

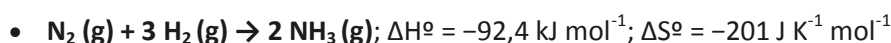
TEMA 5: CINÉTICA QUÍMICA

1. Velocidad de reacción

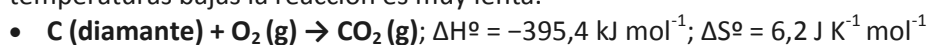
1.1. Finalidad de la cinética química.

La termodinámica química nos permite conocer la espontaneidad o no espontaneidad de las reacciones, pero no nos informa acerca de la *rapidez* con que tendrá lugar el proceso de transformación de los reactivos en productos: puede ser rápida, lenta, o incluso puede no ocurrir nunca de modo apreciable. El estudio de estos aspectos es objeto de la *cinética química*.

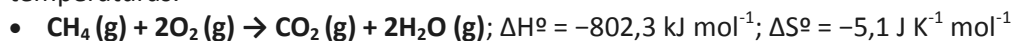
Observa las diferencias entre la espontaneidad y velocidad en las siguientes reacciones:



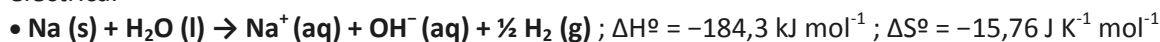
Es espontánea a menos de 460 K (186 °C); ΔG° se hace más negativo a menores temperaturas... pero a temperaturas bajas la reacción es muy lenta.



Es espontánea en condiciones estándar a toda temperatura... pero no se observa ni siquiera a muy altas temperaturas.



Es espontánea prácticamente a cualquier temperatura... pero no ocurre si no hay una chispa o una descarga eléctrica.



Es espontánea y ocurre de forma violenta sin necesidad de intervención de ningún tipo.

Es muy importante conocer *cómo ocurren las reacciones químicas* y los *factores que afectan a la velocidad de reacción*. En la mayoría de los casos interesa acelerar las reacciones químicas, como ocurre en la fabricación industrial de productos, en la curación de una herida o una enfermedad, o en el crecimiento de las plantas y la maduración de frutos. Pero hay también casos en los que lo que interesa es retardar una reacción perjudicial, como, por ejemplo, la corrosión del hierro y otros metales, la putrefacción de alimentos, la caída del cabello, etc. Almacenar los alimentos en el frigorífico sirve para retardar las reacciones químicas de putrefacción. Se desarrollan estrategias para disminuir la velocidad de deterioro de la capa de ozono.

Otro aspecto que estudia la cinética química es el estudio del *mecanismo* de las reacciones. Algunas de ellas se efectúan en un solo paso mediante simple choque de dos moléculas y reajuste de los átomos, pero la mayoría de las reacciones sucede a través de etapas o pasos intermedios que constituyen en conjunto el *mecanismo de la reacción*.

1.2. Velocidad de reacción.

Algunas reacciones químicas suceden de forma casi instantánea a temperatura ambiente, mientras que otras suceden lentamente en las mismas condiciones. Por tanto, resulta necesario definir el concepto de velocidad de reacción.

La *velocidad de reacción* representa la rapidez con que tiene lugar la transformación química de unas sustancias, los reactivos, en otras distintas, los productos.

Velocidad media

En toda reacción, con el transcurso del tiempo, se consumen los reactivos a la vez que se forman los productos. Este hecho es la base para definir la magnitud velocidad media de reacción en las reacciones homogéneas entre gases o entre reactivos en disolución. La *velocidad media* de una reacción se mide a partir de la *disminución de la concentración de un reactivo* o el *aumento de la concentración de un producto* en un intervalo de tiempo.

$$v_m = \frac{\Delta[\text{Reactivos o Productos}]}{\Delta t}$$

La unidad en el SI para la velocidad media es: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Por ejemplo, para la reacción: $\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3 (\text{g})$ podemos expresar la velocidad media como:

$$v_m = \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t}$$

La velocidad de las reacciones químicas varía bastante con el tiempo, disminuyendo conforme se van consumiendo los reactivos, por lo que la velocidad media no es constante. Además, si nos fijamos en la reacción anterior, observamos si en un recipiente introduces nitrógeno e hidrógeno, es evidente que sus concentraciones disminuirán con el tiempo, mientras que la de amoníaco aumentará. Pero como por cada mol de N_2 se consumen tres de H_2 , la velocidad de desaparición de H_2 será tres veces mayor que la del N_2 . Por último, como por cada mol de N_2 se forman dos moles de NH_3 , la velocidad de formación de NH_3 será doble que la desaparición del N_2 .

$$v_m = -\frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t}$$

Como puedes observar las velocidades de desaparición de los reactivos son negativas, y por eso se les añade el signo menos, para que todas sean positivas.

