



NATURALIS

BOLETÍN DE LA COORDINACIÓN DE
FÍSICA Y QUÍMICA

No. 24

Noviembre de 2016

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS



Contenido

1 Cinética química. Parte 2 (resolución de ejercicios)

Alfredo Velásquez Márquez
Rogelio Soto Ayala

6 Elementos de la mecánica cuántica

Salvador E. Villalobos Pérez
Rogelio Soto Ayala

Cinética química. Parte 2 (resolución de ejercicios)

Introducción.

Además de establecer el área de estudio de la cinética química y los diferentes órdenes de reacción posibles, sus características y expresiones analíticas; en el artículo anterior (**Cinética química. Parte 1**), se establecía que los dos métodos más comunes para determinar el orden de una reacción, proceden de la forma siguiente:

Método 1:

Los datos experimentales que se obtienen, se sustituyen totalmente en cada una de las expresiones de las rapidezces hasta que se encuentre un caso donde se obtengan valores

prácticamente constantes de k (la constante de rapidez).

Método 2:

Se emplean los valores experimentales obtenidos, para determinar el factor de correlación de los modelos de los órdenes de reacción cero, uno y dos; de tal forma que el modelo con el factor de correlación más cercano o igual a 1, corresponde al tipo de reacción que se está llevando a cabo.

A manera de recordatorio, se presenta la tabla siguiente que incluye las expresiones correspondientes a los diferentes órdenes de reacción:

Órdenes de reacción para reacciones del tipo $A \rightarrow \text{productos}$

Orden:	Rapidez:	Ecuación:	Ecuación de vida media:
<i>Cero</i>	$v = -\frac{d[A]}{dt} = k$	$[A]_t = -kt + [A]_0$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k}$
<i>Uno</i>	$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$	$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.6931}{k}$
<i>Dos</i>	$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0}$

Donde: $v = \text{rapidez de la reacción}$

$k = \text{constante de la rapidez}$

$[A] = \text{concentración del reactivo}$

$t = \text{tiempo}$

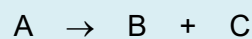
$[A]_t = \text{concentración del reactivo en el tiempo } t$

$[A]_0 = \text{concentración inicial del reactivo}$

Con base en lo anterior, se procederá a resolver algunos ejemplos de cinética química.

Ejemplo 1

Un compuesto orgánico A se descompone a cierta temperatura como se indica a continuación:



Con base en los datos siguientes, determine el orden de la reacción y la constante de la velocidad.

Tiempo [min]	0	14	28	49	77
[A] [M]	0.35	0.30	0.25	0.19	0.14

Resolución:

Empleando el tiempo en [s] y el **Método 1**, se obtiene la tabla 1 con los valores de la constante k para los diferentes órdenes de reacción con los diferentes datos:

Tabla 1

$k \text{ [M}\cdot\text{s}^{-1}]$		
Orden cero	Orden uno	Orden dos
4.6666x10 ⁻⁵	1.4140x10 ⁻⁴	4.2900x10 ⁻⁴
4.4166x10 ⁻⁵	1.4181x10 ⁻⁴	4.5754x10 ⁻⁴
4.0476x10 ⁻⁵	1.4133x10 ⁻⁴	5.0063x10 ⁻⁴
3.6363x10 ⁻⁵	1.4154x10 ⁻⁴	5.7085x10 ⁻⁴

Como se puede observar, los valores de la constante de la velocidad varían menos para el orden uno; por lo tanto, de acuerdo a este método se puede decir que la reacción es de primer orden.

Para el **Método 2**, se usa el tiempo en [s] y el método de mínimos cuadrados para obtener la tabla 2 con los factores de correlación y las pendientes para los diferentes órdenes de reacción:

Tabla 2

Orden	Factor de correlación	Pendiente	Ecuación de la pendiente
Cero	0.9941	-3.3840x10 ⁻⁵	pend. = -k
Uno	0.9999	-1.4148x10 ⁻⁴	pend. = -k
Dos	0.9942	6.0454x10 ⁻⁴	pend. = k

Como se puede observar, el valor del factor de correlación es más cercano a 1 para el orden de reacción uno; por lo tanto, de acuerdo con este método se puede decir que la reacción es de primer orden.

En conclusión, el orden de reacción es uno, por cualquiera de los dos métodos.

