

### DETERMINACION DE LEYES EN FORMA LINEAL

La expresión de una ley solamente puede establecerse de forma definitiva cuando el gráfico es una línea recta. Por ello, debemos adaptar la curva para que tome la forma de  $Y = mX + b$ . Al trazar la variable  $x$ , la línea tendrá una inclinación o pendiente  $m$ , siendo  $b$  la intersección de la función con el eje de  $Y$ . En la tabla siguiente se dan varios ejemplos de cómo puede adaptarse una curva.

<i>Curva</i>	<i>Ley en la forma</i> $Y = mX + b$	<i>Eje Y</i>	<i>Eje X</i>	<i>Pendiente</i>	<i>Intersección sobre el eje Y</i>
$y = ax^2 + b$	$y = ax^2 + b$	$y$	$x^2$	$a$	$b$
$y = \frac{a}{x} + b$	$y = a\left(\frac{1}{x}\right) + b$	$y$	$\frac{1}{x}$	$a$	$b$
$y = ax^2 + bx + c$	$\frac{y-c}{x} = ax + b$	$\frac{y-c}{x}$	$x$	$a$	$b$
$y = ax^n$	$\log y = n \log x + \log a$	$\log y$	$\log x$	$n$	$\log a$
$y = ae^{bx}$	$\ln y = bx + \ln a$	$\ln y$	$x$	$b$	$\ln a$
	$\log y = (b \log e)x + \log a$	$\log y$	$x$	$b \log e$	$\log a$

Dibujando un gráfico con los valores correctos de  $y$  en la función de  $x$ , se obtendrá una línea recta. En muchos casos, los puntos no coincidirán exactamente en la recta, pero esto es debido a que los resultados son experimentales y están sujetos a error.

En estos casos, hay que procurar, acercarnos en lo posible a la línea recta. Esto puede hacerse por medio de una observación. Sin embargo, se considerarán métodos más seguros utilizando la estadística.

**Ejemplo 1.** En la descomposición del óxido nitroso, se cree que la constante de velocidad  $k$  varía con la temperatura  $T$ , de la siguiente manera

$$\log_{10} k = C - \frac{A}{RT} \quad (1)$$

Donde  $C$  y  $A$  son constantes y  $R = 2$ .

De los valores experimentales de  $k$  y  $T$  que se dan a continuación, demostrar que esto es verdad.

Hallar también  $A$  y  $C$ .

$k$	0.224	0.447	2	2.52	6.31
$T$	985	1005	1058	1069	1105

**Solución:** Rescribimos la ecuación (1) como  $\log_{10} k = -\frac{A}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + C$ , para que tome la forma de

una ecuación lineal de la forma  $y = mx + b$ . Aquí  $\log_{10} k = y$ ,  $m = -A/R$  y  $b = C$ .

Si representamos  $\log_{10} k$  en función de  $1/T$ , se obtiene la línea recta de la figura 1 de pendiente  $(-A/R)$ . Donde  $C$  es la intersección de  $\log_{10} k$  sobre el eje.

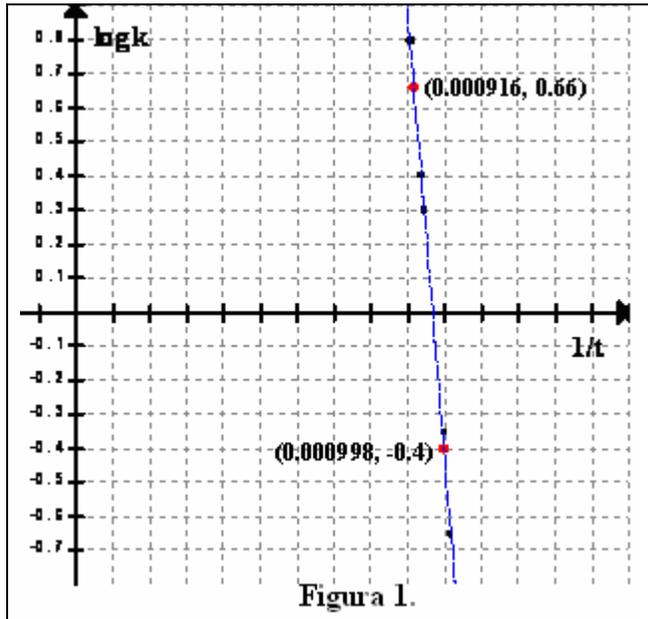
$k$	0.224	0.447	2	2.52	6.31
$\log_{10} k$	-0.650	-0.350	0.301	0.401	0.800
$T$	985	1005	1058	1069	1105
$1/T$	$10.15 \times 10^{-4}$	$9.95 \times 10^{-4}$	$9.45 \times 10^{-4}$	$9.36 \times 10^{-4}$	$9.05 \times 10^{-4}$

