

## Tema 2. Cinética química

En la energética química ya has estudiado la **posibilidad termodinámica de que una reacción se produzca**, analizando también algunas reacciones espontáneas que tienen una gran tendencia a producirse pero que en la práctica resultan inapreciables, como es el caso de las combustiones.

Para poder estudiar la **cinética de una reacción**, es decir, la **velocidad con la que se produce**, en primer lugar hay que **determinar si es espontánea**, si el grado de reacción es lo suficientemente grande como para que se pueda observar su desarrollo.

Después, hay que hacer un **estudio cuantitativo de la velocidad de los procesos**, midiendo la rapidez con que se producen y analizando los **factores que permiten aumentar su velocidad**, como sucede en la producción industrial de sustancias, o **reducirla**, como en la descomposición de los alimentos o en la oxidación del hierro.

Por último, es importante **establecer un modelo** que explique tanto la realización de las reacciones como la forma de modificar su velocidad.



### Espontaneidad y velocidad

Aunque ya has estudiado el efecto térmico que acompaña a una reacción química, así como la posibilidad de predecir si la reacción puede tener lugar espontáneamente o no, no has podido deducir nada sobre la rapidez con que transcurren las reacciones.

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

- $\text{Na(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$  ;  $\Delta H^\circ = -184,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  ;  $\Delta S^\circ = 15,76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
Es espontánea y ocurre de forma violenta sin necesidad de intervención de ningún tipo.
- $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$  ;  $\Delta H^\circ = -92,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  ;  $\Delta S^\circ = -201 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
Es espontánea a menos de 460 K (186 °C);  $\Delta G^\circ$  se hace más negativo a menores temperaturas ... pero a temperaturas bajas la reacción es muy lenta.
- $\text{C}(\text{diamante}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$  ;  $\Delta H^\circ = -395,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  ;  $\Delta S^\circ = 6,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
Es espontánea en condiciones estándar a toda temperatura ... pero no se observa ni siquiera a muy altas temperaturas.
- $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  ;  $\Delta H^\circ = -802,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  ;  $\Delta S^\circ = -5,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
Es espontánea prácticamente a cualquier temperatura ... pero no ocurre si no hay una chispa o una descarga eléctrica. ¡Y entonces es muy rápida!

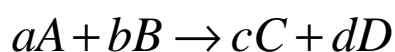
Es muy importante conocer **cómo ocurren las reacciones químicas** y los **factores que afectan a la velocidad de reacción**. En la mayoría de los casos interesa acelerar las reacciones químicas, como ocurre en la fabricación industrial de productos, en la curación de una herida o una enfermedad, o

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.

Seguro que sabes por qué se guardan los alimentos en frigoríficos, pero ¿sabes justificarlo? ¿Y por qué agitas con la cucharilla para que se disuelva el azúcar? ¿Qué es y cómo actúa un conservante? Y una más: ¿cómo funciona el airbag de los automóviles? La cinética química da respuesta a éstas y otras muchas preguntas.

## 1. Concepto de velocidad de reacción

Con el transcurso del tiempo, en una reacción química los reactivos se van transformando en productos. ¿Cómo se mide la rapidez de esta transformación? Para ello se utiliza el término de velocidad de reacción, cuyo significado es análogo al de cualquier otro tipo de velocidad: mide lo que varía la concentración por unidad de tiempo de una sustancia que desaparece o se forma.



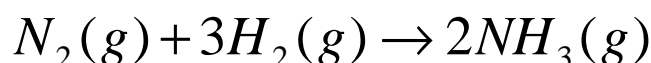
Velocidad media	$v_m = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$
Velocidad	$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$
Unidades	$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$

La velocidad de reacción representa la cantidad de uno de los reactivos que desaparece por unidad de tiempo, o bien la cantidad de uno de los productos que se forman por unidad de tiempo. En lugar de cantidad de sustancia (en moles), se utilizan casi siempre concentraciones, expresadas normalmente en  $\text{mol L}^{-1}$ . Como unidad de tiempo se emplea generalmente el segundo. Por tanto, la **velocidad de reacción se expresa en  $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$** .

