



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción: Ley de Arrhenius

| | |
|--------------------------|--|
| Apellidos, nombre | Morais Ezquerro, Sergi B. (smorais@upv.es) Atienza Boronat, Julia (matien@qim.upv.es) |
| Departamento | Departamento de Química |
| Centro | ETSIAMN (Universitat Politècnica de València) |
| | |



1 Resumen de las ideas clave

Este objeto de aprendizaje te permitirá conocer la influencia de la temperatura en la velocidad de reacción. Este efecto viene dado matemáticamente por la **ecuación de Arrhenius** y se interpreta, mediante la teoría de las colisiones y la del complejo activado. También, se introduce el concepto de **Energía de activación**, que es la mínima cantidad de energía necesaria para que se produzca reacción química. Ligado a este, está el concepto de **número de choques eficaces**, que son aquellos que tienen lugar con suficiente energía para que se produzca reacción entre reactivos para generar productos.

2 Introducción

La velocidad con la que se produce una transformación química es un aspecto muy importante desde el punto de vista de su utilidad industrial. Por ello, es interesante conocer los factores que pueden modificarla. Ahora cabe preguntarse, **¿Qué influencia tiene la temperatura sobre la velocidad de reacción?** A nivel experimental, es fácilmente deducible que la velocidad de reacción depende directamente de la temperatura. Así, por ejemplo, los alimentos perecederos se descomponen más rápidamente a 25 °C que a 4 °C. Por este motivo, cuando compramos este tipo de alimentos, de inmediato los conservamos en el frigorífico para que el proceso de descomposición sea más lento. Por lo tanto, podemos deducir que la velocidad de una reacción es menor si la temperatura es menor, o en otras palabras, la velocidad de una reacción aumenta con la temperatura. Por otro lado, hay reacciones que siendo espontáneas se producen muy lentamente por lo que no tienen aplicación industrial. Por ello, cabe plantearse también las siguientes cuestiones: **¿Qué requisitos deben cumplirse para que al chocar las moléculas de reactivo se produzca reacción?** ¿Qué papel juega **la energía de activación** para que se produzca o no una reacción? La respuesta a todo ello nos la dará la **interpretación de la teoría de Arrhenius** mediante **la teoría de las colisiones y la del complejo activado**.

3 Objetivos

Dado que la cinética es la parte de la química que mejor estudia la evolución de una reacción, conocer los factores que pueden modificar la velocidad es un objetivo primordial.

El objetivo principal de este artículo es conocer cómo la temperatura afecta a la velocidad de reacción. Este objetivo general se desglosa en los siguientes objetivos particulares:

- Entender que la energía de activación es una barrera para que se produzca una reacción y que dicho impedimento se puede superar a medida que la temperatura aumenta
- Analizar por qué el número choques eficaces aumenta con la temperatura
- Calcular la constante de velocidad a otras temperaturas.



4 Desarrollo

4.1 ¿Qué requisitos deben cumplirse para que al chocar dos moléculas se produzca reacción?

Un requerimiento para que se produzca una reacción química es que las moléculas de reactivo choquen con la orientación adecuada (**efecto estérico o de orientación**) y que además este se produzca con una **energía mínima**, que permita romper enlaces para formar otros. La energía mínima necesaria para que el **choque sea eficaz** (produzca reacción) se le conoce como **Energía de activación (E_a)**.

4.1.1 Efecto estérico o de orientación

En la Figura 1 se ilustra el efecto estérico o de orientación. Como se observa, para que se produzca la reacción un átomo de hidrógeno debe chocar con uno de iodo de las moléculas de H_2 y I_2 , respectivamente. En concreto, para que la reacción se produzca el choque debe ocurrir en una determinada orientación. En caso de que la colisión no tenga lugar en la orientación deseada, el choque no es efectivo y por lo tanto la reacción no se producirá.

