^2} e^{i\theta}, \quad (6.57)$$

donde  $\theta = \arctan \left( \frac{b}{a} \right)$ . Luego,

$$z = 1 + \sqrt{3}i = 2 \operatorname{cis} (\arctan \sqrt{3}) = 2 \operatorname{cis} \left( \frac{\pi}{3} \right),$$

**Problema 48:** Muestre que el producto de dos números complejos  $z_1 = \|z_1\| \operatorname{cis} \theta_1$  y  $z_2 = \|z_2\| \operatorname{cis} \theta_2$  es igual a

$$z_1 z_2 = \|z_1\| \|z_2\| \operatorname{cis} (\theta_1 + \theta_2). \quad (6.58)$$

**Explicación** El producto de  $z_1$  y  $z_2$  está dado por

$$z_1 z_2 = \|z_1\| \|z_2\| \operatorname{cis} \theta_1 \operatorname{cis} \theta_2. \quad (6.59)$$

Luego, para mostrar la relación (6.58) se tiene que probar que

$$\operatorname{cis} \theta_1 \operatorname{cis} \theta_2 = \operatorname{cis} (\theta_1 + \theta_2). \quad (6.60)$$

La expresión (6.60) se sigue de

$$\begin{aligned} \operatorname{cis} \theta_1 \operatorname{cis} \theta_2 &= (\cos \theta_1 + i \operatorname{sen} \theta_1)(\cos \theta_2 + i \operatorname{sen} \theta_2) \\ &= (\cos \theta_1 \cos \theta_2 - \operatorname{sen} \theta_1 \operatorname{sen} \theta_2) + i(\cos \theta_1 \operatorname{sen} \theta_2 + \cos \theta_2 \operatorname{sen} \theta_1) \\ &= \cos(\theta_1 + \theta_2) + i \operatorname{sen}(\theta_1 + \theta_2). \end{aligned} \quad (6.61)$$

donde en el último paso se utilizaron las identidades trigonométricas

$$\cos(\theta_1 + \theta_2) = \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \operatorname{sen} \theta_1 \operatorname{sen} \theta_2, \quad (6.62)$$

$$\operatorname{sen}(\theta_1 + \theta_2) = \cos \theta_1 \operatorname{sen} \theta_2 + \cos \theta_2 \operatorname{sen} \theta_1. \quad (6.63)$$

La sustitución de la expresión (6.61) en la fórmula (6.59) muestra lo que se pide.

### Problemas de opción múltiple

**Problema 49:** El producto de un número complejo,  $z$ , con su conjugado,  $z z^*$  es

- a) un número complejo que no es real.
- b) un número real menor que cero.
- c) un número real mayor o igual que cero.
- d) un número imaginario.

**Respuesta:** inciso c).

**Problema 50:** El número complejo  $\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}i$  equivale a:

- a)  $\operatorname{cis} 0$
- b)  $e^{i\pi/4}$
- c)  $\exp(i\pi/3)$
- d)  $\exp(-i\pi/3)$

**Respuesta:** inciso d).

**Problema 51:** Todas las raíces cuárticas de  $1 = \operatorname{cis} 0$  son:

- a)  $1, -1, i, -i$
- b)  $1, -1$
- c)  $i, -i$
- d)  $1, -1, i$

**Respuesta:** inciso a).

**Problema 52:** El número complejo  $\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}i$  equivale a:

- a)  $\frac{1}{2} \pm \frac{\sqrt{3}}{2}i$       b)  $-\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}i$       c)  $\frac{\sqrt{3}}{2}i - \frac{1}{2}$       d)  $\frac{\sqrt{3}}{2}i + \frac{1}{2}$

**Respuesta:** inciso b).

**Problema 53:** La aseveración correcta acerca de la igualdad  $x^2 + 4 = 0$  es:

- a) Dado que los coeficientes del polinomio son reales, sus raíces deben ser reales.  
 b) Puesto que los coeficientes del polinomio son reales y  $2i$  es raíz, entonces  $-2i$  también es raíz.  
 c) Es posible que una raíz sea real y la otra compleja con parte imaginaria distinta de cero.  
 d) La solución de la ecuación general de segundo grado  $x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$  no es aplicable porque  $b = 0$ .

**Respuesta:** inciso b).

## 6.5 Ecuaciones diferenciales exactas

### Problemas resueltos

**Problema 54:** Determine cuáles de las siguientes expresiones diferenciales son exactas:

- a)  $xy^2 dx + x^2 y dy$   
 b)  $\text{sen}xy dx + x \cos xy dy$   
 c)  $(3x^2 y^2 + 10xy) dx + (2x^3 y + 5x^2) dy$

**Respuesta:** incisos a) y c)

**Explicación** Si  $M(x, y)$  y  $N(x, y)$  son  $C^1$  (es decir, con derivadas parciales continuas) en una región  $R$  del plano  $xy$ , entonces la expresión diferencial

$$M(x, y) dx + N(x, y) dy \quad (6.64)$$

es una expresión diferencial exacta <sup>a</sup> si y solo si

<sup>a</sup> La expresión (6.64) es exacta si existe un campo escalar  $f(x, y)$  tal que

$$df(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = M(x, y) dx + N(x, y) dy.$$

$$\frac{\partial M(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial N(x, y)}{\partial x}. \quad (6.65)$$

La inspección de las expresiones diferenciales ahora puede hacerse utilizando esta definición.

a) Para la expresión diferencial  $\overbrace{xy^2}^{M(x,y)} dx + \overbrace{x^2y}^{N(x,y)} dy$  se tiene

$$\frac{\partial M(x,y)}{\partial y} = \frac{\partial xy^2}{\partial y} = 2xy,$$

$$\frac{\partial N(x,y)}{\partial x} = \frac{\partial x^2y}{\partial x} = 2xy,$$

es decir,  $\frac{\partial M(x,y)}{\partial y} = \frac{\partial N(x,y)}{\partial x}$  y por ende  $xy^2 dx + x^2y dy$  es una diferencial exacta:

$$d\left(\frac{1}{2}x^2y^2\right) = \frac{\partial\left(\frac{1}{2}x^2y^2\right)}{\partial x} dx + \frac{\partial\left(\frac{1}{2}x^2y^2\right)}{\partial y} dy = xy^2 dx + x^2y dy.$$

b) En lo que respecta a la expresión diferencial  $\overbrace{\text{sen}xy}^{M(x,y)} dx + \overbrace{x \text{cos}xy}^{N(x,y)} dy$

$$\frac{\partial M(x,y)}{\partial y} = \frac{\partial \text{sen}xy}{\partial y} = x \text{cos}xy,$$

$$\frac{\partial N(x,y)}{\partial x} = \frac{\partial x \text{cos}xy}{\partial x} = \text{cos}xy - xy \text{sen}xy,$$

esto es  $\frac{\partial M(x,y)}{\partial y} \neq \frac{\partial N(x,y)}{\partial x}$  y por tanto  $\text{sen}xy dx + x \text{cos}xy dy$  no es una diferencial exacta, que equivale a decir que no existe un campo escalar  $f(x,y)$  tal que su diferencial sea igual a  $\text{sen}xy dx + x \text{cos}xy dy$ .

c) Finalmente, para  $\overbrace{(3x^2y^2 + 10xy)}^{M(x,y)} dx + \overbrace{(2x^3y + 5x^2)}^{N(x,y)} dy$

$$\frac{\partial M(x,y)}{\partial y} = \frac{\partial(3x^2y^2 + 10xy)}{\partial y} = 6x^2y + 10x,$$

$$\frac{\partial N(x,y)}{\partial x} = \frac{\partial(2x^3y + 5x^2)}{\partial x} = 6x^2y + 10x.$$

o sea,  $\frac{\partial M(x,y)}{\partial y} = \frac{\partial N(x,y)}{\partial x}$  es decir,  $(3x^2y^2 + 10xy) dx + (2x^3y + 5x^2) dy$  es una diferencial exacta. En efecto,

$$d(x^3y^2 + 5x^2y) = (3x^2y^2 + 10xy) dx + (2x^3y + 5x^2) dy.$$

**Problema 55:** Si  $M(x,y) dx + N(x,y) dy$  es una diferencial exacta, establezca un método para determinar una función  $f(x,y)$  tal que  $df = M(x,y) dx + N(x,y) dy$ .