### ¿Es constante la velocidad de reacción?

La **velocidad de las reacciones químicas** varía bastante con el tiempo, **disminuyendo conforme se van consumiendo los reactivos**. Esto hace que sea necesario utilizar el concepto de velocidad instantánea de la reacción para un tiempo dado,  $t$ , que se define como la derivada de la concentración (de un reactivo o de un producto) con respecto al tiempo en el momento considerado (la variación de concentración en un tiempo tan pequeño que tiende a cero). No te preocupes, porque no vas a necesitar el cálculo diferencial, pero debes ser consciente de la necesidad de tener conocimientos matemáticos sólidos para poder profundizar en los conocimientos científicos.

Fíjate en una reacción concreta, por ejemplo, en la de formación del amoníaco, según la reacción:



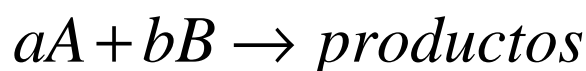
Si en un recipiente introduces nitrógeno e hidrógeno, es evidente que sus concentraciones disminuirán con el tiempo, mientras que la de amoníaco aumentará. Pero como por cada mol de  $N_2$  se consumen tres de  $H_2$ , la velocidad de desaparición de  $H_2$  será tres veces mayor que la del  $N_2$ . 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  $N_2$ .

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

### 1.1 Determinación de las ecuaciones de velocidad

La velocidad de reacción es función de las concentraciones de las sustancias que forman parte en la misma. La **ecuación que relaciona la velocidad y las concentraciones de las sustancias** se denomina ecuación de velocidad.

La ecuación de velocidad se expresa como el producto de una constante por las concentraciones de los reactivos elevadas a una cierta potencia. Para una reacción entre dos sustancias se expresa como:



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

En general, se expresa como el producto de concentraciones de reactivos elevadas a unos coeficientes que se deben determinar experimentalmente:

$$v = k \prod [R]^\alpha$$

#### Orden de reacción

El exponente  $\alpha$  se llama orden de la reacción respecto al reactivo A (**orden parcial**). Asimismo, el exponente  $\beta$  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,  $\alpha$ ,  $\beta$ , ... 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.

### ¿Cómo se determinan ecuaciones de velocidad?

Para una reacción entre dos sustancias, son necesarios datos experimentales de velocidades iniciales en al menos tres experimentos distintos, ya que hay que **determinar tres variables k,  $\alpha$  y  $\beta$** .

Para deducir el orden, puedes seguir este **método**: busca dos experimentos en los que varíe la concentración del reactivo A y que permanezca constante la del reactivo B. Si divides la ecuación de mayor velocidad de reacción por la otra, te quedará una incógnita, uno de los órdenes de reacción.

Al repetir el método con otro par de ecuaciones podrás determinar el otro orden, y despejando en cualquiera de las ecuaciones determinarás la constante de velocidad k.

	$[A]_0 / \text{mol L}^{-1}$	$[B]_0 / \text{mol L}^{-1}$	$V_0 / \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$
<b>Experimento 1</b>	0,05	0,01	$2,5 \cdot 10^{-4}$
<b>Experimento 2</b>	0,05	0,04	$1,0 \cdot 10^{-3}$
<b>Experimento 3</b>	0,15	0,04	$9,0 \cdot 10^{-3}$

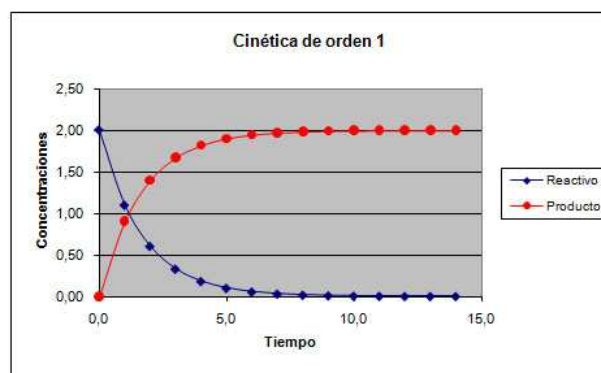
### Orden de reacción y molecularidad

Los exponentes de la ecuación de velocidad indican el número de partículas de cada tipo que chocan entre ellas en una **reacción elemental**, dando lugar a la reacción: si los órdenes parciales son dos y uno, chocan dos moléculas de un tipo y una del otro, por lo que la molecularidad es tres.