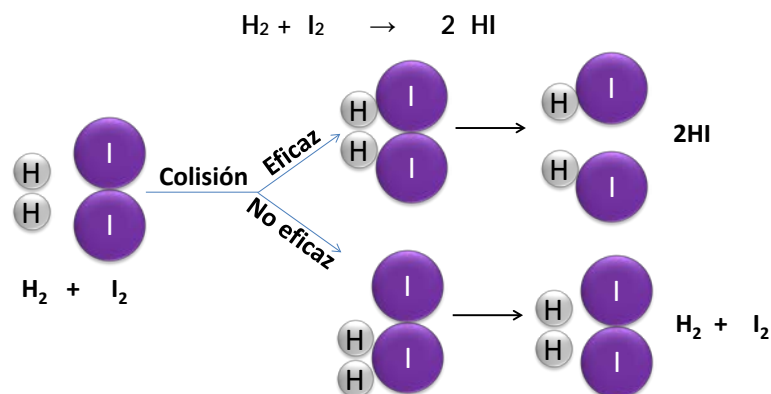


Figura1: Efecto estérico o de orientación de la reacción de formación del yoduro de hidrógeno.

4.1.2 Energía de activación

La probabilidad de que dos moléculas que se mueven lentamente choquen con la energía suficiente para permitir la rotura de los enlaces es relativamente muy baja. Por el contrario, si éstas se mueven rápidamente, es probable que se produzca rotura de enlaces. Así pues, a la energía necesaria para que un choque sea eficaz, es decir produzca reacción, se le llama **Energía de activación (E_a)**. Con estos requisitos veamos como varía la velocidad de reacción con la temperatura.

4.2 ¿Cómo afecta la temperatura a la velocidad de reacción? Ecuación de Arrhenius

Para la reacción: $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI} (\text{g})$, cuya Ley de velocidad es $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$, se observa experimentalmente que al aumentar la temperatura, aumenta la velocidad. Dado que las concentraciones no varían con la temperatura, es evidente que la constante de velocidad, **k, aumenta**. La variación de k con la temperatura viene dada por la **ecuación de Arrhenius (Ec. 1)**. Esta proporciona una relación cuantitativa entre la velocidad a la que se produce la reacción (directamente relacionada con k) y la energía de activación.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Ec. 1})$$

¿Qué representa cada término de la ecuación de Arrhenius?

k es la constante de velocidad

A es el factor frecuencia y representa el número de colisiones

E_a es la energía de activación

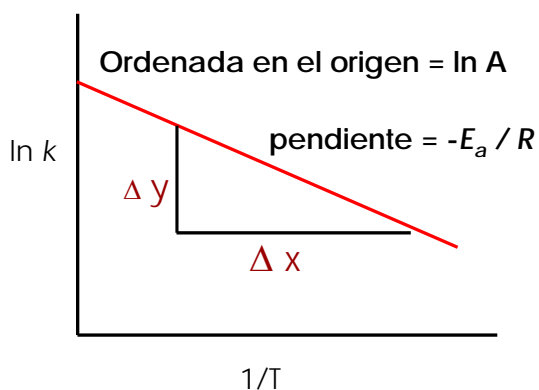
R es la constante de los gases ideales.

El término $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ es el **factor de Boltzman**, que representa la fracción de moléculas que logran obtener la energía necesaria para que se produzca la reacción, es decir determina **el número de choques eficaces**. **A temperatura (T) constante, a mayor E_a menor es el número de choques eficaces**.

Tomando logaritmos neperianos en ambos miembros de la ecuación de Arrhenius, se obtiene la ecuación de una recta. **(Ec. 2)**. De la ecuación 2 se deduce que la constante de velocidad k, aumenta al hacerlo la temperatura y al disminuir la energía de activación.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Ec. 2})$$

Representando gráficamente $\ln k$ frente a la inversa de la temperatura ($1/T$), se obtiene una línea recta con pendiente $-E_a/R$ y ordenada en el origen $\ln A$ (Figura 2).



