



UNIVERSIDAD  
POLITECNICA  
DE VALENCIA

# Problemas básicos de Cinética Química: ley de Arrhenius

<b>Apellidos, nombre</b>	Atarés Huerta, Lorena (loathue@tal.upv.es)
<b>Departamento</b>	Departamento de Tecnología de Alimentos
<b>Centro</b>	ETSIA (Universidad Politécnica de Valencia)



## 1 Resumen de las ideas clave

En este artículo vamos a presentar el procedimiento de resolución de dos problemas modelo de Cinética Química utilizando la ley de Arrhenius. Estos problemas son sencillos de resolver pero presentan cierta dificultad en cuanto a los conceptos teóricos implicados. En el presente artículo revisamos las bases teóricas y las herramientas matemáticas necesarias para hallar los parámetros que se nos piden. Finalmente veremos dos ejemplos de aplicación.

## 2 Introducción

La palabra *cinética* por sí misma significa velocidad. En principio se puede estudiar la cinética de cualquier proceso (deshidratación, crecimiento microbiano, cristalización...). En el caso concreto de que el objeto de estudio sean las reacciones químicas, la disciplina implicada se denomina Cinética Química (CQ).

El estudio de la velocidad de las reacciones químicas tiene aplicaciones numerosas. En la síntesis industrial de sustancias, las velocidades de reacción son tan importantes como las constantes de equilibrio. El equilibrio termodinámico nos indica la máxima cantidad de producto que puede obtenerse a partir de los reactivos a una temperatura y presión dadas, pero si la velocidad de reacción es muy baja la obtención industrial de dicho producto no será rentable.

Para comprender y predecir el comportamiento de una reacción química deben considerarse conjuntamente la Termodinámica y la Cinética Química.

## 3 Objetivos

Con la redacción del presente artículo docente, se pretende que el alumnado adquiera la capacidad de:

- Comprender las bases teóricas de la CQ en cuanto al efecto de la temperatura sobre la velocidad de las reacciones químicas
- Resolver dos problemas modelo de CQ utilizando diferentes formas de la ecuación de Arrhenius

## 4 Desarrollo

La Cinética Química estudia la velocidad de las reacciones químicas. Ésta depende de diferentes factores entre los cuales se encuentra la temperatura (T). Muy frecuentemente, la velocidad de las reacciones químicas se puede expresar a través de una ecuación cinética similar a (1):

$$v = k [A]^n$$

*Ecuación 1. Ecuación cinética*



Donde  $k$  es la constante cinética,  $A$  es el reactivo y  $n$  es el orden de reacción. Ni la concentración de reactivo ni el orden de reacción dependen de la temperatura, por lo tanto concluimos que si la velocidad de reacción depende de la temperatura es porque la constante cinética  $k$  depende de la temperatura.

Para muchas reacciones, esta dependencia de  $k$  respecto de la temperatura se puede expresar según una ecuación empírica, la **ecuación de Arrhenius**.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

*Ecuación 2. Ecuación de Arrhenius*

Según esta ecuación,  $k$  aumenta de modo exponencial cuando aumenta la temperatura. En ella aparecen dos parámetros:

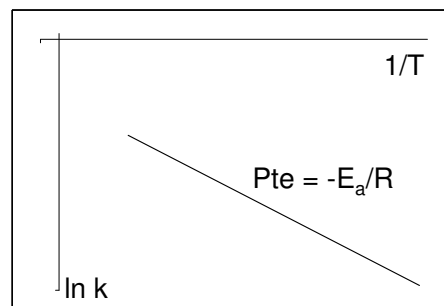
- La energía de activación ( $E_a$ ) está relacionada con la barrera de energía que deben superar los reactivos para transformarse en productos, por lo que un valor elevado de la misma provoca un valor reducido de  $k$  y por lo tanto de  $v$ . Sus dimensiones son de energía por cada mol.
- El factor preexponencial o factor de frecuencia ( $A$ ) tiene las mismas unidades que  $k$ .

El modo más cómodo de trabajar con la ecuación de Arrhenius es transformarla en su forma linealizada. Si se aplican logaritmos neperianos a ambos lados de la igualdad, se obtiene:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

*Ecuación 3. Ecuación de Arrhenius linealizada*

Ésta es la ecuación de una línea recta, donde  $Y$  es  $\ln k$ ,  $X$  es  $1/T$ , la ordenada en el origen es  $\ln A$  y la pendiente es  $-E_a/R$ . En la **figura 1** se muestra una representación de dicha línea recta.



*Figura 1: Dependencia lineal de  $\ln k$  respecto a  $1/T$*

Por lo tanto, a partir de una tabla de valores de  $k$  frente a  $T$  será sencillo obtener el valor de  $E_a$ . Simplemente habrá que añadir dos columnas a la tabla de  $\ln k$  y  $1/T$ ,



representar la primera frente a la segunda y hallar el valor de la pendiente, del cual despejaremos  $E_a$ . El **ejemplo 1** que veremos a continuación se refiere a este tipo de problemas.