Supongamos, en general, la reacción teórica homogénea: $a \text{A} + b \text{B} \rightarrow c \text{C} + d \text{D}$, la expresión de la velocidad la podemos expresar como:

$$v = -\frac{1}{a} \cdot \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \cdot \frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \cdot \frac{\Delta[\text{D}]}{\Delta t}$$

Velocidad instantánea

Al igual que cuando viajamos podemos distinguir entre la velocidad media que hemos llevado en el transcurso del viaje y la velocidad que llevamos en un momento determinado, en el caso de la velocidad de las reacciones químicas se manejan conceptos similares.

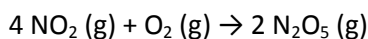
Velocidad instantánea, v , es la velocidad que posee la reacción en un momento dado. Ésta se calcula determinando la velocidad media en un intervalo de tiempo tan pequeño como se quiera. Para una reacción teórica tipo, la velocidad instantánea se expresa en la forma:

$$v = -\frac{1}{a} \cdot \frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{1}{d} \cdot \frac{d[\text{D}]}{dt}$$

La *velocidad instantánea* se expresa mediante la derivada de la concentración con respecto al tiempo de un reactivo o de un producto, dividida por su respectivo coeficiente estequiométrico y convertida en una unidad positiva.

A.1. En la reacción de síntesis del amoníaco, en un momento dado desaparecen 0,01 mol/L de nitrógeno en 0,1 s. Calcula la velocidad media de reacción. b) En la reacción de síntesis del amoníaco, en un momento determinado desaparecen 0,1 mol de nitrógeno por litro y por segundo. ¿Cuál es la velocidad de formación del amoníaco?

A.2. Escribe la expresión de la velocidad instantánea para la siguiente reacción química referida a la formación de productos:

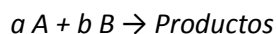


El oxígeno molecular en un instante dado se está consumiendo con una velocidad de $0,024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. ¿Con qué velocidad se está formando en ese mismo instante el producto N_2O_5 ?

1.3. Ecuación de velocidad. Ley de velocidades.

Como acabamos de ver, la velocidad de una reacción depende de la concentración de las sustancias que reaccionan. Esta dependencia es distinta en cada reacción y se determina de forma experimental.

De cada reacción es posible obtener una ecuación matemática que relacione su velocidad con la concentración de los reactivos; se trata de la *ecuación de velocidad* de la reacción. Para una reacción entre dos sustancias se expresa como:



$$v = k [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

Orden de reacción

El exponente α se llama orden de la reacción respecto al reactivo A (orden parcial). Asimismo, el exponente β es el orden de la reacción respecto al reactivo B, etc. La suma de todos los exponentes, esto es $\alpha + \beta + \dots$ se llama orden total de la reacción.

Es importante advertir que los exponentes, α , β , ... no tienen por qué ser iguales a los coeficientes de la ecuación estequiométrica, a , b , ..., ni tampoco tienen que ser necesariamente números enteros. Los órdenes (parciales y total) de una reacción tienen que determinarse experimentalmente y no se pueden deducir a partir de la ecuación estequiométrica de la reacción.

Constante de velocidad

La constante k que figura en la ecuación de velocidad, se llama constante de velocidad. Su valor es característico de cada reacción y no depende de las concentraciones de los reactivos, pero sí varía mucho con la temperatura. El valor numérico de la constante de velocidad coincide con el valor numérico de la velocidad cuando las concentraciones de los reactivos son la unidad, y permite comparar la velocidad de diferentes reacciones. Cuanto mayor sea el valor de k , mayor será la velocidad de la reacción. Al igual que, como hemos indicado, la velocidad se mide en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, la constante de velocidad no tiene unas unidades determinadas, pues depende del valor de los órdenes de la reacción y, por tanto, varía en cada proceso.

¿Cómo se determinan ecuaciones de velocidad?