Conocida la energía de activación, es posible determinar el valor de la constante de velocidad k_2 a la temperatura T_2 a partir de otro valor de k_1 a la temperatura T_1 , restando las ecuaciones de Arrhenius en forma logarítmica **(Ec. 3)**.

Figura 2 Representación de la ecuación de Arrhenius



$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad (\text{Ec. 3})$$

Ejemplo 1. A 328 K la constante de velocidad de una reacción de orden uno es 0,090 min⁻¹. Hallar la constante de velocidad a 600 °C, si la energía de activación es de 3214 Jmol⁻¹

Aplicaremos la ecuación 3, y para ello tendremos en cuenta:

- Qué las temperaturas deben estar expresadas en grados Kelvin: $T = 600 + 273 = 873 \text{ K}$
- Como la E_a está expresada en Julios, el valor de la constante de los gases (R) es 8,314 Jmol⁻¹K⁻¹
- Sustituyendo en la ecuación (3):

$$\ln \frac{k_2}{0,090} = -\frac{3214}{8,314} \left[\frac{1}{873} - \frac{1}{328} \right], \text{ resolviendo la ecuación se obtiene que } k_2 = 0,188 \text{ min}^{-1}$$

Ejemplo 2. El endosulfan es un insecticida y acaricida utilizado para el control de plagas. Es importante conocer su cinética de degradación ya que es altamente toxico para la salud humana. Sabiendo que la reacción de degradación obedece a una reacción de orden uno, calcula la energía de activación de dicho proceso de degradación, a partir de los datos de la tabla

| Tempertura (°C) | Tiempo vida media (día) |
|-----------------|-------------------------|
| 14 | 50 |
| 26 | 5 |

Planteamiento:

- Calcular las constantes de velocidad (k_1 y k_2) mediante la fórmula de tiempo de vida media. La reacción es de orden uno así que $t_{\frac{1}{2}} = \frac{0,693}{k}$
- Calcular la energía de activación, utilizando la ecuación de Arrhenius

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

Solución: $E_a = 32707 \text{ cal}$.

Si no obtienes la solución correcta se debe a que: 1) no has cambiado las unidades de temperatura de grados Celsius a Kelvin, y/o 2) no has usado el valor de R adecuado ($R = 1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

4.2.1 Interpretación de la Ley de Arrhenius

Para interpretar la variación de la velocidad de reacción con la temperatura se desarrollaron dos teorías: **la teoría de las colisiones y la del complejo activado.**

a) Teoría de las colisiones

Veamos esta teoría con un ejemplo. Dada la reacción, $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$, cuya Ley de velocidad es $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$, se deduce que la frecuencia con que chocan estas moléculas es proporcional a las concentraciones de H_2 y I_2 . El número de colisiones suele ser muy elevado. Sin embargo, si cada colisión de una molécula de H_2 con una de I_2 , diera reacción, la reacción sería instantánea. En cambio, experimentalmente se determina que la velocidad de reacción es lenta. En la tabla 1, se observan los valores de la velocidad de reacción calculados teórica y experimentalmente.

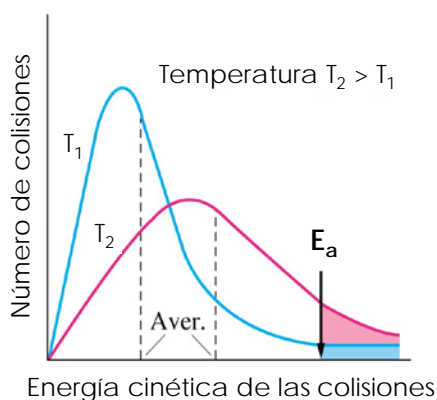
Tabla 1: influencia de la temperatura en la velocidad

| T (k) | Velocidad (M.s ⁻¹) | |
|-------|--------------------------------|-----------------------|
| | Teórica | Experimental |
| 633 | $1,19 \cdot 10^8$ | $1,31 \cdot 10^{-7}$ |
| 667 | $1,23 \cdot 10^8$ | $6,68 \cdot 10^{-7}$ |
| 710 | $1,26 \cdot 10^8$ | $46,90 \cdot 10^{-7}$ |