## 1.2 Variación de la concentración

También es muy interesante saber la concentración de reactivos que queda sin reaccionar después de un cierto tiempo de haber comenzado la reacción; es decir, disponer de una expresión del tipo  $[R]=f(t)$ .

Si la cinética es de orden 1 en la reacción  $R \rightarrow P$  la expresión es  $[R]=[R]_0 e^{-kt}$  en la que  $[R]$  es la concentración del reactivo R a t unidades de tiempo después de haber comenzado la reacción, siendo  $[R]_0$  la concentración inicial del reactivo y k la constante de velocidad.



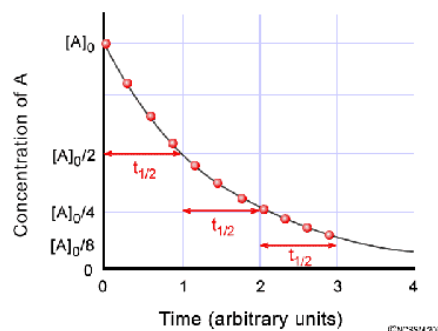
Fíjate en la gráfica y verás que la reacción de desaparición de R es cada vez más lenta, con lo que el tiempo de reacción tiende a ser infinito: cuanto menos reactivo queda, más lentamente reacciona. Como por cada mol de R se forma uno de P, la curva de evolución de la concentración de R es simétrica.

### Vida media

El tiempo necesario para que la concentración de un reactivo se reduzca a la mitad recibe el nombre de vida media. Es una magnitud muy utilizada en otros campos de la ciencia que siguen cinéticas de orden uno, como por ejemplo en el estudio de la radiactividad.

Para calcularla, no tienes mas que sustituir en la ecuación general, teniendo en cuenta que  $[R]=[R]_0/2$ .

Fíjate en la gráfica en que en cada unidad de tiempo, que es precisamente la vida media, la concentración de A se reduce a la mitad.



## 2. Modelos teóricos

Hasta ahora has visto los aspectos fundamentales de la cinética experimental. Pero es muy importante que sepas por qué se producen las reacciones químicas, y seas capaz de interpretar las leyes experimentales. Para ello, has de conocer los **modelos teóricos que explican a escala molecular lo que ocurre al producirse una reacción química** e interpretar la rapidez o lentitud de esa reacción.

Se utilizan dos teorías, de forma que la primera es muy sencilla e intuitiva, y la segunda complementa sus aspectos energéticos:

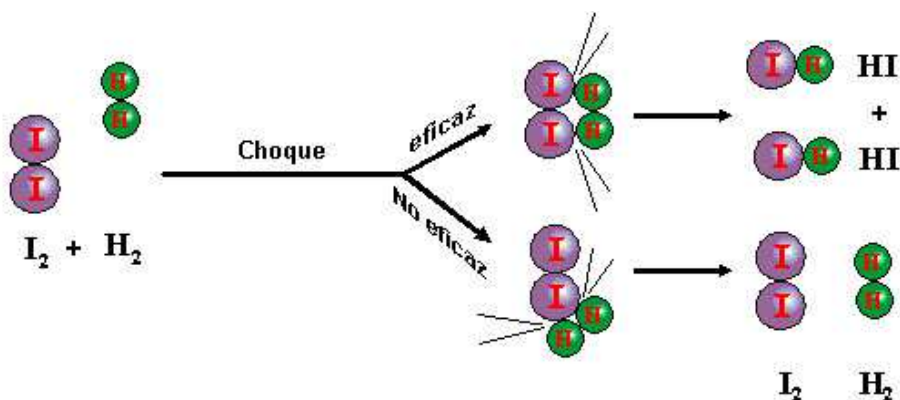
- **Teoría de las colisiones o de los choques**, basada en la teoría cinética de la materia.
- **Teoría del estado de transición**, que se centra en la formación del complejo activado o complejo de transición.