Para una reacción entre dos sustancias, son necesarios datos experimentales de al menos tres experimentos distintos, ya que hay que determinar tres variables k , α y β .

Para deducir el orden, puedes seguir esta sencilla regla: buscar dos experimentos en los que varía la concentración del reactivo A y que permanezca constante la del reactivo B. Si se multiplica la concentración de un reactivo A por un valor x (2, por ejemplo) y la velocidad aumenta en un factor de 2^2 , la reacción tiene orden 2 respecto al reactivo A.

A.3. Para el proceso: $2 \text{NO} (\text{g}) + 2 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{N}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$, la ecuación de la velocidad es:

$v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$. a) Indica el orden de reacción con respecto a cada uno de los reactivos así como el orden total de la reacción; b) Deduce las unidades de la constante de velocidad; c) Si la concentración de NO se reduce a la tercera parte y la concentración de H_2 aumenta al triple, ¿cómo se modificará la velocidad de la reacción?

A.4. Se ha comprobado experimentalmente que la reacción $2 A + B \rightarrow C$ es de primer orden respecto al reactivo A y de primer orden respecto al reactivo B. a) Escriba la ecuación de la velocidad; b) ¿Cuál es el orden total de la reacción?; c) ¿Qué factores pueden modificar la velocidad de la reacción?

Actividad Resuelta

Experimento	[A] (M)	[B] (M)	v (M·s ⁻¹)
1	0,2	0,2	8·10 ⁻³
2	0,6	0,2	24·10 ⁻³
3	0,2	0,4	32·10 ⁻³

Se han obtenido los siguientes datos de la reacción $A + B \rightarrow C$ a una determinada temperatura. Determina el orden de reacción respecto de A y B, la ecuación de la velocidad y la constante de velocidad.

Comparando las experiencias 1 y 3 donde la concentración de A permanece constante:

$$\frac{v_1}{v_3} = \frac{k[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}{k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta} \rightarrow \frac{8 \cdot 10^{-3}}{32 \cdot 10^{-3}} = \frac{k \cdot [0,2]^\alpha \cdot [0,2]^\beta}{k \cdot [0,2]^\alpha \cdot [0,4]^\beta} \rightarrow \frac{1}{2^2} = \frac{1}{2^\beta} \rightarrow \beta = 2$$

Comparando las experiencias 1 y 2 donde la concentración de B permanece constante:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}{k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta} \rightarrow \frac{8 \cdot 10^{-3}}{24 \cdot 10^{-3}} = \frac{k \cdot [0,2]^\alpha \cdot [0,2]^\beta}{k \cdot [0,6]^\alpha \cdot [0,2]^\beta} \rightarrow \frac{1}{3^1} = \frac{1}{3^\alpha} \rightarrow \alpha = 1$$

Por tanto la ecuación de la velocidad es: $v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$

Sustituyendo en la ecuación anterior los datos de una de las experiencias, la constante de velocidad será:

$$8 \cdot 10^{-3} = k \cdot 0,2 \cdot 0,2^2 \rightarrow k = \frac{8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,2^2 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = 1 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

A.5

Experimento	[A] (M)	[B] (M)	v (M·s ⁻¹)
1	0,020	0,010	1,2·10 ⁻⁵
2	0,020	0,020	4,8·10 ⁻⁵
3	0,040	0,010	1,2·10 ⁻⁵

Se han obtenido los siguientes datos de la reacción $A + B \rightarrow C$ a una determinada temperatura. Determina el orden de reacción respecto de A y B, la ecuación de la velocidad y la constante de velocidad; la velocidad de reacción cuando las concentraciones iniciales de A y B son 0,03 M.

2. ¿Cómo ocurren las reacciones químicas?

Para estudiar la cinética de las reacciones debemos conocer cómo tienen lugar a nivel molecular. Para ello, se han elaborado dos teorías: *la teoría de las colisiones* y *la teoría del complejo activado*.