El gráfico anterior es una línea recta, por lo que la ley es correcta. Una vez definida la recta mas adecuada, podemos tomar dos puntos sobre ella para calcular la pendiente aunque no estén en la

tabla de datos. Los dos puntos (0.000916, 0.66), (0.000998, -0.4) los utilizaremos para determinar la pendiente.

$$Pendiente = \frac{0.66 + 0.4}{0.000916 - 0.000998} = -12,926.83 = -\frac{A}{2}$$

Por tanto  $A = 25850$



$C$  no puede hallarse directamente, porque cae fuera del gráfico. Para obtenerlo, basta con sustituir los valores de un punto del gráfico en la ecuación original. Sea el punto (0.000998, -0.4). Así

$$\begin{aligned} -0.4 &= C - 12.926.83 \times 0.000998 \\ C &= 12.90097634 - 0.4 \\ &= 12.5 \end{aligned}$$

**Ejemplo 4.15.** La solubilidad  $S$ , del nitrato potásico a  $t^{\circ}\text{C}$  se da en la siguiente tabla:

$t$	0	20	30	40	60	70	80	90
$S$	13	32	46.5	64	110	138	169	204

Trazar una línea y mostrar que permitiendo pequeños errores en la observación, hay una relación entre  $S$  y  $t$  de la forma

$$S = 13 + at + bt^2$$

Determinar los valores más apropiados de las constantes  $a$  y  $b$ , y estimar el valor de  $S$  cuando  $t = 50^{\circ}\text{C}$

**Solución:**

$$S = 13 + at + bt^2$$

$$S - 13 = at + bt^2 = t(a + bt)$$

$$\frac{(S-13)}{t} = a + bt$$

$$\text{o } \frac{(S-13)}{t} = bt + a$$

Dibujando la gráfica de  $(S-13)/t$  en función de  $t$ , tenemos una línea recta de pendiente  $b$  y de intersección  $a$ .

$t$	20	30	40	60	70	80	90
$S$	32	46.5	64	110	138	169	204
$(S-13)$	19	33.5	51	97	125	156	191
$(S-13)/t$	0.950	1.117	1.275	1.617	1.786	1.950	2.122

Se obtiene una línea recta, Fig.2, y por lo tanto se cumple la ley  $S = 13 + at + bt^2$

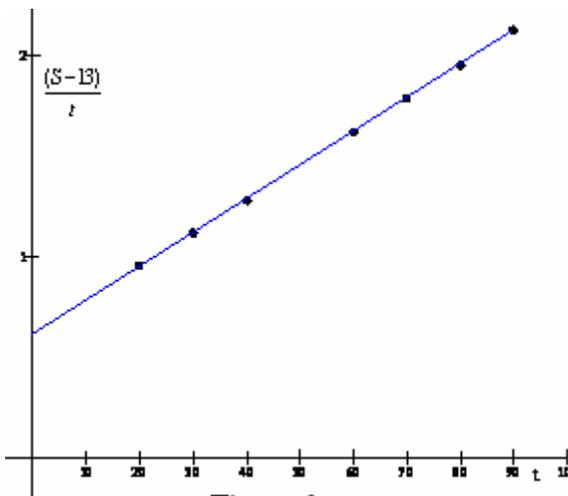


Figura 2.

$a =$  intersección con el eje de las  $y = 0.613$

Los dos puntos elegidos para el estudio son  $(10, 0.78)$  y  $(50, 1.45)$ .

$$\square \text{Pendiente } b = (1.45 - 0.78)/(50 - 10)$$

$$= 0.67/40 = 0.0168$$

La relación entre  $S$  y  $t$  es  $S = 13 + 0.613t + 0.0168t^2$

Cuando  $t = 50$

$$S = 13 + 0.615 \times 50 + 0.0168 \times 2500$$

$$= 13 + 30.75 + 42$$

$$= 85.75$$

Fig. 4-17

**Ejemplo 4.16.** El número de destellos por segundo, medidos por un contador Geiger, situado a diferentes distancias de una fuente radioactiva, se dan en la tabla siguiente:

Distancia en centímetros ( $x$ )	5	10	15	20	25	30
Destellos por segundo ( $C$ )	48	12	5.3	3	1.9	1.3

Trazar un gráfico apropiado para comprobar que  $C = kx^n$ , donde  $K$  es una constante, y mediante el gráfico determinar  $K$  y  $n$ .

RESPUESTA

$$C = Kx^n$$

$$\log C = n \log x + \log K$$

Si trazamos  $\log C$  en función de  $\log x$ , obtendremos una línea recta de pendiente  $n$  y la intersección con el eje  $\log K$ .