Otro modo alternativo de trabajar con la ecuación de Arrhenius es considerar solamente dos puntos de dicha recta. Así, a una temperatura  $T_1$  la constante cinética tomaría un valor  $k_1$ , y del mismo modo para el par de valores  $T_2$ - $k_2$ . Escribiendo la ecuación de Arrhenius linealizada para ambos puntos, y restando ambas ecuaciones se obtendría:

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

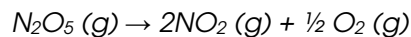
*Ecuación 4. Ecuación de Arrhenius linealizada para dos pares de valores T-k*

Esta ecuación es muy útil para la resolución de problemas porque relaciona  $T_1$ ,  $k_1$ ,  $T_2$ ,  $k_2$  y  $E_a$ . Utilizándola se puede hallar  $E_a$  a partir de dos pares de valores T-k. También se aplica en problemas en los que se nos da un par de valores T-k y la energía de activación, y se nos pide que hallemos k a otra temperatura. Éste es el caso del **ejemplo 2**.

Partiendo de estas bases teóricas, abordamos la resolución de ambos problemas

### Ejemplo 1

Los datos siguientes dan la dependencia de k con T para la reacción:



Calcula la energía de activación de la reacción.

T (K)	338	328	318	308	298	273
k (s <sup>-1</sup> )	4.87 · 10 <sup>-3</sup>	1.50 · 10 <sup>-3</sup>	4.98 · 10 <sup>-4</sup>	1.35 · 10 <sup>-4</sup>	3.46 · 10 <sup>-5</sup>	7.87 · 10 <sup>-7</sup>

Como ya se ha comentado, el proceso de resolución implicaría el uso de la ecuación de Arrhenius linealizada. Para ello se comenzaría por añadir dos columnas a la tabla (1/T y ln k), se realizaría el ajuste y finalmente se despejaría el valor de  $E_a$  a partir de la pendiente.

T (K)	k (s <sup>-1</sup> )	1/T	ln k
338	4.87·10 <sup>-3</sup>	2.959·10 <sup>-3</sup>	-5.325
328	1.50·10 <sup>-3</sup>	3.049·10 <sup>-3</sup>	-6.502
318	4.98·10 <sup>-4</sup>	3.145·10 <sup>-3</sup>	-7.605
308	1.35·10 <sup>-4</sup>	3.247·10 <sup>-3</sup>	-8.910
298	3.46·10 <sup>-5</sup>	3.356·10 <sup>-3</sup>	-10.272
273	7.87·10 <sup>-7</sup>	3.663·10 <sup>-3</sup>	-14.055

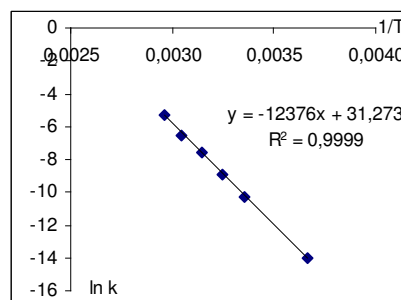


Figura 2: Tabla de datos y representación de ln k frente a 1/T



Puesto que  $k$  varía con  $T$  según la ecuación de Arrhenius,  $\ln k$  varía frente a  $1/T$  según una línea recta. La pendiente de ésta es  $-E_a/R$  (ver ecuación 3). Tras despejar damos el resultado final:  $E_a = 102.89 \text{ KJ/mol}$

### Ejemplo 2

Para la descomposición del  $N_2O_5$ , la energía de activación es  $24.7 \text{ kcal/mol}$ . A  $27^\circ\text{C}$  la constante de velocidad de la reacción es  $4.0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Calcular la constante de velocidad a  $37^\circ\text{C}$ .

El modo más sencillo de resolver este problema es utilizando la ecuación 4. Para llegar a un buen resultado será necesario tener ciertas precauciones. Por una cuestión de coherencia de unidades, la temperatura tendrá que estar en Kelvin. Además, si usamos  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  deberemos pasar  $E_a$  a Julios (o bien utilizar  $R$  en calorías). Por último, se debe prestar atención a no "cruzar" los pares de valores  $T-k$  al sustituir éstos en la ecuación. Teniendo estas cuestiones en cuenta, llegaremos al resultado correcto.

$$\ln \frac{k_{27}}{k_{37}} = -\frac{E_a}{R} \left[ \frac{1}{300} - \frac{1}{310} \right] \Rightarrow \ln \frac{4.0 \cdot 10^{-5}}{k_{37}} = \frac{-103246 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}} \left[ \frac{1}{300} - \frac{1}{310} \right]$$

$$k_{37} = 1.52 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

## 5 Cierre

En el ejemplo 1, tras añadir a la tabla las columnas necesarias, realizar el ajuste lineal y despejar del valor de la pendiente, concluimos que la Energía de activación es  $102.89 \text{ KJ/mol}$

En el ejemplo 2, tras sustituir los datos correctamente en la ecuación, solucionamos el problema afirmando que la constante de velocidad es  $1.52 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

## 6 Bibliografía

- FISCOQUÍMICA. Levine, I. N. McGraw-Hill. 1991
- QUÍMICA, CURSO UNIVERSITARIO. B.H. Mahan. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana. 1990
- FUNDAMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA. S.R. Logan. Ed. Addison Wesley. 2000
- CINÉTICA Y DINÁMICA MOLECULAR QUÍMICA. Ángel Gómez Ureña. Ed. Eudema Universidad. 2001