

CARACTER GENERAL DE LA LEY DE ARRHENIUS

MERINO DE LA FUENTE, M.J.

Catedrático de Física y Química, Valladolid

DE DIEGO BEADE, A.M.

Pfra. Agregada de Física y Química, Valladolid

SUMMARY

In this paper we emphasize the general character of the Arrhenius Law showing its resemblance with the evaporation of liquids and the thermoionic effect laws and, generally, to the whole phenomena such as to perform the statistic thermodynamics laws.

INTRODUCCION

Es un hecho que durante años ha existido un verdadero divorcio entre las enseñanzas de la Física y de la Química, no sólo en cuanto a contenidos sino incluso en la forma de abordar los mismos problemas.

Las modernas tendencias en cuanto a la didáctica de las ciencias físico-químicas potencian al máximo los aspectos interdisciplinares y tratan de aunar por todos los medios los planteamientos en la enseñanza de una y otra ciencias en un intento de vertebrar ambas materias en un cuerpo de doctrina general y único.

Pese a todo, aún sigue existiendo la dicotomía entre fenómenos físicos y fenómenos químicos, siendo frecuente que se le presenten al alumno leyes y teorías, tanto físicas como químicas que pueden parecerle distintas y desconexas cuando en realidad pueden ser tan sólo distintas acepciones de un mismo hecho real.

Tal cosa sucede con las leyes de Arrhenius, de la evaporación de los líquidos y de la termoemisión electrónica.

Pretendemos destacar aquí que las tres tienen un origen común y que los fenómenos a que se refieren, presentan entre sí grandes homologías.

Ley de Arrhenius

Todos los libros de Química, ya sean textos o tratados, dan una visión de la ley de Arrhenius totalmente particularizada a los aspectos cinéticos de las reacciones. Esta ley fue deducida por su autor en un intento de interpretar resultados experimentales concretos, tales como la variación de la velocidad de una reacción con la temperatura. Para ello partió de unos planteamientos puramente estadísticos y aplicó la Ley de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann a una co-

lectividad de moléculas gaseosas ideales reaccionantes.

Arrhenius razonó que las reacciones deben producirse como resultado de los choques moleculares, y que sólo las moléculas que poseen una energía cinética igual o superior a un determinado valor, podrán ser capaces de provocar la transformación química.

Admitiendo que las moléculas reaccionantes forman un conjunto estadísticamente canónico, la fracción de moléculas que poseen una determinada energía cinética E_i será:

$$\frac{n_{E_i}}{n_t} = e^{-E_i/kT} \quad (1)$$

siendo n_{E_i} el número de moléculas que tienen la energía igual a E_i , n_t el número de moléculas, T la temperatura absoluta y k la constante de Boltzmann.

La velocidad de una reacción debe ser proporcional al número de moléculas cuya energía cinética sea igual o superior a un determinado valor, o lo que es lo mismo, a su concentración molar:

$$\text{velocidad} = A \cdot n_{E_a} \quad (2)$$

donde A es una constante de proporcionalidad.

Teniendo en cuenta la ecuación (1):

$$\text{velocidad} = A \cdot e^{-E_a/RT} \cdot n_t \quad (3)$$

en la que el término E_a recibe el nombre de «energía de activación» por mol de reactivo.

Como quiera que n_t es la concentración total de moléculas de reactivo, se tiene:

$$\text{velocidad} = A \cdot e^{-E_a/RT} \cdot (\text{conc. reactivo}) \quad (4)$$

pero como en general,

$$\text{velocidad} = K \cdot (\text{conc. reactivo}) \quad (5)$$

siendo K la constante cinética, se concluye que:

$$K = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (6)$$

que es la expresión de la conocida Ley de Arrhenius.

Naturalmente esta teoría presenta ciertas limitaciones, como son la de no describir correctamente los hechos en el caso de reacciones en disolución y la de no poderse aplicar a procesos complejos que transcurran en más de un sólo paso.

Los planteamientos teóricos que le permitieron a Arrhenius llegar al establecimiento de su célebre ley son los mismos que habrán de tenerse en cuenta a la hora de dar un tratamiento teórico satisfactorio a otros fenómenos de naturaleza intrínsecamente estocástica, como a continuación veremos.