**Explicación** Si  $M(x,y) dx + N(x,y) dy$  es una diferencial exacta, entonces, existe una  $f(x,y)$  tal que

$$df(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = M(x, y) dx + N(x, y) dy,$$

y por ende

$$\frac{\partial f}{\partial x} = M(x, y), \quad (6.66)$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = N(x, y). \quad (6.67)$$

Al integrar la ecuación (6.66) con respecto a  $x$  se obtiene:

$$f(x, y) = \int M(x, y) dx + g(y). \quad (6.68)$$

La función  $g(y)$  contiene la constante de integración que resulta de obtener la antiderivada con respecto a  $x$  en la expresión (6.68). Ahora, para determinar la función  $g(y)$  se derivan ambos lados de la ecuación (6.68) con respecto a  $y$ , lo cual de acuerdo con la expresión (6.67) es

$$\frac{\partial f}{\partial y} = N(x, y) = \frac{\partial}{\partial y} \int M(x, y) dx + g'(y),$$

de donde

$$g(y) = \int \left( N(x, y) - \frac{\partial}{\partial y} \int M(x, y) dx \right) dy. \quad (6.69)$$

Es importante notar que el integrando de la ecuación anterior no depende de  $x$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left( N(x, y) - \frac{\partial}{\partial y} \int M(x, y) dx \right) &= \frac{\partial N(x, y)}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} \int M(x, y) dx \\ &= \frac{\partial N(x, y)}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial x} \int M(x, y) dx \\ &= \frac{\partial N(x, y)}{\partial x} - \frac{\partial M(x, y)}{\partial y} \\ &= 0, \end{aligned}$$

debido a que la diferencial es exacta. La sustitución de la expresión (6.69) en la ecuación (6.68) conduce a la forma de  $f(x, y)$  buscada.

Si en lugar de considerar la ecuación (6.66) para llegar a la expresión (6.68), se integra la ecuación (6.67) con respecto a  $y$  se tiene

$$f(x, y) = \int N(x, y) dy + h(x). \quad (6.70)$$

De nuevo, para encontrar la función  $h(x)$  se derivan ambos lados de la ecuación (6.70), pero ahora con respecto a  $x$ , lo cual de acuerdo con la fórmula (6.66) es

$$\frac{\partial f}{\partial x} = M(x, y) = \frac{\partial}{\partial x} \int N(x, y) dy + h'(x),$$

de donde

$$h(x) = \int \left( M(x, y) - \frac{\partial}{\partial x} \int N(x, y) dy \right) dx. \quad (6.71)$$

De manera similar, se destaca que el integrando de la ecuación anterior no depende de  $y$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial y} \left( M(x, y) - \frac{\partial}{\partial x} \int N(x, y) dy \right) &= \frac{\partial M(x, y)}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial x} \int N(x, y) dy \\ &= \frac{\partial M(x, y)}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} \int N(x, y) dy \\ &= \frac{\partial M(x, y)}{\partial y} - \frac{\partial N(x, y)}{\partial x} \\ &= 0, \end{aligned}$$

y así la función  $f(x, y)$  resulta de sustituir la igualdad (6.71) en la ecuación (6.70).

**Problema 56:** Si  $M(x, y) dx + N(x, y) dy$  es una diferencial exacta, entonces

$$M(x, y) dx + N(x, y) dy = 0, \quad (6.72)$$

es una ecuación diferencial exacta (EDE). Determine si

$$(2x - y - 2xy \operatorname{sen} x^2 y) dx + (2y - x - x^2 \operatorname{sen} x^2 y) dy = 0, \quad (6.73)$$

es una EDE. Si lo es, determine una  $f(x, y)$  tal que  $df(x, y)$  sea igual al lado izquierdo de la expresión (6.73).

**Explicación** Para determinar si

$$(2x - y - 2xy \operatorname{sen} x^2 y) dx + (2y - x - x^2 \operatorname{sen} x^2 y) dy \quad (6.74)$$

es una diferencial exacta, se obtienen las “derivadas cruzadas”,

$$\begin{aligned} \frac{\partial(2x - y - 2xy \operatorname{sen} x^2 y)}{\partial y} &= -1 - 2x(yx^2 \cos x^2 y + \operatorname{sen} x^2 y), \\ \frac{\partial(2y - x - x^2 \operatorname{sen} x^2 y)}{\partial x} &= -1 - (2yx^3 \cos x^2 y + 2x \operatorname{sen} x^2 y), \end{aligned}$$

las cuales son iguales, es decir, se cumple la condición (6.65) y por tanto la ecuación diferencial (6.73) es exacta. Para encontrar una  $f(x, y)$  tal que  $df$  sea igual a la expresión diferencial (6.74), de acuerdo con las ecuaciones (6.68) y (6.70) se puede realizar cualquiera de las dos integrales

$$f(x, y) = \int (2x - y - 2xy \operatorname{sen} x^2 y) dx + g(y), \quad (6.75)$$

$$f(x, y) = \int (2y - x - x^2 \operatorname{sen} x^2 y) dy + h(x). \quad (6.76)$$

Al hacer la integral del lado derecho de la ecuación (6.75) se obtiene:

$$f(x, y) = x^2 - yx + \cos x^2 y + g(y), \quad (6.77)$$

y para encontrar  $g(y)$  se tiene, de acuerdo con las ecuaciones (6.73) y (6.77):

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} &= 2y - x - x^2 \operatorname{sen} x^2 y \\ &= -x - x^2 \operatorname{sen} x^2 y + g'(y), \end{aligned}$$

de donde  $g'(y) = 2y$  o bien  $g(y) = y^2 + C_1$ . La sustitución de  $g(y)$  en la expresión (6.77) conduce a que

$$f(x, y) = x^2 - yx + \cos x^2 y + y^2 + C_1,$$

la cual satisface

$$\begin{aligned} df(x, y) &= d(x^2 - yx + \cos x^2 y + y^2 + C_1) \\ &= (2x - y - 2xy \operatorname{sen} x^2 y) dx + (-x - x^2 \operatorname{sen} x^2 y + 2y) dy, \end{aligned}$$

es decir,  $df(x, y)$  equivale a la expresión diferencial (6.74).<sup>a</sup> La EDE (6.73) se puede escribir como

$$df = d(x^2 - yx + \cos x^2 y + y^2 + C_1) = d(x^2 - yx + \cos x^2 y + y^2) = 0, \quad (6.78)$$

de donde, las soluciones a la ecuación diferencial (6.73) son las funciones  $y(x)$  implícitas en la relación  $x^2 - yx + \cos x^2 y + y^2 = C$ .