A la vista de los resultados se puede concluir que: a) para una temperatura T, la $v_{\text{teórica}} > v_{\text{exp}}$, es decir, **no todos los choques son eficaces ni producen reacción**; b) **Al aumentar la temperatura**, la v_{exp} aumenta, pero teniendo en cuenta que el número de choques es constante, se puede concluir que **el número de choques eficaces aumenta**.

¿Por qué ocurre esto? Muy pocas colisiones son productivas porque muy pocas ocurren con la energía suficiente como para provocar la reorganización de los enlaces. Por este motivo la temperatura afecta a la velocidad de la reacción. Una mayor temperatura implica una mayor energía cinética de las moléculas, por lo que aumentará la probabilidad de que las colisiones sean productivas, es decir que se den con la energía necesaria.

La distribución de energía cinética de las moléculas a una determinada temperatura viene dada por las curvas de Maxwell-Boltzmann (Figura 3).



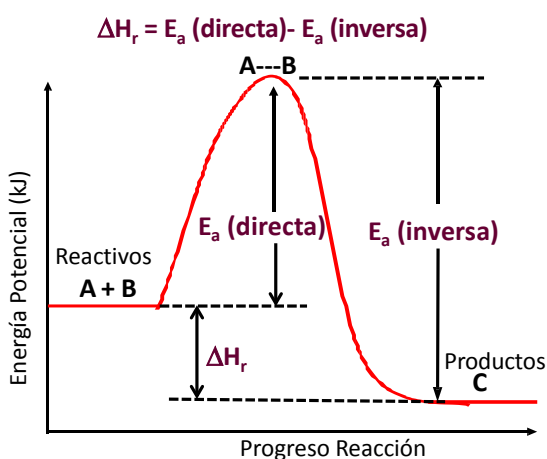
Si se representa el número de colisiones en función de la Energía cinética a dos temperaturas diferentes, observamos que: a) El área total bajo la curva es proporcional al número de moléculas; b) el área total es la misma para T_1 y T_2 ; y c) las áreas coloreadas representan el número de moléculas con energía mayor que E_a .

A una temperatura T_1 , una pequeña fracción de moléculas poseen suficiente energía cinética para reaccionar, es decir $E_{cin} > E_a$. A una temperatura mayor T_2 , una fracción mayor de moléculas posee la energía cinética necesaria. Por lo tanto, habrá más colisiones efectivas y la reacción se produce a mayor velocidad. De hecho, para muchas reacciones se ha encontrado que la velocidad se dobla cuando la temperatura aumenta 10°C .

b) Teoría del complejo activado

Consideremos la ecuación $A + B \rightarrow C$, en la que una molécula de A colisiona con otra de B para originar C. Se admite que la colisión consiste en la aproximación de las moléculas A y B para formar una asociación de carácter complejo y transitorio (A-B), llamado complejo activado que puede descomponerse dando otra vez A y B o bien, C. La energía cinética puesta en juego en la colisión tiene que superar un cierto umbral mínimo para que la colisión sea efectiva (Figura 4).

La diferencia de energía entre el estado inicial (A + B) y la del complejo activado (A---B) es la Energía de activación de la reacción directa.



Podemos pensar en la energía de activación como una barrera que evita que las moléculas reaccionen. Así, si A y B poseen suficiente energía cinética, forman el complejo activado (A---B) y pasa la barrera de energía potencial, produciendo C. Se puede decir que a medida que aumenta la temperatura, el número de moléculas que alcanzan la energía potencial máxima por unidad de tiempo es mayor, lo cual hace que la velocidad de reacción sea a su vez mayor.