Ley de la evaporación de un líquido

El fenómeno físico de la evaporación de un líquido se interpreta sobre la hipótesis de que las moléculas se hallan en continuo movimiento. Para que una molécula líquida pueda pasar a la fase de vapor se requiere que esta atraviese la barrera superficial, venciendo con ello las atracciones intermoleculares que la retienen. Para que esto suceda, la energía cinética de la molécula ha de ser lo suficientemente grande como para sea posible remontar la barrera de potencial creada por la superficie líquida. Este proceso puede ser representado en un diagrama de energía (fig. 1) análogo a los utilizados para las reacciones químicas.

Ahora bien, no todas las moléculas poseen la energía cinética mínima requerida para escapar de la masa líquida en un momento dado, de suerte que sólo una fracción de las mismas cumplirán tal requisito; dicha fracción puede ser expresada mediante la ley de Maxwell-Boltzmann,

$$\frac{n_{E_v}}{n_t} = \text{cte.} \cdot e^{-\Delta H_v/RT} \quad (7)$$

donde ΔH_v es precisamente el calor molar de vaporización, n_{E_v} es el número de moléculas suficientemente energizadas como para evaporarse y n_t el número total de moléculas líquidas.

Si se admite que la velocidad de evaporación debe ser proporcional a n_{E_v} , entonces:

$$\text{velocidad} = B \cdot e^{-\Delta H_v/RT} n_t \quad (8)$$

siendo B una constante de proporcionalidad que depende de diversos factores, tales como la naturaleza del líquido, y de una forma muy particular, de la tensión superficial.

La velocidad de evaporación en un caso concreto es constante a una temperatura dada, lo que significa que el cociente

velocidad/ n_t

también es una constante, que convendremos en llamar $K_{\text{evap.}}$, entonces:

$$K_{\text{evap.}} = B \cdot e^{-\Delta H_v/RT} \quad (9)$$

ecuación que coincide formalmente con la de Arrhenius (6).

Salta a la vista la paridad existente entre la energía de activación de las reacciones (E_a) y el calor de vaporización molar (ΔH_v) de los líquidos. Ello da pie para que, de la medida de la velocidad de evaporación de un líquido a distintas temperaturas, pueda determinarse su calor molar de evaporación por un procedimiento igual al utilizado para la determinación de la energía de activación de una reacción dada. Este procedimiento ha sido utilizado por nosotros para distintos líquidos volátiles. Los resultados aparecen en la figura 2 y en la tabla 1.

Ley de la termoemisión electrónica

La teoría que explica la emisión termoiónica de los metales admite la existencia de electrones libres en el seno del metal, a los que denomina «gas electrónico». Estos electrones se mueven caóticamente, pero a bajas temperaturas no pueden escapar del metal debido a la atracción que los átomos superficiales ejercen sobre todo electrón que intente escapar.

Como quiera que la superficie del metal actúa como si levantara una barrera que impide la salida de los electrones, se llama «energía de barrera», y se representa por E_B , a la energía cinética mínima que ha de tener un electrón que, incidiendo perpendicularmente a la superficie, consiga escapar al exterior del metal.

Ahora bien, sabemos que los electrones siempre poseen energía, incluso a cero grados Kelvin, en cuyo caso su energía se denomina «residual» y se representa por E_M , lo que significa que la energía que ha de darse a un electrón para que pueda escapar, es:

$$E'_w = E_B - E_M \quad (10)$$

Al igual que las moléculas de un líquido, los electrones libres de un metal presentan un espectro de energías que responde a las leyes de la Termodinámica estadística, y más en concreto, a la de Fermi-Dirac.

Basándose en los planteamientos de la estadística cuántica, Dushman obtuvo por vía teórica la siguiente ecuación para la termoemisión de los metales:

$$I = A_0 \cdot S \cdot T^2 \cdot e^{-b_0/T} \quad (11)$$

donde I es la intensidad de corriente termoemitida, S es la superficie metálica emisora, T es la temperatura absoluta, A_0 es un coeficiente característico de cada metal y b_0 por su parte resulta ser:

$$b_0 = N \cdot E'_w / R \quad (12)$$

siendo N el número de Avogadro; o lo que es lo mismo:

$$b_0 = E_w/R$$

donde E_w es la energía de extracción por cada mol de electrones.