Por otra parte, la constante de la velocidad en el primer método se obtiene como el promedio de los valores obtenidos en la tabla, en ese caso el valor promedio es:

$$k = 1.4152 \times 10^{-4} [M \cdot s^{-1}]$$

Con el segundo método, la constante de la velocidad se obtiene a partir del valor de la pendiente obtenida con el orden uno, en ese caso la pendiente es:

$$\text{pendiente} = -k$$

Por lo tanto:

$$-1.4148 \times 10^{-4} = -k$$

Entonces:

$$k = 1.4148 \times 10^{-4} [M \cdot s^{-1}]$$

Como se puede observar, el valor de la constante es un poco diferente para cada caso; sin embargo, el valor más confiable es el obtenido por el método de mínimos cuadrados, ya que trabaja con todos los datos de forma simultánea. De tal manera que, para este

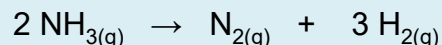
ejercicio la respuesta más acertada para la constante de la velocidad es:

$$k = 1.4148 \times 10^{-4} [M \cdot s^{-1}]$$

Por lo comentado en el ejercicio anterior, se recomienda emplear solo el **Método 2** para determinar el orden de reacción, a partir de las concentraciones y los correspondientes tiempos.

Ejemplo 2

Bajo ciertas condiciones de presión y temperatura, se monitoreó el avance de la siguiente reacción:



Y se obtuvieron las lecturas siguientes:

Tiempo [s]	0	420	910	1890	3850
[NH _{3(g)}] [M]	0.98	0.9205	0.8512	0.7126	0.4354

Determine el orden de la reacción y la concentración del reactivo cuando han transcurrido 1.5 [h] desde que inicio la reacción.

Resolución:

Usando el método de mínimos cuadrados para aplicar el **Método 2**, se obtiene la tabla 3 con los factores de correlación y las pendientes para los diferentes órdenes de reacción:

Tabla 3

Orden	Factor de correlación	Pendiente	Ecuación de la pendiente
Cero	0.9799	-1.2913x10 ⁻⁴	pend. = -k
Uno	0.9470	-1.9889x10 ⁻⁴	pend. = -k
Dos	0.9053	3.2049x10 ⁻⁴	pend. = k

Como se puede observar, el valor del factor de correlación es más cercano a 1 para el orden de reacción cero; por lo tanto, de acuerdo con este método se puede decir que la reacción es de orden cero.

Para determinar la concentración solicitada, se emplea el valor de la pendiente ($-1.2913 \times 10^{-4} [M \cdot s^{-1}]$), el tiempo ($1.5 [h] = 5400 [s]$) y la concentración inicial ($0.98 [M]$), en la ecuación de orden cero, como se muestra a continuación:

$$[A]_t = (-1.2913 \times 10^{-4} [M \cdot s^{-1}]) (5400 [s]) + 0.98 [M]$$
$$\underline{[A]_t = 0.2826 [M]}$$

Algunos ejercicios no requieren de determinar el orden de la reacción, pero sí otros parámetros, como se puede apreciar en los ejemplos siguientes:

Ejemplo 3

Al llevar a cabo una reacción de primer orden, se detectó que al cabo de 1.47 [h] solo quedaba el 28 % del único reactivo. Determine el tiempo que resta para que se alcance un 91 % de conversión.

Resolución:

Dado que la reacción es de primer orden, le corresponde la ecuación siguiente:

$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

Por otra parte, como no se indica cuál es la concentración inicial, se puede considerar que la concentración inicial es 1 [M]; entonces, al

cabo de 1.47 [h] cuando queda el 28 %, la concentración es 0.28 [M]; de esta forma, con estos datos se determina la constante de la velocidad como sigue:

$$\ln (0.28) = -k \cdot (1.47) + \ln (1.0)$$
$$k = 0.8659 [M \cdot h^{-1}]$$

Ya conociendo el valor de la constante, se puede determinar el tiempo solicitado, ya que cuando se tiene un 91 % de conversión es porque queda una concentración de 0.09 [M]; de tal forma que, el cálculo sería el siguiente:

$$\ln (0.09) = -(0.8659 [M \cdot s^{-1}]) \cdot t + \ln (1.0)$$
$$\underline{t = 2.9168 [h]}$$

Ejemplo 4

Una sustancia de concentración inicial 0.63 [M], se descompone mediante una cinética de segundo orden y después de 7 [h] su concentración es 0.1456 [M]. Determine:

- La constante de velocidad.
- El tiempo de vida media de la sustancia.

Resolución:

Como se menciona que la reacción es de segundo orden, le corresponde la ecuación siguiente:

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

a) Sustituyendo los datos proporcionados se puede determinar la constante solicitada, como se muestra a continuación:

$$\frac{1}{0.1456 [M]} = k \cdot (7 [h]) + \frac{1}{0.63 [M]}$$

$$k = 0.7544 [M^{-1} \cdot h^{-1}]$$

b) Para determinar la vida media de la sustancia se emplea la expresión siguiente:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0}$$

En la cual se sustituyen los datos conocidos, como se muestra a continuación:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{(0.7544 [M^{-1} \cdot h^{-1}])(0.63 [M])}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 2.1040 [h]$$

$$63 [\text{día}] = \frac{0.6931}{k}$$

$$k = 0.011 [\text{día}^{-1}]$$

Ya conociendo k , se pueden determinar los miligramos del isótopo que quedan al cabo de 140 días, como se muestra a continuación.