<sup>a</sup>El lector debe intentar encontrar  $f(x, y)$  a partir de la integración de la ecuación (6.76).

**Problema 57:** Muestre que una ecuación diferencial separable es exacta.

**Explicación** Una ecuación diferencial separable es aquella que se puede escribir como

$$y'(x) = \frac{dy(x)}{dx} = g(x)h(y). \quad (6.79)$$

Tras multiplicar por  $\frac{1}{h(y)} dx$  ambos miembros de la expresión anterior y reorganizar, se obtiene

$$\frac{1}{h(y)} dy - g(x) dx = 0, \quad (6.80)$$

de donde  $\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{h(y)} = \frac{\partial g(x)}{\partial y} = 0$  y por ende la ecuación (6.80) es una EDE.

## Problemas de opción múltiple

- Problema 58:** Si  $f(x, y) = \tan xy + e^{x^2+y^3}$ , entonces  $df$  está dado por
- $df = (y \sec^2 xy + 2xe^{x^2+y^3}) dx + (x \sec^2 xy + 3y^2 e^{x^2+y^3}) dy$
  - $df = (y \csc^2 xy + 2xe^{x^2+y^3}) dx + (x \csc^2 xy + 3y^2 e^{x^2+y^3}) dy$
  - $df = (y \sec^2 xy + xe^{x^2+y^3}) dx + (x \sec^2 xy + y^2 e^{x^2+y^3}) dy$
  - $df = (y \cot^2 xy + 2xe^{x^2+y^3}) dx + (x \cot^2 xy + 3y^2 e^{x^2+y^3}) dy$

**Respuesta:** inciso a).

**Problema 59:** ¿Cuál de las siguientes expresiones diferenciales es exacta?

- $x^2 dy + y dx$
- $\frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}} dy - \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} dx$
- $\frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}} dy + \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} dx$
- $e^{x^3 y^2} dx + \sin xy dy$

**Respuesta:** inciso c).

## 6.6 Ecuaciones diferenciales

## Problemas resueltos

**Problema 60:** Muestre que la solución general para la ecuación diferencial lineal de primer orden:

$$y'(x) + P(x)y(x) = Q(x), \quad (6.81)$$

es

$$y(x) = \exp\left(-\int P(x) dx\right) \int \exp\left(\int P(x) dx\right) Q(x) dx. \quad (6.82)$$

**Explicación** Para demostrar lo que se pide, basta con notar que

$$\begin{aligned} \frac{dy(x) \exp\left(\int P(x) dx\right)}{dx} &= y(x)P(x) \exp\left(\int P(x) dx\right) + y'(x) \exp\left(\int P(x) dx\right) \\ &= \exp\left(\int P(x) dx\right) (y'(x) + P(x)y(x)), \end{aligned}$$

y entonces, tras multiplicar ambos lados de la ecuación (6.81) por  $\exp\left(\int P(x) dx\right)$  se obtiene:

$$\begin{aligned} \exp\left(\int P(x) dx\right) (y'(x) + P(x)y(x)) &= \frac{dy(x) \exp\left(\int P(x) dx\right)}{dx} \\ &= \exp\left(\int P(x) dx\right) Q(x). \end{aligned} \quad (6.83)$$

Después de integrar los lados derecho e izquierdo de la expresión (6.83) se obtiene:

$$y(x) \exp\left(\int P(x) dx\right) = \int \exp\left(\int P(x) dx\right) Q(x) dx. \quad (6.84)$$

Al despejar  $y(x)$  del lado izquierdo de la ecuación (6.84) se obtiene la expresión (6.82).

**Problema 61:** Obtenga la solución general de la ecuación diferencial

$$y'(x) + y(x) = \text{sen } x. \quad (6.85)$$

**Explicación** De acuerdo con el resultado del problema anterior, se tiene

$$\exp\left(\int P(x) dx\right) = \exp\left(\int dx\right) = e^x,$$

y entonces, de acuerdo con la ecuación (6.82) se obtiene

$$y(x) = e^{-x} \int e^x \text{sen } x dx. \quad (6.86)$$

La integral del lado derecho de la expresión (6.86) se puede hacer utilizando la integral por partes dos veces. Esto es,

$$\begin{aligned} \int e^x \text{sen } x dx &= -e^x \cos x + \int e^x \cos x dx \\ &= -e^x \cos x + e^x \text{sen } x - \int e^x \text{sen } x dx, \end{aligned}$$

de donde

$$\int e^x \text{sen } x dx = \frac{\text{sen } x - \cos x}{2} e^x + C. \quad (6.87)$$

La sustitución de la fórmula (6.87) en la expresión (6.86) conduce a la solución general de la ecuación (6.85):

$$y(x) = \frac{\text{sen } x - \cos x}{2} + C e^{-x}. \quad (6.88)$$

**Problema 62:** Determine la solución particular de la ecuación (6.85) que satisface  $y(0) = 0$ .

**Explicación** La expresión (6.88) constituye la solución general de la ecuación (6.85) y además se pide que

$$y(0) = 0 = \frac{\operatorname{sen} 0 - \cos 0}{2} + C \exp(-0) = -\frac{1}{2} + C,$$

de donde  $C = \frac{1}{2}$  y la solución particular que se busca es entonces:

$$y(x) = \frac{\operatorname{sen} x - \cos x}{2} + \frac{1}{2} e^{-x}.$$

**Problema 63:** Encuentre la solución general de la ecuación diferencial

$$y'(x) + (x-1)y(x) = 0, \quad (6.89)$$

así como la solución particular que satisface  $y(0) = -1$ .

**Explicación** La sustitución de  $Q(x) = 0$  en la ecuación (6.83),

$$\frac{dy(x) \exp\left(\int P(x) dx\right)}{dx} = 0,$$

implica que

$$y(x) \exp\left(\int P(x) dx\right) = C \quad \longrightarrow \quad y(x) = C \exp\left(-\int P(x) dx\right). \quad (6.90)$$

Este mismo resultado se puede obtener notando que la ecuación diferencial

$$y'(x) + P(x)y(x) = 0,$$

es separable:

$$y'(x) + P(x)y(x) = 0 \quad \longrightarrow \quad \frac{dy}{y} = -P(x) dx.$$

La integración de la ecuación anterior conduce a la igualdad (6.90)

$$\ln y = -\int P(x) dx + \ln C \quad \longrightarrow \quad y(x) = C \exp\left(-\int P(x) dx\right).$$