Figura 4. Perfil de energía potencial de una reacción exotérmica.

Otro aspecto importante que subyace de la figura 4 es que el estado final C posee menos energía potencial que el inicial (A + B). Esta disminución de energía se traduce por ejemplo, en la liberación de calor, siendo la transformación de A + B una reacción exotérmica. En la figura se observa también que la energía de activación del proceso inverso (E_a inversa), es mayor que la del proceso directo. Además, teniendo en cuenta que siempre se cumple que $\Delta H_r = E_a$ (directa) - E_a (inversa), se puede afirmar que la reacción $C \rightarrow A + B$ será una reacción endotérmica dado que la energía de los reactivos (C) es menor que la de los productos (A + B).



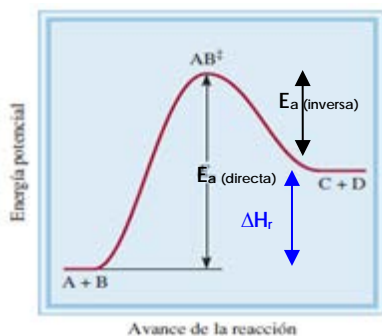
Ejemplo de aplicación

La energía de activación para la reacción $A + B \rightarrow C + D$ es de 70 kJ mol^{-1} y para la reacción inversa es de 40 kJ mol^{-1} .

- Indicar si se trata de una reacción exotérmica o endotérmica, justificando la respuesta
- Calcular el valor de ΔH_r
- Dibujar el diagrama de energía correspondiente
- Calcular la fracción de choques eficaces de la reacción propuesta a 30°C
- ¿Qué le ocurre a la energía de activación si la temperatura a la cual tienen lugar la reacción se duplica?

Solución

- Como $E_a(\text{directa}) > E_a(\text{inversa})$, la reacción es endotérmica
- Como $\Delta H_r = E_a(\text{directa}) - E_a(\text{inversa})$, sustituyendo los valores de energía de activación se obtiene que $\Delta H_r = 30 \text{ kJ mol}^{-1}$
-



$$d) n^\circ \text{ choques eficaces} = e^{\frac{-70.10^3}{8.314.303}} = 8,5.10^{-3}$$

- Es la misma, dado que la energía de activación no cambia con la temperatura

Actividad

Para la reacción $A \rightarrow B$, la energía de activación es de 32 kJ mol^{-1} , mientras que la energía de activación del proceso inverso es de 58 kJ mol^{-1} . **Dato:** $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

- Dibujar el diagrama de energía correspondiente a la reacción
- Indicar si la reacción $A \rightarrow B$ es endotérmica o exotérmica
- Calcular la fracción de moléculas que poseen energía suficiente para que el choque sea eficaz a 600 K

Solución: a) y b) Repasar teoría; c) $1,64 \cdot 10^{-3}$



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

5 Cierre

A lo largo de este artículo docente, se han introducido expresiones y términos como:

La ecuación de Arrhenius que pone de manifiesto la influencia de la temperatura en el valor de la constante de velocidad y por tanto en la velocidad de reacción.

Energía de activación (E_a), que es la energía mínima necesaria para que se produzca una reacción.

El número de choques eficaces ó factor de Boltzman ($e^{-\frac{E_a}{RT}}$) que nos indica el número de choques eficaces.

Por último, los gráficos de la variación de la energía potencial a medida que avanza la reacción, nos permiten conocer la relación entre las energías de activación del proceso directo e inverso y la entalpía de reacción. Estas relaciones son distintas según el proceso sea exotérmico o endotérmico.

6 Bibliografía

6.1 Libros:

[1] Chang, R.: "Química" 10ª edición, Ed. McGraw-Hill, México, 2010, pág. 582 - 587

[2] Herrero, M.A; Atienza J, Noguera P, Tortajada, L y Morais S.: "Problemas y Cuestiones de Química" Universitat Politècnica de València, Valencia, 2015