Teoría de colisiones

A través del estudio de los factores que afectan a la velocidad de una reacción química, en 1920 Gilbert N. Lewis (1875-1946) y otros científicos propusieron que para que estas tuvieran lugar; las moléculas de los reactivos debían chocar unas con otras. Según la teoría cinético-molecular; en una reacción entre gases se producen del orden de 10^{30} colisiones por segundo. Si de todas estas colisiones se formara una molécula, las reacciones

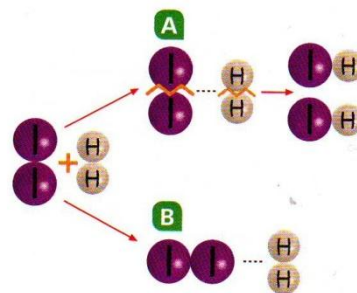


Figura 5.2. Para que se produzca el enlace es necesario que la **orientación** de las moléculas sea la adecuada:

- El choque entre moléculas conduce a la formación de productos.
- No se produce un choque eficaz.

transcurrirían en una fracción de segundo. La experiencia nos dice que esto no es así, y no es así porque no todos los choques son eficaces.

¿Cuáles son las condiciones para que los choques sean eficaces?

- Las moléculas de los reactivos han de tener la energía cinética adecuada, para que en el choque se produzca la ruptura de los enlaces en las moléculas de los reactivos y la posterior formación de enlaces nuevos en las moléculas de los productos.

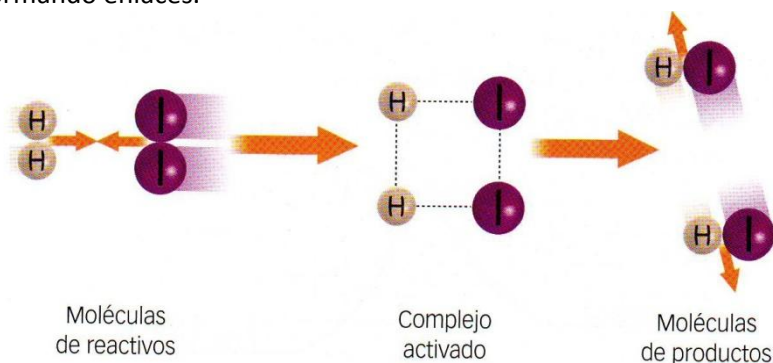
*La energía necesaria para que un choque sea efectivo y rompa los enlaces necesarios para que se produzca la reacción se conoce como **energía de activación**.*

- Las moléculas de los reactivos deben colisionar con la orientación adecuada para que la reacción se produzca. Esta condición se ve reflejada en la imagen de la figura.

Teoría del complejo activado

En 1935 Henry Eyring y otros científicos se basaron en la mecánica cuántica para elaborar esta teoría.

Estos autores postularon que cuando las moléculas de los reactivos se acercan, experimentan una deformación y dan lugar a un estado intermedio transitorio, denominado *estado de transición*, de alta energía y corta duración, donde se forma una especie, hipotética, llamada *complejo activado*, en la que se están rompiendo y formando enlaces.



Para que el sistema llegue a formar el complejo activado se necesita cierta cantidad de energía, denominada energía de activación.

Según sean reacciones exotérmicas o endotérmicas, tendremos diferentes perfiles de reacción. Observa que tanto en el perfil de la gráfica de una reacción exotérmica como de una reacción endotérmica se cumple que la variación de energía de la reacción, ΔH , es igual a la diferencia entre la energía de activación de la reacción directa, E_a , y la energía de activación de la reacción inversa, E'_a .

$$\Delta H = E_a - E'_a$$

La *energía de activación* es la energía necesaria para que se forme el complejo activado.

Esto significa que los choques, además de ser eficaces, deben poseer la energía suficiente para que se llegue al complejo activado; es decir la energía necesaria para que se rompan los enlaces entre los reactivos y se formen los enlaces entre los productos.

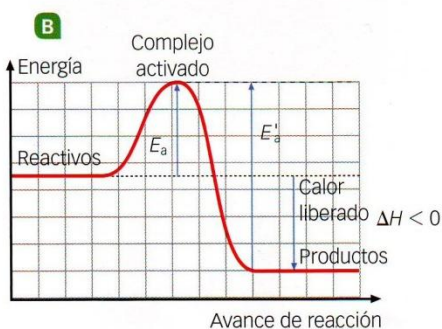


Figura 5.4. Representación de la energía frente al avance de la reacción en una reacción **endotérmica** (A) y **exotérmica** (B).

A.6. Para cierta reacción la energía de activación es $E_a = 28,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, mientras que para la reacción inversa es $E'_a = 37,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. a) ¿Qué reacción es más rápida, la directa o la inversa? b) La reacción directa, ¿es exotérmica o endotérmica? c) Dibuja un diagrama de energía que represente ambos procesos.