Para el caso particular de este problema,  $P(x) = x - 1$ , luego

$$-\int P(x) dx = -\int (x-1) dx = -\frac{x^2}{2} + x + C_1,$$

y por ende la solución general de la ecuación (6.89) es

$$y(x) = C \exp\left(-\frac{x^2}{2} + x\right).$$

Por otro lado, la solución particular que satisface  $y(0) = -1$  es tal que

$$y(0) = -1 = C \exp\left(-\frac{0^2}{2} + 0\right) = C,$$

es decir,

$$y(x) = -\exp\left(-\frac{x^2}{2} + x\right).$$

**Problema 64:** Considere la ecuación diferencial de segundo orden homogénea con coeficientes constantes,  $a$ ,  $b$  y  $c$

$$ay''(x) + by'(x) + cy(x) = 0, \quad (6.91)$$

junto con su ecuación característica

$$am^2 + bm + c = 0. \quad (6.92)$$

Verifique que:

a) si las raíces de la ecuación (6.92) son reales y distintas, es decir, si

$$am^2 + bm + c = a(m - m_1)(m - m_2),$$

con  $m_1 \neq m_2$  y  $(m_1, m_2) \in \mathfrak{R}^2$ , la solución general de la ecuación (6.91) es

$$y(x) = C_1 e^{m_1 x} + C_2 e^{m_2 x}; \quad (6.93)$$

b) si la ecuación (6.92) tiene una raíz de multiplicidad dos, es decir, si

$$am^2 + bm + c = a(m - m_1)^2, \quad (6.94)$$

con  $m_1 \in \mathfrak{R}$ , luego la solución general de la ecuación (6.91) es:

$$y(x) = C_1 e^{m_1 x} + C_2 x e^{m_1 x}; \quad (6.95)$$

c) si la ecuación (6.92) tiene dos raíces complejas,<sup>1</sup> es decir, si

$$am^2 + bm + c = a(m - \alpha - \beta i)(m - \alpha + \beta i), \quad (6.96)$$

con  $\alpha \in \mathfrak{R}$ ,  $\beta \in \mathfrak{R}$  y  $\beta \neq 0$ , entonces la solución general de la ecuación (6.91) es

$$y(x) = C_1 e^{\alpha x} \cos \beta x + C_2 e^{\alpha x} \sin \beta x. \quad (6.97)$$

**Explicación** Cada una de las soluciones generales propuestas en las ecuaciones (6.93), (6.95) y (6.97) se componen por la combinación lineal de dos funciones linealmente independientes. Esta aseveración la puede verificar mostrando que el wronskiano de dichas funciones es distinto de cero en al menos un punto de un intervalo  $I$ . Por ejemplo, para la ecuación (6.93)

<sup>1</sup>Como los coeficientes de la ecuación característica son reales, si un número complejo es raíz de dicho polinomio, entonces su conjugado también será raíz de dicha ecuación tal como se indica en el problema resuelto 46 (página 131) de la sección 6.4 de números complejos.

se tiene que  $m_1 \neq m_2$  y

$$\begin{aligned} W(e^{m_1x}, e^{m_2x}) &= \begin{vmatrix} e^{m_1x} & e^{m_2x} \\ \frac{de^{m_1x}}{dx} & \frac{de^{m_2x}}{dx} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} e^{m_1x} & e^{m_2x} \\ m_1e^{m_1x} & m_2e^{m_2x} \end{vmatrix} \\ &= (m_2 - m_1)e^{(m_1+m_2)x} \neq 0. \end{aligned} \quad (6.98)$$

Lo mismo puede hacer para las ecuaciones (6.95) y (6.97). Ahora, se verifica que cada uno de los elementos de las combinaciones lineales en el lado derecho de las expresiones (6.93), (6.95) y (6.97) es solución de la ecuación diferencial (6.91).

a) Ecuación (6.93). Se muestra que  $y(x) = e^{m_1x}$  es solución de la ecuación (6.91):

$$\begin{aligned} ay''(x) &= am_1^2e^{m_1x} \\ by'(x) &= bm_1e^{m_1x} \\ cy(x) &= ce^{m_1x} \end{aligned} \quad (6.99)$$

$$\frac{ay''(x) + by'(x) + cy(x)}{=0} = \underbrace{(am_1^2 + bm_1 + c)}_{=0} e^{m_1x},$$

donde ambos lados de la igualdad anterior son cero debido a que  $m_1$  es raíz de la ecuación característica (fórmula (6.92)) de la ecuación diferencial. El hecho que  $e^{m_1x}$  es solución de la expresión (6.91) se verifica de la misma manera.

b) Ecuación (6.95). El hecho que  $y(x) = xe^{m_1x}$  es solución bajo las circunstancias del inciso b) se constata de la misma manera como se hizo en la ecuación (6.99). En lo que respecta a la función  $y(x) = xe^{m_1x}$  se tiene que:

$$\begin{aligned} ay''(x) &= a(2m_1e^{m_1x} + m_1^2xe^{m_1x}) \\ by'(x) &= b(m_1xe^{m_1x} + e^{m_1x}) \\ cy(x) &= cxe^{m_1x} \end{aligned} \quad (6.100)$$

$$\frac{ay''(x) + by'(x) + cy(x)}{=0} = \underbrace{(am_1^2 + bm_1 + c)}_{=0} xe^{m_1x} + \underbrace{(b + 2am_1)}_{=0} e^{m_1x},$$

Nuevamente, ambos términos del lado derecho de la fórmula anterior son iguales a cero porque i)  $m_1$  es raíz del polinomio (6.92) y ii)  $b + 2am_1 = 0$ . Esta última igualdad se debe a que, de acuerdo con la expresión (6.94),  $m_1$  es una raíz de multiplicidad dos del trinomio (6.92), es decir,

$$am^2 + bm + c = a(m - m_1)^2 = a(m^2 - 2m_1m + m_1^2), \quad (6.101)$$

de donde  $-2am_1 = b$  y  $am_1^2 = c$ .

c) Ecuación (6.97). Se muestra que  $y(x) = e^{\alpha x} \cos \beta x$  es solución de la ecuación (6.91):

$$\begin{aligned}
 ay''(x) &= a(\alpha^2 e^{\alpha x} \cos \beta x - 2\alpha\beta e^{\alpha x} \sin \beta x \\
 &\quad - \beta^2 e^{\alpha x} \cos \beta x) \\
 by'(x) &= b(\alpha e^{\alpha x} \cos \beta x - \beta e^{\alpha x} \sin \beta x) \\
 cy(x) &= ce^{\alpha x} \cos \beta x \\
 \hline
 ay''(x) + by'(x) + cy(x) &= \underbrace{-\beta(2\alpha a + b)}_{=0} (e^{\alpha x} \sin \beta x) \\
 &\quad + \underbrace{(a(\alpha^2 - \beta^2) + b\alpha + c)}_{=0} e^{\alpha x} \cos \beta x,
 \end{aligned} \tag{6.102}$$

Los dos términos del lado derecho de la igualdad anterior son cero porque las circunstancias del inciso c) indican que las raíces de la ecuación característica son los números complejos conjugados  $\alpha \pm \beta i$  con  $\alpha \in \mathfrak{R}$ ,  $\beta \in \mathfrak{R}$  y  $\beta \neq 0$ , tal como lo indica la ecuación (6.96):

$$am^2 + bm + c = a(m - (\alpha + \beta i))(m - (\alpha - \beta i)) = a(m^2 - 2\alpha m + \alpha^2 + \beta^2), \tag{6.103}$$

de donde

$$b = -2\alpha a, \tag{6.104}$$

$$c = a(\alpha^2 + \beta^2). \tag{6.105}$$

Además, tras multiplicar por  $\alpha$  ambos miembros de la ecuación (6.104) y sumarla a la expresión (6.105) se tiene

$$\begin{aligned}
 b\alpha &= -2\alpha^2 a \\
 c &= a(\alpha^2 + \beta^2) \\
 \hline
 b\alpha + c &= a(\beta^2 - \alpha^2).
 \end{aligned} \tag{6.106}$$