De este modo, la ecuación (11) puede adoptar la forma:

$$I = A_0 \cdot S \cdot T^2 \cdot e^{-E_w/RT} \quad (13)$$

Paralelamente Richardson aplicó la estadística clásica a este mismo problema, llegando a la ecuación:

$$I = A_0 \cdot S \cdot T^{1/2} \cdot e^{-E_w/RT} \quad (14)$$

que difiere de la de Dushman tan sólo en el término preexponencial.

La ley de Dushman brinda la posibilidad de determinar experimentalmente tanto la constante A_0 como la energía E_w , por un método idéntico al utilizado para las energías de activación de las reacciones y los calores de vaporización de los líquidos. Para ello se toman logaritmos naturales en la ecuación (13):

$$\ln \frac{I}{T^2} = \ln(A_0 \cdot S) - \frac{E_w}{RT} \quad (15)$$

de manera que, al representar el primer miembro en función del valor inverso de la temperatura, deberá aparecer una recta cuya pendiente será E_w/R y cuya ordenada en el origen valdrá $\ln A_0 S$. En la figura 3 aparece una representación de este tipo para un filamento de wolframio, en un rango de temperaturas de 2300 a 2700 grados Kelvin.

Conclusiones

Si se comparan las ecuaciones (6), (9) y (13) se advierte en todas ellas la presencia de un factor exponencial negativo, formado por un término energético dividido por el producto RT . Hemos de señalar en primer lugar que el factor exponencial negativo aparece en todas las leyes físico-químicas correspondientes a procesos de naturaleza estocástica, que sigan las leyes de la Termodinámica estadística.

El término energético representa la barrera de potencial que han de superar las individualidades del sistema (moléculas o electrones, según sea el caso) para pasar de un estado a otro, de acuerdo con lo expresado en el diagrama de la fig. 1. Este término energético aparece en los tres casos aquí tratados, como referido a un mol de individualidades o partículas.

En las expresiones anteriormente aludidas se advierte que todo aumento de temperatura intensificará el fenómeno, cualquiera que éste sea.

Sin embargo no hay concordancia en la naturaleza de los términos preexponenciales, puesto que en la ecuación (6) éste está relacionado con los aspectos estruc-

turales de las moléculas que intervienen realmente en la reacción; en la ecuación (9) dicho factor depende de ciertas condiciones físicas, tales como la superficie del líquido, el grado de renovación de la atmósfera que hay sobre él, etc., y en la ecuación (13), aunque A_0 (por ser igual a:

$$A_0 = 4\pi m_e k^2/h^3 \quad (16)$$

donde m y e son la masa y carga del electrón, y k y h son las constantes de Boltzmann y Planck, respectivamente) debería ser una constante universal, con valor

$$A_0 = 120,4 \cdot 10^4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} \text{K}^{-2}$$

lo cierto es que varía en función de la naturaleza del metal y de su estado físico.

Las leyes de la termoemisión de Dushman y Richardson discrepan entre sí y con las de Arrhenius y de la evaporación por causa del término preexponencial. Sin embargo hemos de hacer notar que la influencia del término T^2 o $T^{1/2}$, según se trate de una u otra expresiones, sólo se deja notar a muy bajas temperaturas, donde la termoemisión es prácticamente nula, en tanto que a altas temperaturas resulta poco importante frente al término exponencial.

En base a todo lo expuesto puede decirse como conclusión que la Ley de Arrhenius, tan conocida y usada por los químicos, es más general de lo que su propio descubridor pensó, y que la Ley de la Velocidad de evaporación, intuita ya por Bunsen en 1866, así como la Ley de la emisión termoiónica, pueden considerarse como distintos enunciados de la Ley de Arrhenius para sistemas también distintos, pero que tienen en común un conjunto de caracteres que pueden resumirse en los siguientes apartados:

- Son fenómenos estocásticos originados por colectividades de partículas que siguen las leyes de la Termodinámica Estadística.
- El fenómeno consiste en el paso de partículas de un estado a otro, teniendo que superar previamente una barrera energética, merced a su energía cinética.
- La energía media de las partículas es proporcional a la temperatura del sistema.
- No todas las partículas que en un determinado momento poseen la energía suficiente, podrán atravesar la barrera energética, dependiendo ello de otros factores, preferentemente estructurales.

Finalmente diremos que la Ley de Arrhenius ha sido aplicada por Laidler a fenómenos de tipo biológico, cuya intensidad se modifica con la temperatura. Estas aplicaciones se alejan mucho de lo convencional, pero evidencian de modo fehaciente el carácter general de esta ley.