A.7. En una determinada reacción del tipo $A + B \rightarrow \text{productos}$, la energía de activación de la reacción directa es 145 kJ/mol , y la ΔH , 76 kJ/mol . ¿Se trata de una reacción endotérmica o exotérmica? ¿Cuánto valdrá la energía de activación de la reacción inversa?

3. Factores que afectan a la velocidad de reacción

Como la velocidad de una reacción depende del número de choques eficaces de las moléculas reaccionantes, para hacerla más rápida hay que aumentar ese número, que es función de:

- **El número de choques** totales, que depende de las concentraciones de los reactivos y de su estado físico.
- **La eficacia de los choques**, que depende principalmente del número de moléculas con energía cinética suficiente para superar la barrera de energía. Al aumentar la energía de las moléculas se favorece que los choques sean eficaces, lo que sucede al aumentar la temperatura.
- **La energía de activación**, que marca el nivel energético mínimo para que los choques sean eficaces; depende de la estructura molecular del complejo activado, es decir, de la naturaleza de los reactivos. Esta energía de activación se puede modificar mediante el uso de catalizadores.

Para estudiar La velocidad de las reacciones químicas es fundamental conocer de qué factores depende esta.

Concentración de los reactivos

Como ya hemos visto, de la expresión de la ecuación de velocidad:

$$v = k [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

se deduce que la velocidad depende de la concentración de los reactivos.

Además, según nos explica la teoría de las colisiones, al aumentar la concentración aumentará el número de moléculas, y con ello el número de choques entre ellas, aumentando así la velocidad de reacción.

Naturaleza, estado físico y grado de división de los reactivos

Unas sustancias químicas reaccionan antes que otras, simplemente por sus distintas propiedades químicas. Por ejemplo, en general, las sustancias iónicas reaccionan de forma más rápida que las covalentes, ya que el enlace covalente es más fuerte que el iónico. Otro ejemplo son los metales alcalinos, que, dada su alta reactividad, presentan reacciones relativamente rápidas.

La velocidad de reacción depende también del estado de agregación.

El estado gaseoso favorece una mayor movilidad de las moléculas, con lo que aumenta la probabilidad de existencia de choques y, con ello, la velocidad de la reacción.

Las sustancias en estado gaseoso reaccionan más rápidamente que las sustancias en disolución, y estas, a su vez, lo hacen con mayor velocidad que las sólidas.

$$v_{\text{gas}} > v_{\text{líquido}} > v_{\text{sólido}}$$

A mayor presión, menor volumen, las moléculas se aproximarán más entre sí y aumentará la frecuencia de choques. Esto incrementa la velocidad de la reacción.

Un aumento de la presión total sobre la mezcla aumenta la velocidad de reacción.

Cuanto mayor sea la superficie de contacto, más aumenta la probabilidad de choques entre las moléculas de reactivo y, con ellos, la velocidad de reacción. Piensa, por ejemplo, en un bloque de hierro que tarda mucho más en oxidarse que unas limaduras.

En el caso de los reactivos sólidos la velocidad de reacción aumenta con el grado de división.

Otro ejemplo es la formación del precipitado de yoduro de plomo en disolución. Con los reactivos en estado sólido, la reacción también produce un sólido de color amarillo, pero de forma mucho más lenta.

Temperatura de reacción

Como ya hemos dicho, guardamos los alimentos en la nevera para que, al bajar la temperatura, se retrasen las reacciones químicas que hacen que se estropeen, y también aumentamos la temperatura de cocción para que se cocinen más rápido. Nuestra experiencia diaria nos hace ver que la velocidad de las reacciones aumenta con la temperatura.

La relación entre la velocidad de reacción y la temperatura fue establecida por Svante Arrhenius en 1889, a través de la expresión que relaciona la constante de velocidad con la temperatura.

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

A: es el factor de frecuencia. Refleja la frecuencia de las colisiones.

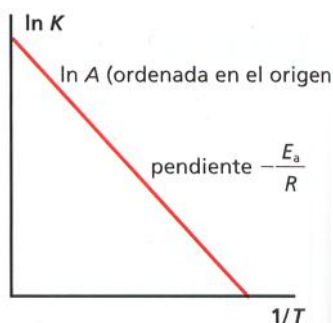
E_a : es la energía de activación. Se expresa en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

R: constante universal de los gases. Su valor es $8,3143 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La E_a se expresa en kJ, mientras que R se expresa en julios. A la hora de hacer cálculos debemos tener en cuenta las unidades.