Las ecuaciones (6.104) y (6.106) implican que ambos términos del lado derecho de la expresión (6.102) equivalen a cero. La verificación que la función  $y(x) = e^{\alpha x} \cos \beta x$  es solución de la ecuación (6.91) bajo las circunstancias del inciso c) es similar a lo que se plantea en la ecuación (6.102):

$$\begin{aligned}
 ay''(x) &= a(\alpha^2 e^{\alpha x} \sin \beta x + 2\alpha\beta e^{\alpha x} \cos \beta x \\
 &\quad - \beta^2 e^{\alpha x} \sin \beta x) \\
 by'(x) &= b(\alpha e^{\alpha x} \sin \beta x + \beta e^{\alpha x} \cos \beta x) \\
 cy(x) &= ce^{\alpha x} \sin \beta x \\
 \hline
 ay''(x) + by'(x) + cy(x) &= \beta \underbrace{(2\alpha a + b)}_{=0} (e^{\alpha x} \cos \beta x) \\
 &\quad + \underbrace{(a(\alpha^2 - \beta^2) + b\alpha + c)}_{=0} e^{\alpha x} \sin \beta x.
 \end{aligned} \tag{6.107}$$

**Problema 65:** Con base en el problema anterior, encuentre las soluciones generales de las ecuaciones diferenciales

$$y''(x) - \lambda^2 = 0, \quad (6.108)$$

$$y''(x) + \lambda^2 = 0, \quad (6.109)$$

donde  $\lambda \in \Re$  y  $\lambda \neq 0$ .

**Explicación** De acuerdo con el problema 64 de esta sección, los polinomios característicos de las ecuaciones (6.108) y (6.109) son

$$m^2 - \lambda^2 = 0, \quad (6.110)$$

$$m^2 + \lambda^2 = 0, \quad (6.111)$$

cuyas raíces son  $m_1 = \lambda$ ,  $m_2 = -\lambda$  (ecuación (6.110)) y  $m_1 = \lambda i$ ,  $m_2 = -\lambda i$  (ecuación (6.111)), que corresponden a las condiciones a) y c) del problema 64. Por ende, las soluciones generales de las ecuaciones (6.108) y (6.109) son

$$y(x) = C_1 e^{\lambda x} + C_2 e^{-\lambda x}, \quad (6.112)$$

$$y(x) = C_1 \sin \lambda x + C_2 \cos \lambda x, \quad (6.113)$$

respectivamente.

**Problema 66:** Encuentre las soluciones particulares de las ecuaciones diferenciales (6.108) y (6.109) que satisfacen  $y(0) = y'(0) = 1$ .

**Explicación** En lo que respecta a la solución general (6.112), se tiene  $y'(x) = C_1 \lambda e^{\lambda x} - C_2 \lambda e^{-\lambda x}$ , que junto con las condiciones  $y(0) = y'(0) = 1$ , conduce al sistema de ecuaciones lineales de primer grado:

$$y(0) = 1 = C_1 e^0 + C_2 e^0 = C_1 + C_2,$$

$$y'(0) = 1 = \lambda C_1 e^0 - \lambda C_2 e^0 = \lambda C_1 - \lambda C_2,$$

que tiene como solución  $C_1 = \frac{1+\lambda}{2\lambda}$  y  $C_2 = \frac{\lambda-1}{2\lambda}$  y por ende la solución particular que se busca es

$$y(x) = \frac{1+\lambda}{2\lambda} e^{\lambda x} + \frac{\lambda-1}{2\lambda} e^{-\lambda x}.$$

Respecto a la determinación de las constantes  $C_1$  y  $C_2$  de la solución general (6.113), se tiene que  $y'(x) = C_1 \lambda \cos \lambda x - C_2 \lambda \sin \lambda x$ . Entonces,  $C_1$  y  $C_2$  satisfacen el sistema de ecuaciones

$$y(0) = 1 = C_1 \sin 0 + C_2 \cos 0 = C_2,$$

$$y'(0) = 1 = \lambda C_1 \cos 0 - \lambda C_2 \sin 0 = \lambda C_1,$$

de donde  $C_1 = \frac{1}{\lambda}$ ,  $C_2 = 1$  y la solución particular que se busca es

$$y(x) = \frac{1}{\lambda} \sin \lambda x + \cos \lambda x.$$

**Problema 67:** Considere que la ecuación de movimiento de un oscilador armónico amortiguado es

$$mx''(t) + bx'(t) + kx(t) = 0, \quad (6.114)$$

donde  $m$ ,  $b$  y  $k$  son constantes positivas que denotan la masa del cuerpo oscilante, el coeficiente de amortiguamiento y la constante del resorte respectivamente. Suponga además que  $b^2 < 4mk$ . Encuentre la solución general al movimiento de este sistema.

**Explicación** El polinomio característico de la ecuación diferencial (6.114) es<sup>a</sup>

$$mn^2 + bn + k = 0, \quad (6.115)$$

cuyas raíces están dadas por:

$$n = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4mk}}{2m}.$$

Debido a que  $b^2 < 4mk$ , las raíces del polinomio (6.115) son complejas con una parte imaginaria distinta de cero:

$$n_1 = -\frac{b}{2m} + \left( \sqrt{\frac{k}{m} - \frac{b^2}{4m^2}} \right) i, \quad n_2 = -\frac{b}{2m} - \left( \sqrt{\frac{k}{m} - \frac{b^2}{4m^2}} \right) i,$$

es decir, se está en la condición c) del problema 64 y por ende la solución general de la ecuación de movimiento (6.114) es

$$x(t) = e^{-\frac{b}{2m}t} \left( C_1 \cos \left( \sqrt{\frac{k}{m} - \frac{b^2}{4m^2}} t \right) + C_2 \sin \left( \sqrt{\frac{k}{m} - \frac{b^2}{4m^2}} t \right) \right), \quad (6.116)$$

En el caso en que  $\frac{k}{m} \gg \frac{b^2}{4m^2}$ , la función (6.116) se puede aproximar como

$$x(t) = e^{-\frac{b}{2m}t} (C_1 \cos \omega t + C_2 \sin \omega t),$$

donde  $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$  es la frecuencia del oscilador.

<sup>a</sup>La variable que se utiliza en este polinomio característico es  $n$  en lugar de  $m$  para evitar confusión con la masa del oscilador.

### Problemas de opción múltiple

**Problema 68:** ¿Cuál es la solución general de la ecuación diferencial  $y'(x) + y(x) \cos x = e^{-\sin x}$ ?

- a)  $y(x) = (C + x)e^{-\sin x}$       b)  $y(x) = x^2 e^{-\sin x}$   
 c)  $y(x) = x^2 e^{\cos x}$       d)  $y(x) = x e^{\cos x}$

**Respuesta:** inciso a).

**Problema 69:** La ecuación de movimiento de un oscilador armónico simple es:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx, \quad (6.117)$$

donde  $k > 0$ . ¿Cuál es la solución de la ecuación (6.117) que satisface  $x(0) = A > 0$  y  $\frac{dx(0)}{dt} = 0$ ?

$$\begin{aligned} a) \quad x(t) &= A \exp\left(-\sqrt{\frac{k}{m}}t\right) & b) \quad x(t) &= A \exp\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t\right) & c) \quad x(t) &= A \operatorname{sen}\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t\right) \\ d) \quad x(t) &= A \cos\left(\sqrt{\frac{k}{m}}t\right) \end{aligned}$$

**Respuesta:** inciso d).

**Problema 70:** Considere la ecuación diferencial

$$y''(x) + 3y'(x) + \frac{25}{4}y(x) = 0. \quad (6.118)$$

¿Cuál de los siguientes enunciados es falso?

