

9.7 Efecto de las temperaturas sobre las velocidades de reacción.

Las constantes cinéticas aumentan al incrementarse la temperatura. Dicho aumento, según Arrhenius se describe a continuación:

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

en donde, k , es la rapidez específica que depende de la temperatura.

k_0 es el factor de frecuencia

E es la energía de activación

La velocidad de reacción puede expresarse mediante ecuaciones diferenciales simples. Las aplicaciones en ingeniería de estas ecuaciones, permiten la interpolación y extrapolación de datos cinéticos medidas bajo una variedad de condiciones de temperatura, configuración geométrica y presiones o concentraciones. Las reacciones que ocurren en soluciones deben seguir una secuencia de etapas de las cuales uno o mas pueden ser controlantes. Estas son: 1. difusión de los reactivos para ponerse en contacto, 2. reacción de los reactivos entre si, 3. difusión de los productos para separarse una vez que se han formado. (Morral, 1992). Los coeficientes de temperatura pueden separa fácilmente las etapa 1 y 3, de la 2, ya que la energía de activación para la difusión en solución es del orden de 5 kcal o menor.

Las reacciones en soluciones en las cuales la etapa 2 es operativa pueden identificarse a partir de datos de temperatura, puesto que las energías de activación involucradas generalmente se encuentran entre 10 y 25 kcal. En muchos casos la difusión puede ser eliminada como etapa lenta mediante un aumento en la agitación de la solución o una disminución de temperatura. La pequeña variación de la rapidez con la temperatura en proceso de difusión puede conducir a un control difusivo a temperaturas

elevadas. El cambio de pendiente en una grafica de Arrhenius ($\log k$ vs. $1/T$) hacia un valor menor al aumentar la temperatura es consistente con un cambio en la etapa lenta de la etapa 2 a la 1 o a la 3.

Debe hacerse nota también que varias reacciones del tipo etapa 2 prevalecerán en un sistema determinado debido a un equilibrio interdependiente o reacciones en estado estacionario con reactivos, con intermediarios o con productos de reacción. En sistemas acuosos, pueden ser importantes los efectos del pH sobre la hidrólisis de sales de ácidos o bases débiles. Una evaluación completa del sistema cinético requiere del conocimiento de estas reacciones laterales.