$C$	48	12	5.3	3	1.9	1.3
$\log C$	1.681	1.079	0.724	0.477	0.278	0.113
$x$	5	10	15	20	25	30
$\log x$	0.699	1.000	1.176	1.301	1.397	1.477
	0	0	1	0	0	1

Se obtiene una línea recta (Fig. 4-18) y por lo tanto se cumple la ley  $C = Kx^n$ . Los dos puntos elegidos en el gráfico son (0.8; 1.465) y (1.2; 0.665).

$$n = \text{pendiente de la línea} = (1.465 - 0.665)/(0.8 - 1.2)$$

Substituyendo (0.8, 1.465) y  $n = 2$  en la ecuación

$$\log C = n \log x + \log K$$

$$1.465 = -2 \times 0.8 + \log K$$

$$\log K = 1.465 + 1.6 = 3.065$$

$$K = 1\,200 \text{ (a la centena inmediata)}$$

$$\therefore C = 1\,200x^{-2}$$

Fig. 4.18

**Ejemplo 4.17.** El peróxido de hidrógeno en disolución se descompone en agua y oxígeno. La concentración ( $c$ ) en moléculas gramo por litro de peróxido después de  $t$  minutos, está dada por la tabla siguiente:

$t$	0	5	10	15	20
$c$	22.8	17.6	13.8	10.5	8.28

Probar que esta relación obedece a una ley de la forma  $C = Ae^{bt}$ , donde  $A$  y  $B$  son constantes. Hallar estas constantes.

(Kidderminster S.3, 1960)

RESPUESTA:

$$c = Ae^{bt}$$

$$\log c = bt \log e + \log A$$

Dibujando un gráfico de  $\log c$  en función de  $t$ , se obtendrá una línea recta de pendiente  $b \log e$ , y la intersección con el eje  $\log C$ .

$t$	0	5	10	15	20
$c$	22.8	17.6	13.8	10.5	8.28
$\log c$	1.358	1.246	1.140	1.021	0.918

Se obtiene una línea recta (Fig. 4.19) y por tanto la ley  $c = Ae^{bt}$  está de acuerdo con ella.

Fig. 4-19

Los dos puntos elegidos en el gráfico son (0, 1.358) y (20, 0.912).

Intersección sobre el eje  $y = \log A = 1.358$

□  $A = 22.8$

$$\text{Pendiente de la línea} = (1.358 - 0.912)/(0 - 20)$$

$$= 0.446 / -20$$

$$= -0.0223$$

□  $b \log e = -0.0223$

$$b = -0.0223 / 0.4343$$

$$= -0.0514$$

Por tanto la ley es  $c = 22.8e^{-0.051t}$

## EJERCICIOS

1.- La solubilidad S del Nitrato potásico en agua a t°C se da en la tabla:

t	20	30	40	60	70	80	90	0
S	32	46.5	64	110	138	169	204	13

s-13

Trazar una línea recta y mostrar que permitiendo pequeños errores en la observación, hay una relación entre S y t de la forma

$$S = 13 + at + bt^2$$

Solución: tomando (10. 0.78), (50. 1.45),  $S = 13 + 0.613t + 0.0168t^2$

2.- El peróxido de hidrógeno en disolución se descompone en agua y oxígeno. La concentración c en moléculo gramo por litro de peróxido después de t minutos, está dado por la tabla siguiente:

t	0	5	10	15	20
c	22.8	17.6	13.8	10.5	8.28

log c

Probar que esta relación obedece a una ley de la forma:

$$C = Ae^{bt} \text{ donde } A \text{ y } B \text{ son constantes.}$$

3.- En la siguiente tabla mostramos la solubilidad del clorato potásico, donde t es la temperatura y S el número de g por 100 g de agua.

t(°C)	10	20	30	40	50	60	80	100
S	4.5	7	10	14	19	25	39	57

= Se que la relación entre S y t es de la forma:

$$S = 3 + at + bt^2$$

Encontrar la relación entre S y t. Solución:  $S = 3 + 0.11t + 0.004t^2$

4.- Se obtuvieron los siguientes resultados, para la absorción de la acetona sobre carbón vegetal a partir de una disolución acuosa a 18°C.

y mili mol g <sup>-1</sup>	0.6	0.7	1.0	1.5	2.1	3.5	5.1
		5	5		5		
C (mili mol L <sup>-1</sup> )	15	23	42	84	165	390	800

1)

Demostrar que  $y$  y  $C$  están relacionadas por una ecuación de la forma  $y = KC^{1/n}$ .

Solución:  $K \approx 0.139$   $n \approx 1.85$