BIBLIOGRAFIA

LAIDLER, K.J., 1966, *Cinética de reacciones*, Trad. F. Gómez Herrera, (Alhambra, S.A., Madrid).

BRENNAN, J.F., SHAPIRO, J.S. y WATTON, E.C., 1974, Evaporation of liquids, *J. Chem. Ed.*, 51, 276.

PARTINGTON, J.R., *An advanced Treatise on Physical Chemistry*, Vol. II, Longmans, London, 245.

RYDER, D.J., 1965, *Electrónica. Fundamentos y Aplicaciones*. Trad. J. Sánchez (Ed. Aguilar, p. 81).

LAIDLER, K.J., 1972, Unconventional Applications of the Arrhenius Law, *J. Chem. Ed.*, 49, 5, 343.

Tabla 1
Tiempos de evaporación (seg.)

Temp. (°C)	ΔH_v (Kc/Mol)	20	25	30	35	40	45	50
CCl4	7,6	151	118	97	84	65	54	46
Acetona	7,9	188	148	113	94	77	65	--
EtOH	10,2	608	459	344	270	204	156	121
MetOH	9,0	772	578	446	358	287	233	181
Benceno	8,1	221	172	134	114	90	73	62
Tolueno	9,1	610	483	372	299	230	191	141

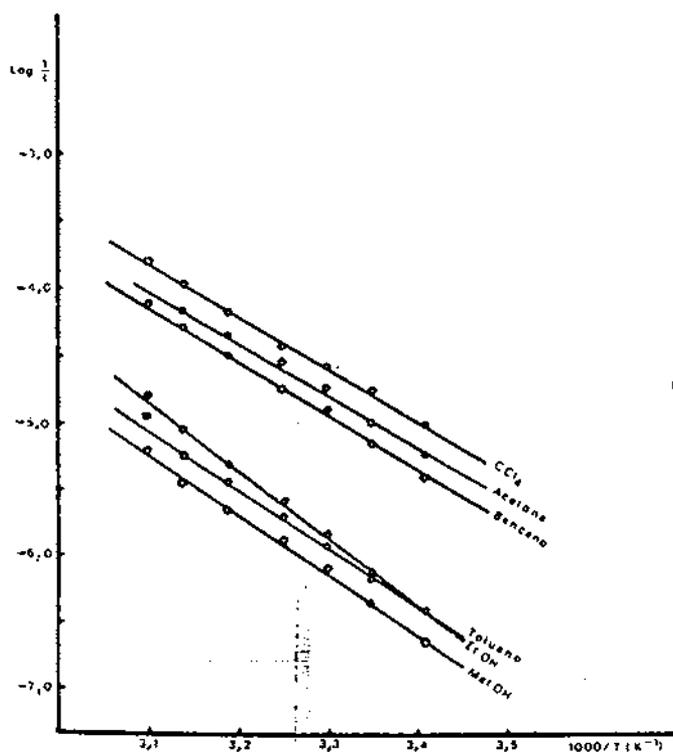


Fig. 2

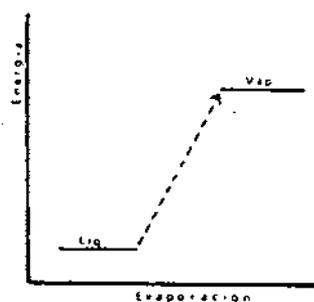


Fig. 1

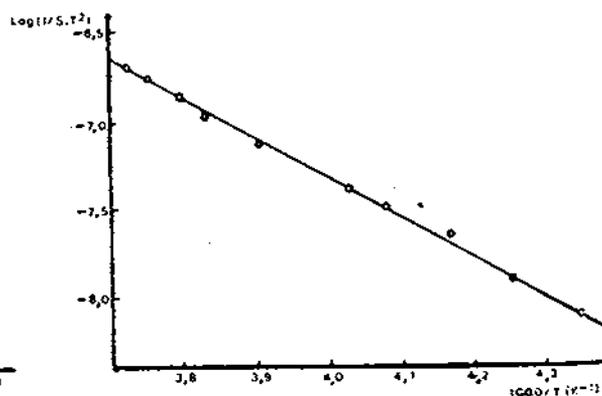


Fig. 3