$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

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

$$\ln \frac{m_t}{m_0} = -kt$$

$$\ln \frac{m_t}{7 \times 10^{-3} [mg]} = -(0.011 [\text{día}^{-1}])(140 [\text{día}])$$

$$m_t = 1.5 \times 10^{-3} [mg]$$

Ejemplo 5

El isótopo radiactivo del yodo (^{125}I), se emplea en el diagnóstico del funcionamiento de la tiroides y tiene una vida media de 63 días. Si un paciente inicia su tratamiento con una dosis de 7×10^{-3} [mg] del isótopo, determine cuántos miligramos del isótopo quedan al cabo de 140 días.

Resolución:

Como se sabe que los procesos de desintegración de los radioisótopos obedecen a una reacción de primer orden, a la descomposición del ^{125}I le corresponde la expresión de vida media siguiente:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.6931}{k}$$

De la cual se puede determinar la constante de velocidad, como sigue:

Referencias

- 1.- Raymond Chang, Kenneth A. Goldsby. Química. Undécima Edición, McGraw Hill, 2013.
- 2.- Keith J. Laidler. Cinética de Reacciones. Editorial Alhambra, 1979.
- 3.- J.L. Latham, A.E. Burgess. Elementos de Cinética de Reacciones. El Manual Moderno, 1980.

Rogelio Soto Ayala

rsoto54@hotmail.com

Alfredo Velásquez Márquez

velasquez777@yahoo.com.mx

Profesores de Carrera en la División de Ciencias Básicas de la Facultad de Ingeniería de la UNAM

Elementos de la mecánica cuántica

Introducción.

Con base en algunos principios y ecuaciones fundamentales de la Física Contemporánea, así como de la teoría elemental de las ecuaciones diferenciales en derivadas parciales, se elaboró un estudio didáctico que permite conocer, en su versión más simple, a la ecuación de Schrödinger; pieza esencial de la teoría más reciente y exitosa de nuestro tiempo, conocida como la Mecánica Cuántica.

Los antecedentes o palabras claves en este escrito son: Función de onda y ecuación de onda unidimensional, ecuación de Planck para la radiación del cuerpo negro, principio y longitud de onda de De Broglie; así como el principio de incertidumbre de Heisenberg.

Se confía en que este trabajo sea de utilidad para aquellos estudiantes que cursan las asignaturas de Química, Física Moderna, Física de Semiconductores e Introducción a la Física del Estado Sólido, todas ellas pertenecientes a los planes de estudio vigentes en la Facultad de Ingeniería de la UNAM.

Cabe aclarar que en desarrollos posteriores se emplearán los resultados de este trabajo para estudiar formalmente, en sus versiones más simples, conceptos tales como:

El modelo atómico de Bohr, el potencial o pozo infinito, el efecto túnel o incluso la teoría de bandas.

Desarrollo.

Sea $f(x, t)$ una función de las variables x y t , conocida como la **función de onda**, de tal suerte que resulte ser solución de la ecuación:

$$\frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial t^2} = 0$$

Ecuación diferencial en derivadas parciales conocida como la **ecuación de onda unidimensional**.

El lector podrá comprobar que la función:

$$f(x, t) = A \cos \left[\omega \left(t - \frac{x}{c} \right) \right] = A \cos(kx - \omega t)$$

Satisface la citada ecuación; donde se han considerado A , ω , k y c como constantes y a la sazón se conocen como: La amplitud, la frecuencia angular, el número de onda y la rapidez de propagación de la onda, respectivamente

Considere ahora la solución más general a dicha ecuación, escrita según la identidad de Euler:

$$f(x, t) = A e^{-i\omega \left(t - \frac{x}{c} \right)}$$

La ecuación anterior es bien conocida como la solución a la **ecuación de onda**

unidimensional en el estudio del movimiento ondulatorio de ondas clásicas.