Analizando la expresión se observa que la constante de velocidad, y con ella la velocidad, es directamente proporcional a la frecuencia de las colisiones tal y como predecía la teoría de las colisiones. También podemos concluir que, cuanto menor sea la energía de activación y mayor la temperatura mayor será la constante de velocidad ya que al aumentar la energía de activación, E_a , el exponente se hace más negativo, con lo que disminuye $e^{-\frac{E_a}{RT}}$, y, por tanto, disminuye k. Pero al aumentar la temperatura, que está en el denominador del exponente, sucede lo contrario, con lo que aumenta la constante de velocidad.

Si aplicamos el logaritmo natural a la ecuación anterior queda:



$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

Al hacer la representación gráfica de $\ln k$ con respecto a la inversa de la temperatura, obtenemos una recta tal que la ordenada en el origen es $\ln A$ y la pendiente es $-E_a/RT$. Esta pendiente será mayor cuanto más alta sea la energía de activación de la reacción química.

Si aplicamos la ecuación de Arrhenius a dos temperaturas distintas y restamos ambas ecuaciones, resulta:

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

Si se conoce la constante de velocidad a una cierta temperatura (por ejemplo, k_1 a temperatura T_1), será posible deducir el valor de la constante de velocidad a otra temperatura (k_2 a T_2). Para ello, es preciso conocer, como dato adicional, la energía de activación de la reacción química.

Actividad resuelta

Para la reacción $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ la energía de activación es 181 kJ/mol . A 500°C , la constante de velocidad es $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. a) ¿A qué temperatura la constante de velocidad es el doble del valor a 500°C ? b) ¿Cuál la constante de velocidad a 1000°C ? (Dato: $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

a) Aplicando la ecuación de Arrhenius:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \rightarrow \ln \frac{5 \cdot 10^{-2}}{2,5 \cdot 10^{-2}} = \frac{181}{8,31 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{1}{773} - \frac{1}{T_2} \right) \rightarrow T_2 = 792 \text{ K}$$

b) Aplicando de nuevo la ecuación de Arrhenius:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \rightarrow \ln \frac{k_2}{2,5 \cdot 10^{-2}} = \frac{181}{8,31 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{1}{773} - \frac{1}{1273} \right) = 11,06 \rightarrow$$

$$\ln k_2 - \ln 2,5 \cdot 10^{-2} = 11,06 \rightarrow \ln k_2 = \ln 2,5 \cdot 10^{-2} + 11,06 = 7,38 \rightarrow k_2 = e^{7,38} = 1600 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

A.8. Para cierta reacción, la constante de velocidad se duplica al elevar la temperatura desde 15° C hasta 25° C. Calcular: a) La energía de activación; b) La constante de velocidad a 100° C si, a 25° C vale $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$

Presencia de catalizadores

La reacción $2 \text{ H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} (\text{g})$ prácticamente no tiene lugar a temperatura ambiente. Sin embargo, si añadimos un poco de platino en polvo la mezcla explotará rápidamente. Decimos que el platino ha actuado como catalizador de la reacción.

Un *catalizador* es una sustancia que aumenta la velocidad de la reacción sin ser consumida durante el proceso.

Los catalizadores son sustancias que modifican la velocidad de una reacción química sin cambiar el producto final de la misma. A veces la luz o un campo eléctrico externo realizan también una labor catalizadora.

Habitualmente los catalizadores se recogen al final de la reacción sin que hayan cambiado, por lo que se necesitan cantidades muy pequeñas, pero con el tiempo experimentan un proceso de desgaste o incluso "envenenamiento" que les hace inservibles, sobre todo cuando trabajan a alta temperatura, ya que se volatilizan lentamente.

Un catalizador no puede provocar una reacción que no se pueda realizar por sí misma. Prácticamente hay un catalizador para cada reacción: son específicos de cada una, haciendo que *la energía de activación sea menor*.

