

Aproximación Arrhenius – van't Hoff

Demostración de que por cada incremento de temperatura en 10°, se duplica la velocidad de reacción.

La velocidad de una reacción es proporcional a la concentración de los reactivos:

$$V = K \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

La constante de velocidad de reacción, K, según Arrhenius, varía con la temperatura según:

$$K = A \cdot e^{-E/R.T}$$

Siendo :

A factor de frecuencia de las colisiones

E energía de activación en J/mol

R constante de los gases 8'3143 J.K⁻¹.mol⁻¹

T temperatura absoluta en Kelvin

Sea T₀ la temperatura a la que se realiza la reacción y provocamos un incremento ΔT pequeño. Desarrollando en serie la función 1/T en torno a T₀, obtendremos:

$$f(x) = \sum_1^{\infty} \frac{f^n(a)}{n!} \cdot (x-a)^n$$

$$f(T) = \frac{1}{T} \rightarrow f' = -\frac{1}{T^2} \rightarrow f'' = \frac{2}{T^3} \dots$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_0^2} \cdot (T - T_0) + \frac{1}{2} \cdot \frac{2}{T_0^3} \cdot (T - T_0)^2 + \dots \rightarrow \frac{1}{T} \cong \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_0^2} \cdot (T - T_0)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_0^2} \cdot \Delta T$$

Sustituyendo en la ecuación de Arrhenius:

$$K_0 = A \cdot e^{-\frac{E}{R.T_0}}$$

$$K = A \cdot e^{-\frac{E}{R.T}} = A \cdot e^{-\frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{\Delta T}{T_0^2}\right)} = A \cdot e^{-\frac{E}{R.T_0}} \cdot e^{\frac{E \cdot \Delta T}{R \cdot T_0^2}} = K_0 \cdot e^{\frac{E \cdot \Delta T}{R \cdot T_0^2}}$$

$$K = K_0 \cdot e^{\frac{E \cdot \Delta T}{R \cdot T_0^2}}$$

Para una temperatura de trabajo estandar de 25°C, 298K, las energías de activación de muchas reacciones son del orden de 50 KJ/mol, por lo que un incremento de 10°, ΔT = 10°, en la temperatura supondrá :

$$\frac{E \cdot \Delta T}{R \cdot T_0^2} = \frac{50000 \cdot 10}{8'3143 \cdot 298^2} = 0'677 \rightarrow e^{0'677} \cong 2$$

$$K = K_0 \cdot 2$$

La constante K, y por tanto la velocidad de la reacción, se duplica cada incremento de 10°, para reacciones con una energía de activación del orden de 50 KJ/mol