- a) Puesto que la ecuación es homogénea, si  $y_1(x)$  y  $y_2(x)$  satisfacen dicha expresión, entonces cualquier combinación lineal de  $y_1(x)$  y  $y_2(x)$ , es decir,  $y(x) = C_1y_1(x) + C_2y_2(x)$ , también es solución de la ecuación (6.118).
- b) Su solución general es

$$y(x) = C_1 e^{-\frac{3}{2}t} \cos 2t + C_2 e^{-\frac{3}{2}t} \operatorname{sen} 2t.$$

- c) Las condiciones  $y(0) = 0$  y  $y'(0) = 0$  implican  $y(x) = 0$  para todo valor de  $x$ .
- d) La ecuación es no homogénea, y por ende su solución general está dada por la suma de *i*) la solución general de la ecuación homogénea correspondiente y *ii*) una solución particular de la ecuación no homogénea.

**Respuesta:** inciso d).

Para los siguientes problemas considere la ecuación de movimiento de una partícula en un campo gravitatorio con un coeficiente de amortiguamiento  $b$

$$m \frac{d^2z}{dt^2} + b \frac{dz}{dt} = -mg, \quad (6.119)$$

la cual es una ecuación diferencial lineal inhomogénea de segundo orden.

**Problema 71:** ¿Cuál de las siguientes funciones es una solución particular de la ecuación (6.119)?

$$\begin{aligned} a) \quad z(t) &= \frac{mg}{b}t & b) \quad z(t) &= -\frac{mg}{b}t & c) \quad z(t) &= \frac{mg}{2b}t^2 \\ d) \quad z(t) &= C_1 + C_2 e^{-\frac{b}{m}t} \end{aligned}$$

**Respuesta:** inciso b).

**Problema 72:** ¿Cuál de las siguientes funciones es la solución general de la ecuación diferencial homogénea

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + b \frac{dz}{dt} = 0,$$

asociada a la ecuación (6.119)?

a)  $z(t) = \frac{mg}{b}t$   
d)  $z(t) = C_1$

b)  $z(t) = -\frac{mg}{b}t$

c)  $z(t) = C_1 + C_2 e^{-\frac{b}{m}t}$

**Respuesta:** inciso c).



# Autoevaluación

En esta sección podrá llevar un registro de evaluación y avance de los temas tratados en esta guía. Marque de acuerdo al grado de desarrollo de **Habilidades** que considere que haya logrado para cada tema. También puede marcar los **Conceptos** una vez que los haya estudiado.

## 1. Termodinámica y Cinética Química

### 1.1. Ecuaciones de estado y coeficientes de respuesta.

**Habilidades:** Capacidad de calcular las propiedades de un gas o de una mezcla de gases a partir de sus ecuaciones de estado.

deficiente                       suficiente                       excelente

**Conceptos:**

Propiedades extensivas e intensivas .....

Ecuación del gas ideal ....

Presión parcial .....

Ecuaciones para gases no ideales (virial y van der Waals) ..

### 1.2. Primera Ley de la Termodinámica, funciones de estado y de trayectoria.

**Habilidades:** Capacidad para calcular el trabajo, el calor y los cambios de energía interna y entalpía de procesos bajo distintas condiciones.

deficiente                       suficiente                       excelente

**Conceptos:**

Función de estado .....

Primera ley de la termodinámica .....

Energía interna .....

Entalpía .....

Trabajo .....

Calor .....

Capacidad calorífica .....

Entalpía de reacción .....

### 1.3. Segunda ley de la termodinámica y equilibrio químico.

**Habilidades:** Capacidad para calcular la entropía y la energía libre de procesos bajo distintas condiciones. Aptitud para el cálculo de propiedades en equilibrio a partir de la constante de equilibrio.

deficiente                       suficiente                       excelente

**Conceptos:**

Segunda ley de la termodinámica .....

Entropía .....

Energía libre .....

Energía libre de reacción ..

Constante de equilibrio ...

Procesos espontáneos .....

Principio de Le Chatelier ..

### 1.4. Equilibrio físico y propiedades coligativas.

**Habilidades:** Distinguir las distintas propiedades de una sustancia o de una mezcla de sustancias a partir de su diagrama de fases. Destreza para calcular la variación de las propiedades de un sistema al cambiar la temperatura. Competencia para calcular la forma en que cambian las propiedades de un sistema al modificar la concentración de una de ellas.

deficiente                       suficiente                       excelente

**Conceptos:**

Ecuación de Clausius-Clapeyron .....

Diagrama de fases .....

Ley de Henry .....

Ley de Raoult .....

Presión Osmótica .....

Disminución del punto de congelación .....

Aumento del punto de ebullición .....

1.5. Cinética química.

**Habilidades:** Facilidad en el cálculo la concentración de una sustancia en distintos tiempos a partir de la ecuación de rapidez de una reacción. Facultad en la evaluación del cambio en la constante de rapidez de reacción debido a un cambio en la temperatura.

deficiente

suficiente

excelente

**Conceptos:**

Rapidez de reacción .....

Ecuación de rapidez .....

Orden de reacción .....

Mecanismo de reacción .....

Energía de activación .....

Estado de transición e intermedio de reacción .....

Ecuación de Arrhenius .....

2. Estructura de la Materia

2.1. Estructura atómica y ley periódica.

**Habilidades:** Conocer las bases mecánica cuántica y la estructura atómica. Manejo de la tabla periódica como instrumento para conocer las propiedades y reactividad de los elementos.

deficiente

suficiente

excelente

**Conceptos:**

Átomos Polieletrónicos .....

Primera regla de Hund .....

Principio de construcción (Aufbau) .....

Principio de exclusión de Pauli .....

Números cuánticos .....

Configuraciones electrónicas .....

Criterio de periodicidad .....

Propiedades periódicas .....

Análisis estructural de la tabla periódica .....

Propiedades químicas por grupo .....

Electronegatividad .....

2.2. Modelo de Lewis y regla del octeto.

**Habilidades:** Determinar las estructuras de Lewis de cualquier molécula.

deficiente

suficiente

excelente

**Conceptos:**

Teoría de Lewis .....

Regla del octeto .....

Electrones de valencia .....

Resonancia .....

2.3. Hibridación y Modelo Orbital.

**Habilidades:** Construir orbitales híbridos y diagramas moleculares para moléculas sencillas e interpretar a partir de ellos propiedades y reactividad.

deficiente

suficiente

excelente

**Conceptos:**

Orbitales atómicos .....

Orbitales híbridos .....

Teoría de enlace-valencia .....

Orbitales Moleculares, CLOAS

.....

Diagramas de Orbitales Moleculares

.....