La forma de actuar los catalizadores consiste en cambiar el mecanismo de la reacción, proporcionando un camino más simple, por lo que el tiempo de la reacción es menor. Toman parte activa en la reacción, formando compuestos intermedios que se descomponen rápidamente regenerando el catalizador, por lo que éste no se consume. De esta forma, *el catalizador cambia el mecanismo de la reacción* y hace que ésta transcurra por un camino diferente de menor energía de activación.

Los catalizadores que ralentizan las reacciones, aumentando la altura de la barrera de energía, se llaman *inhibidores*.

Características de los catalizadores

- Los catalizadores aparecen químicamente inalterados al final de la reacción.
- Una pequeña cantidad de catalizador es suficiente para producir una reacción considerable
- Los catalizadores no inician la reacción: sólo aceleran una reacción que se producía lentamente, aumentando la velocidad de reacción de 10 a 10^{12} veces.

Los catalizadores afectan a la cinética de la reacción pero no a su termodinámica: cambian la constante de velocidad y la energía de activación, pero no la entalpía ni la entalpía libre de reacción (ΔH y ΔG), ya que son funciones de estado.

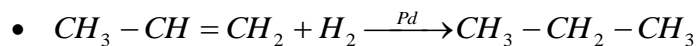
Clases de catálisis.

Los distintos tipos de catálisis son:

- *Catálisis homogénea.* En este caso, el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos. Por ejemplo, en la fabricación del H_2SO_4 por el método de las cámaras de plomo, la reacción: $2 SO_2 (g) + O_2 (g) \rightarrow 2 SO_3 (g)$ se cataliza con una mezcla también gaseosa de $NO_2 + NO$

- *Catálisis heterogénea.* En este caso, el catalizador se encuentra en una fase diferente de aquella en la que están los reactivos. La catálisis heterogénea se utiliza en muchos procesos industriales importantes. Su mecanismo más común está basado en la adsorción de las moléculas reaccionantes (generalmente, gases) en la superficie del catalizador (generalmente, un sólido). Así, la reacción ocurre sobre esa superficie. Por ejemplo, la reacción: $O_2 + 2 H_2 \rightarrow 2 H_2O$ sobre platino. Las moléculas de O_2 se adsorben sobre el catalizador de Pt favoreciendo la reacción posterior con el H_2 . Otro ejemplo típico son las reacciones de hidrogenación de dobles enlaces en compuestos orgánicos, catalizadas por Ni, Pt o Pd finamente divididos.

Así, por ejemplo, en la hidrogenación catalítica mediante paladio del propano:



En este caso, el catalizador, una rejilla metálica de paladio, sirve de soporte para que entren en contacto el compuesto orgánico y el hidrógeno, que llega al reactor en forma de corriente gaseosa.

- *Catálisis enzimática.* Las enzimas son un tipo particular de proteínas que actúan como catalizadores muy específicos en reacciones bioquímicas.

Las enzimas son los catalizadores producidos por los seres vivos que sirven para acelerar reacciones fundamentales para la vida. Como los sistemas biológicos se desarrollan a temperaturas bajas, si no existieran las enzimas las reacciones en los seres vivos se producirían muy lentamente.

Al contrario de los catalizadores inorgánicos, la acción de las enzimas presenta una gran *especificidad* y una *alta eficiencia*. Especificidad porque cada enzima cataliza una reacción bioquímica determinada, y eficiencia porque son capaces de aumentar la velocidad de las reacciones entre 10^6 y 10^{12} veces.

Por ejemplo, en la digestión de la leche, la lactosa se descompone en dos azúcares más simples, glucosa y galactosa, a través de la acción de la enzima lactasa.



Aquellas personas que presentan intolerancia a la lactosa es porque no sintetizan la lactasa o porque su cantidad es insuficiente. También cabe destacar que esta alteración es frecuente que se desarrolle en adultos. La lactosa no digerida pasa al colon, donde fermenta. Esto puede causar graves problemas gastrointestinales.

Para explicar la actividad enzimática los bioquímicos utilizan el modelo de «llave y cerradura».

La sustancia que reacciona, llamada sustrato (S), se une al centro activo de la enzima (E), formándose el complejo enzima-sustrato (ES). A continuación, el complejo se descompone, formándose los productos (P) y regenerándose la enzima.