Haciendo sustituciones, del formalismo usual empleado en el estudio de la naturaleza corpuscular de la radiación y de la naturaleza ondulatoria de la materia, tales como la ecuación de Planck para la radiación del cuerpo negro:

$$E = hf$$

Y la longitud de onda de De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Así como las identidades bien conocidas para la frecuencia angular y la rapidez de propagación de una onda, a saber:

$$\omega = 2\pi f \quad \text{y} \quad c = \lambda f$$

La solución a la ecuación de onda unidimensional, descrita anteriormente, toma la forma:

$$f(x, t) = Ae^{-2i\pi\left(\frac{Et}{h} - \frac{px}{h}\right)}$$

La cual se puede reescribir, bajo la consideración de que $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, en la forma:

$$f(x, t) = Ae^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)}$$

Antes de obtener **la ecuación de Schrödinger**, objetivo esencial de este trabajo, se debe destacar que en el argumento de la función escrita anteriormente aparecen los productos de las llamadas **variables dinámicas no conmutables** propias del principio de

incertidumbre de Heisenberg; situación a la que nos referiremos en posteriores escritos.

Finalmente, para alcanzar el objetivo propuesto, se calculan las derivadas indicadas a continuación para la función encontrada anteriormente, es decir:

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial x} = Ap \left(\frac{i}{\hbar}\right) e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} = p \left(\frac{i}{\hbar}\right) f(x, t)$$

$$\frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2} = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 p^2 f(x, t)$$

Así como:

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = -AE \left(\frac{i}{\hbar}\right) e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} = -\left(\frac{i}{\hbar}\right) Ef(x, t)$$

La relación entre los parámetros E y p es bien conocida si se escribe a la energía total como la suma de la energía cinética más la energía potencial, en la forma:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V$$

Donde por lo general V es una función de las variables x y t .

Así entonces, entendiendo la expresión anterior como un operador que actúa sobre la función $f(x, t)$ se puede escribir:

$$Ef(x, t) = \frac{p^2}{2m} f(x, t) + Vf(x, t)$$

Que al identificar con las derivadas parciales calculadas previamente nos permitirá concluir que:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2} + Vf(x, t)$$

O bien, en la forma usual:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2} + Vf(x, t) = i\hbar \frac{\partial f(x, t)}{\partial t}$$

La cual es la **ecuación de Schrödinger**, no relativista, unidimensional para una función que depende de la posición y del tiempo.

Es preciso aclarar que aunque la expresión anterior como ecuación diferencial lineal en derivadas parciales, nos recuerde a la ecuación de difusión del calor, aquella debe entenderse como la ecuación de onda unidimensional, válida para cierto tipo de funciones de probabilidad que representan el estado cuántico de un muy particular tipo de ondas, las llamadas ondas materiales, que cumplen con el principio de incertidumbre; piedra angular de esta teoría.



Heisenberg, Werner Karl. (Wurzburgo, 1901-Munich, 1976.)

Físico alemán. En los años de 1925-26 desarrolló una de las formulaciones básicas de la Mecánica cuántica, que revolucionó la Física del siglo XX tanto como la teoría de la Relatividad de Einstein. En 1927, Heisenberg formuló su famoso principio de incertidumbre, que afirma que es imposible

conocer con precisión dos de las magnitudes básicas de la Mecánica: la posición y la cantidad de movimiento lineal de una partícula, en forma simultánea. El principio causó una gran conmoción entre los físicos, que veían desaparecer la suposición clásica de la precisión absoluta, introduciendo el concepto de indeterminismo en las raíces de la estructura del universo y de la materia. En 1932 obtuvo el premio Nobel de Física, por la Mecánica cuántica de matrices.



Schrödinger, Erwin. (Viena, 1887-Viena, 1961.)

Físico austriaco. Su logro principal fue la Mecánica ondulatoria, una de las dos formulaciones equivalentes de la Mecánica cuántica, junto con la Mecánica de matrices de Heisenberg. Schrödinger analizó el estado de una partícula y formuló la ecuación de onda que lleva su nombre, que se ha convertido en la base de la Física de partículas y de la electrónica del estado sólido. La Mecánica ondulatoria resultó ser equivalente a la Mecánica matricial, y las dos formulaciones llegaron a fundirse en una sola. En 1933, compartió con P.A.M. Dirac el premio Nobel de Física por sus aportaciones a la Mecánica cuántica.

Referencias

1. Beiser, A.; Concepts of Modern Physics. London: Mc. Graw Hill, 6th. Edition (2003).
2. Sánchez, A.; Notas de Física Moderna Tomo II. Facultad de Ingeniería, UNAM (2002).
3. Alfonseca, M. Grandes científicos de la humanidad, Espasa Calpe, Madrid, 1998

Rogelio Soto Ayala

rsoto54@hotmail.com

Salvador Enrique Villalobos Pérez

villasalen@yahoo.com.mx

Profesores de Carrera en la División de Ciencias Básicas de la Facultad de Ingeniería de la UNAM

El contenido de los artículos publicados en este boletín es responsabilidad exclusiva de los autores.

Dudas o comentarios: velasquez777@yahoo.com.mx

Editor: M. en C. Q. Alfredo Velásquez Márquez