Orbitales de enlace, antienlace y no enlace

.....

#### 2.4. Fuerzas intermoleculares.

**Habilidades:** Identificar las fuerzas que mantienen unidas a las moléculas.

deficiente

suficiente

excelente

#### Conceptos:

Estado elemental

.....

Enlaces o puentes de hidrógeno

.....

Enlace metálico

.....

Fuerzas de van der Waals

.....

### 3. Química Orgánica

#### 3.1. Identificación de grupos funcionales.

**Habilidades:** Distinguir los grupos funcionales en una molécula.

deficiente

suficiente

excelente

#### Conceptos:

Conocer la estructura de grupos funcionales más comunes

.....

#### 3.2. Nomenclatura de alcanos.

**Habilidades:** Nombrar moléculas orgánicas según las reglas de la IUPAC.

deficiente

suficiente

excelente

#### Conceptos:

Cadena principal

.....

Radicales alquilo

.....

Prioridad de grupos funcionales

.....

Radicales complejos

.....

#### 3.3. Estereoquímica.

**Habilidades:** Conocer la estructura tridimensional de las moléculas orgánicas y sus consecuencias en la formación de diferentes isómeros.

deficiente

suficiente

excelente

#### Conceptos:

Isómeros constitucionales

.....

Estereoisómero

.....

Enantiómero

.....

Diastereómero

.....

Confórmero

.....

Rotación óptica

.....

Representación en caballete, Fischer y Newman

.....

Conformaciones del etano y ciclohexano

.....

#### 3.4. Intermediarios reactivos.

**Habilidades:** Entender la naturaleza de los intermediarios reactivos, su origen estructura, estabilidad relativa y reactividad.

deficiente

suficiente

excelente

#### Conceptos:

Carbocatión

.....

Carbanión

.....

Radical

.....

Nucleófilo

.....

Electrófilo

.....

#### 3.5. Sustitución nucleofílica.

**Habilidades:** Comprender las sustitución de halogenuros de alquilo 1.º, 2.º y 3.º con nucleófilos.

deficiente

suficiente

excelente

**Conceptos:**

Sustitución nucleofílica unimolecular .....

Aminas y alcoholes como nucleófilos .....

Sustitución nucleofílica bimolecular .....

Intermediario y estado de transición .....

Halogenuros de alquilo como electrófilos .....

Inversión de configuración y racemización .....

## 3.6. Alquenos y alquinos.

**Habilidades:** Conocer las formas de obtener alquinos y alquenos por reacciones de eliminación y su reactividad en reacciones de adición.

deficiente

suficiente

excelente

**Conceptos:**Reacciones de eliminación 

Obtención de alquinos por doble deshidrohalogenación .....

Acidez de alquinos .....

Obtención de alquenos por deshidratación .....

Reacciones de adición ( $H_2$ ,  $H_2O$  y  $HX$ ) .....

Obtención de alquenos por deshidrohalogenación .....

Regla de Markovnikov .....

## 3.7. Compuestos aromáticos.

**Habilidades:** Conocer estructura, propiedades y reactividad de los compuestos aromáticos.

deficiente

suficiente

excelente

**Conceptos:**

Aromaticidad .....

Sustitución electrofílica de benenos monosustituídos (regioselectividad) .....

Regla de Hückel .....

Sustitución nucleofílica aromática .....

Sustitución electrofílica aromática (Friedel–Crafts, nitración y halogenación) .....

## 3.8. Compuestos carbonílicos.

**Habilidades:** Conocer las formas de preparar aldehídos y cetonas. Entender la reactividad de dichos compuestos.

deficiente

suficiente

excelente

**Conceptos:**

Obtención de aldehídos y cetonas mediante la oxidación de alcoholes .....

Condensación aldólica .....

Naturaleza electrofílica de los compuestos carbonílicos, reacción de Grignard .....

Tautomería ceto–enol .....

## 3.9. Ácidos carboxílicos y derivados de ácidos carboxílicos.

**Habilidades:** Conocer la estructura y reactividad de los ácidos carboxílicos y derivados.

deficiente

suficiente

excelente

**Conceptos:**

Estructura y propiedades de los ácidos carboxílicos .....

Formación de halogenuro de ácido .....

Derivados de ácidos carboxílicos (ésteres, amidas y cloruros de ácido) .....

Reacción de cloruros de ácido con alcoholes y aminas .....

Esterificación de Fischer .....

## 4. Química Inorgánica

4.1. Cristal iónico.

**Habilidades:** Manejo del modelo de enlace iónico (aproximación teórica y termodinámica). Solución de problemas.

deficiente  suficiente  excelente

**Conceptos:**

Generalidades .....  Energía de red cristalina ..  Ciclo de Born–Haber .....   
Ecuaciones de Born–Landé y Polarización y Reglas de Fajans  
Kapustinsky .....

4.2. Química covalente

**Habilidades:** Identificar propiedades y reactividad de los elementos y compuestos del grupo principal (bloques *s* y *p* de la tabla periódica).

deficiente  suficiente  excelente

**Conceptos:**

Química descriptiva de los elementos del grupo principal ...  Enlace covalente .....  Enlaces múltiples .....   
Enlaces multicéntricos .....  Hipo e hipercordinación ..  Ácidos y bases de Lewis ..

4.3. Geometría molecular.

**Habilidades:** Predecir geometrías moleculares.

deficiente  suficiente  excelente

**Conceptos:**

Modelo de Repulsión de los Pares Electrónicos en la Capa de Valencia .....  Número de coordinación ..  Diagramas de Walsh .....

4.4. Química de Coordinación.

**Habilidades:** Predecir propiedades físicas y químicas de los compuestos de coordinación.

deficiente  suficiente  excelente

**Conceptos:**

Enlace de coordinación ...  Campo cristalino .....  Serie espectroquímica .....   
Retrodonación .....  Carácter donador o aceptor de los ligantes .....

4.5. Química Organometálica.

**Habilidades:** Identificar propiedades y reactividad de los compuestos organometálicos.

deficiente  suficiente  excelente

**Conceptos:**

Nomenclatura .....  Enlace metal–carbono .....  Regla de los 18 electrones .   
Donadores sigma ( $\sigma$ ) y aceptores pi ( $\pi$ ) .....

4.6. Química del estado sólido.

**Habilidades:** Identificar y predecir las propiedades de sólidos inorgánicos y su relación con la estructura.

deficiente  suficiente  excelente

**Conceptos:**

Sólidos amorfos y cristalinos  Celdas unitarias .....  Estructuras tipo .....

Empaquetamientos .....       Defectos cristalinos .....       Índices de Miller .....

## 5. Química Analítica

### 5.1. Unidades de concentración.

**Habilidades:** Manejo de unidades de concentración y conceptos relacionados para expresar cantidad de materia.

deficiente .....       suficiente .....       excelente .....

**Conceptos:**

Número de moles .....       Molaridad .....       Densidad .....   
Fracción masa .....       Dilución .....       Formalidad .....   
Preparación de disoluciones .....       Fracción volumétrica .....       Fracción molar .....

### 5.2. Equilibrios ácido–base.

**Habilidades:** Manejo de estrategias de cálculo para la determinación teórica del pH en equilibrios ácido–base.

deficiente .....       suficiente .....       excelente .....