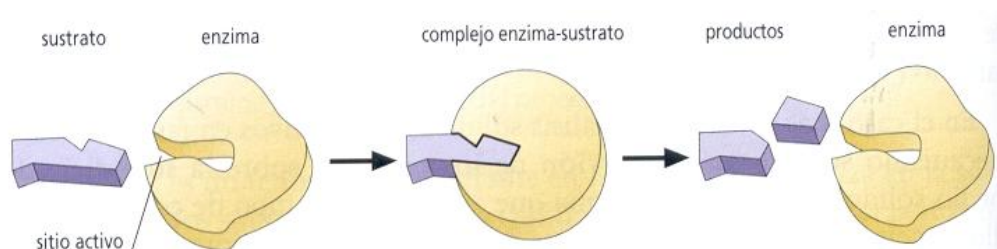
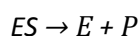
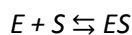


FIGURA 5.24. Esquema del modelo de «llave y cerradura» de la catálisis enzimática.

Las reacciones enzimáticas del cuerpo humano, en la mayoría de los casos alcanzan su máxima velocidad a aproximadamente 37 °C. Por encima de este valor la estructura de la enzima cambia, alterándose el centro activo y perdiéndose así la actividad enzimática.

Aplicaciones

Los catalizadores en la vida cotidiana

Un **conservante** es una sustancia utilizada como aditivo alimentario, que añadida a los alimentos detiene o minimiza el deterioro causado por la presencia de diferentes tipos de microorganismos (bacterias, levaduras y mohos). En los catálogos de conservantes se referencian desde el E-200 (ácido sórbico) en adelante.

Deben constar en el etiquetado de los productos. Alargan la duración de los alimentos, pero en muchos casos sus posibles efectos nocivos sobre la salud no están bien delimitados.

También se utilizan **biocatalizadores en detergentes**, es decir, bioenzimas para destruir las manchas de origen orgánico. Las enzimas que limpian la ropa optimizan la eficiencia de los detergentes, a la vez que permiten el trabajo de limpieza a bajas temperaturas y períodos más cortos de lavado, reduciendo significativamente el consumo de energía y las emisiones de CO₂. Otro beneficio ambiental asociado al uso de enzimas en los detergentes es que éstas son biodegradables y reemplazan a los constituyentes químicos de los detergentes sintéticos que se vienen liberando al ambiente desde hace muchos años.

Una molécula de enzima puede actuar sobre muchas moléculas de sustrato (leche, sangre, barro), por lo cual una cantidad pequeña de enzima agregada a un detergente de lavado proporciona un gran beneficio en la limpieza, de manera que la concentración de enzimas en la formulación de un detergente es mínima (menos del 1 % del volumen total).

Convertidores catalíticos en tubos de escape

En los motores de explosión de los automóviles se producen gases contaminantes como el CO y el NO. Dentro de tubo de escape hay catalizadores que aceleran la reacción $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$, con lo que se eliminan ambos gases al transformarse en productos inertes.

Cinética del airbag

El airbag de los automóviles salva muchas vidas todos los años. Es un mecanismo diseñado para activarse cuando se produce un choque a más de una velocidad determinada, llenando de gas una bolsa sobre la que golpea la persona por efecto del choque, evitando el impacto con el interior del automóvil. ¿Has pensado en que se tiene que detectar el choque, dispararse en milésimas de segundo para llenar la bolsa y que luego debe deshincharse? ¡El origen del gas es una reacción química rapidísima!

Cinética de medicamentos

La administración de medicamentos es el objetivo de una materia llamada Farmacocinética. Las dos vías más habituales son la intravenosa y la oral (inyecciones y pastillas). Las inyecciones se utilizan cuando es necesario que el medicamento esté en sangre de forma inmediata, para que se absorba a las células y tenga actividad. Sin embargo, las pastillas se utilizan en tratamientos prolongados.

Tanto la absorción de medicamentos hasta la sangre como su eliminación, sobre todo en los riñones, siguen cinéticas de orden uno. No son procesos químicos, sino físicos, pero el tratamiento es similar.

Fíjate en las imágenes, en las que se marca en verde el nivel eficaz, concentración mínima en sangre para que el medicamento sea eficaz, y en rojo el nivel tóxico, que no se debe sobrepasar. En la dosificación intravenosa se alcanza un nivel de medicamento en sangre más alto, pero se baja antes del nivel eficaz. Sin embargo, en la dosificación oral las dosis deben ser más altas. ¿Interesan medicamentos con constantes de eliminación altas o bajas?