**Conceptos:**

Definición de pH .....       Ácidos y bases débiles, de fuerza media y fuertes .....       Sistemas de amortiguamiento simple .....   
Reacciones ácido–base .....       Curvas de titulación .....       Ácidos polipróticos y polibases .....   
Método general de Kolthoff y método de polinomios reducidos .....

### 5.3. Equilibrios de oxidación–reducción.

**Habilidades:** Estudio teórico de sistemas químicos con propiedades óxido-reductoras.

deficiente .....       suficiente .....       excelente .....

**Conceptos:**

Celda electroquímica .....       Potencial electroquímico .....       Predicción de reacciones químicas .....   
Balanceo de sistemas óxido-reductores .....       Ecuación de Nernst .....       Electrodo de referencia .....

### 5.4. Equilibrios de formación de complejos.

**Habilidades:** Familiarizarse con los sistemas químicos en donde se involucra el intercambio de partículas.

deficiente .....       suficiente .....       excelente .....

**Conceptos:**

pX como una generalización del concepto de pH.  $pX = -\log C_x$  .....       Construcción de escalas para predicción de reacciones .....       Definición de  $\beta_i$  y  $K_d$  .....

Estrategias de cálculo para determinar composiciones en mezclas al equilibrio .....

### 5.5. Equilibrios de solubilidad.

**Habilidades:** Uso de estrategias de cálculo para describir sistemas en donde se encuentran involucradas una fase líquida y una fase sólida.

deficiente                       suficiente                       excelente

**Conceptos:**

Solubilidad .....                       Solubilidad intrínseca .....                       Constante del producto de solubilidad .....

Soluciones saturadas .....                       Efecto del ión común en la solubilidad de compuestos poco solubles .....

5.6. Análisis instrumental.

**Habilidades:** Uso de la terminología propia del análisis instrumental y conocimiento básico de los fundamentos de distintas técnicas instrumentales de análisis.

deficiente                       suficiente                       excelente

**Conceptos:** Técnicas instrumentales de análisis.

Espectroscopía .....                       Espectroscopía UV-Vis .....                       Espectroscopía IR .....

Espectrometrías de absorción y de emisión atómicas .....                       Espectrometría de masas .....                       Cromatografía de gases y de líquidos .....

Espectroscopía de fluorescencia .....                       Electroforesis capilar .....                       Potenciometría y medición de pH .....

Curvas de calibración .....

**Conceptos:** Valores analíticos de desempeño.

Límite de detección .....                       Límite de cuantificación .....                       Sensibilidad .....

Linealidad e intervalo lineal .....                       Rango dinámico .....                       Reproducibilidad .....

Repetibilidad .....                       Exactitud .....                       Precisión .....

6. Matemáticas

6.1. Teoría de conjuntos.

**Habilidades:** Manejo de operaciones elementales en teoría de conjuntos.

deficiente                       suficiente                       excelente

**Conceptos:**

Unión de conjuntos .....                       Diferencia de conjuntos .....                       Complemento de conjuntos .....

Conjunto vacío .....                       Potencia y producto cartesiano de dos conjuntos .....

6.2. Álgebra lineal

**Habilidades:** Resolver sistemas de ecuaciones lineales mediante el método de Gauss–Jordan y la regla de Cramer así como calcular productos escalares y vectoriales. Multiplicar matrices y obtener matrices inversas.

deficiente                       suficiente                       excelente

**Conceptos:**

Eliminación de Gauss–Jordan .....                       Regla de Cramer .....                       Producto escalar y vectorial .....

Multiplicación de matrices .....                       Obtención de matrices inversas .....

6.3. Cálculo diferencial e integral de funciones reales de variable real.

**Habilidades:** Determinar límites de funciones reales de variable real, encontrar derivadas y antiderivadas de estas mismas funciones, así como integrales definidas.

deficiente                       suficiente                       excelente



# Bibliografía recomendada

- [1] N. W. Alcock. *Bonding and Structure: Structural Principles in Inorganic and Organic Chemistry. Series in Inorganic Chemistry*. 1.<sup>a</sup> edición. Chichester: Ellis Horwood, 1990.
- [2] P. W. Atkins y J. De Paula. *Physical Chemistry*. 8.<sup>a</sup> edición. O.U.P., 2006.
- [3] Alejandro Baeza. *Química Analítica. Expresión gráfica de las reacciones químicas*. 1.<sup>a</sup> edición. UNAM, 2010. URL: [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/LIBRO\\_TEXTO\\_DIAGRAMAS\\_ALEX\\_BAEZA\\_2010\\_17628.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/LIBRO_TEXTO_DIAGRAMAS_ALEX_BAEZA_2010_17628.pdf).
- [4] Francis A. Carey y Robert M. Giuliano. *Química Orgánica*. 9.<sup>a</sup> edición. McGraw Hill Education, 2014.
- [5] Raymond Chang. *Fisicoquímica*. 3.<sup>a</sup> edición. McGraw-Hill, 2008.
- [6] Raymond Chang y Williams College. *Química*. 7.<sup>a</sup> edición. México: Ed. McGraw Hill, 2002.
- [7] Diana Cruz-Garriz, José A. Chamizo y Andoni Garriz. *Estructura Atómica. Un Enfoque Químico*. México: Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, 1987.
- [8] T. Engel y P. Reid. *Introducción a la Fisicoquímica: Termodinámica*. Pearson Education, 2007.
- [9] Stanley I. Grossman S. y José Job Flores Godoy. *Álgebra Lineal*. 7.<sup>a</sup> edición. McGrawHill, Interamericana Editores, S. A. de C. V., 2012.
- [10] Daniel C. Harris. *Quantitative Chemical Analysis*. 8.<sup>a</sup> edición. W.H. Freeman Custom Publishing, 2010.
- [11] James E. Huheey, Ellen A. Keiter y Richard L. Keiter. *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*. 4.<sup>a</sup> edición. Harper Collins College Publishers, 1997.
- [12] Ira N. Levine. *Principios de fisicoquímica*. 6.<sup>a</sup> edición. McGraw-Hill, 2013.
- [13] John McMurry. *Química Orgánica*. 8.<sup>a</sup> edición. Cengage Learning Editores, 2012.
- [14] J. D. McQuarrie y J. D. Simon. *Physical Chemistry: a molecular approach*. University Science Books, 1997.
- [15] D.M.P. Mingos. *Essential Trends in Inorganic Chemistry*. Ed. Oxford University Press, 2004.
- [16] Steven Owen. *A guide to modern inorganic chemistry*. Ed. Prentice Hall, 1996.
- [17] Glen E. Rodgers. *Descriptive Inorganic, Coordination, and Solid State Chemistry*. 3.<sup>a</sup> edición. Brooks Cole, 2011.
- [18] Richard C. Ropp. *Solid State Chemistry*. 1.<sup>a</sup> edición. Elsevier Science, 2003.
- [19] Michael Spivak. *Cálculo Infinitesimal*. 2.<sup>a</sup> edición. Editorial Reverté, S. A., 1996.
- [20] Leroy G. Wade. *Química Orgánica*. 7.<sup>a</sup> edición. Volumen 1 y 2. Pearson Educación de México, 2012.
- [21] Dennis G. Zill. *Ecuaciones Diferenciales con Aplicaciones de Modelado*. 9.<sup>a</sup> edición. Cengage Learning, 2009.