### Teoría de las colisiones

Propuesta por Lewis en 1920, propone que **las reacciones químicas tienen lugar a través de una colisión entre partículas** que produce la formación de moléculas que no estaban presentes antes del choque. Las moléculas pueden ser nuevas porque unos enlaces se han roto, porque se han formado enlaces nuevos o por ambas cosas a la vez.

Ahora bien, dos moléculas pueden chocar entre sí y no verificarse reacción alguna. Para que un **choque sea eficaz**, esto es, **se produzca reacción**, hacen falta al menos dos condiciones:

- Que **las moléculas tengan suficiente energía cinética**, para que al chocar puedan romperse algunos enlaces. Estas moléculas se llaman moléculas activadas, y **la energía mínima requerida se llama energía de activación**.
- Que **el choque se verifique con una orientación adecuada**. Aunque las moléculas tengan la suficiente energía, puede suceder que el choque no sea eficaz, por tener lugar con una orientación desfavorable, como puedes ver en la imagen.



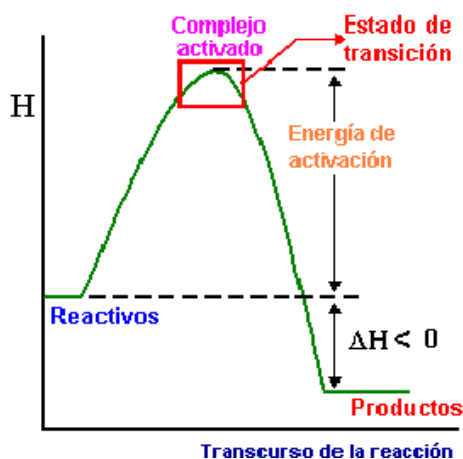
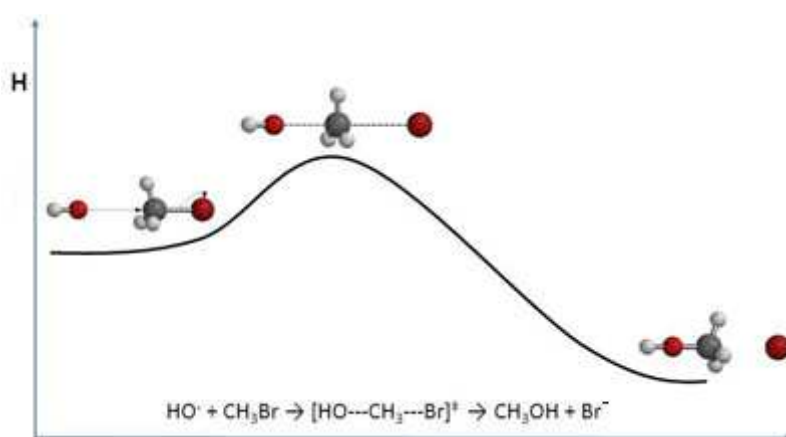
## Orden de reacción y mecanismo de reacción

Si la reacción es elemental, los coeficientes de cada reactivo en la ecuación de velocidad coinciden con los estequiométricos: los reactivos se transforman por choque directamente en productos, y el mecanismo de reacción es simple. En caso contrario, la reacción se produce en fases, formándose sustancias intermedias que reaccionan para transformarse en productos, y hay un **mecanismo de reacción complejo**.

La **molecularidad** es el número de partículas que choca para producir la reacción. Si la reacción tiene un **mecanismo de reacción simple**, coincide con el orden de reacción. La molecularidad no suele ser mayor de tres, ya que es muy improbable que choquen más de tres moléculas con la energía suficiente y la orientación adecuada.

## 2.1 El estado de transición

La teoría de las colisiones se completa con la teoría del estado de transición (Eyring, 1935), en la que se supone que la reacción transcurre a través del llamado **complejo activado** (agregado de átomos más complejo que una molécula sencilla y con mayor contenido energético que los reactivos y productos) o **complejo de transición** (intermedio entre los reactivos y productos).

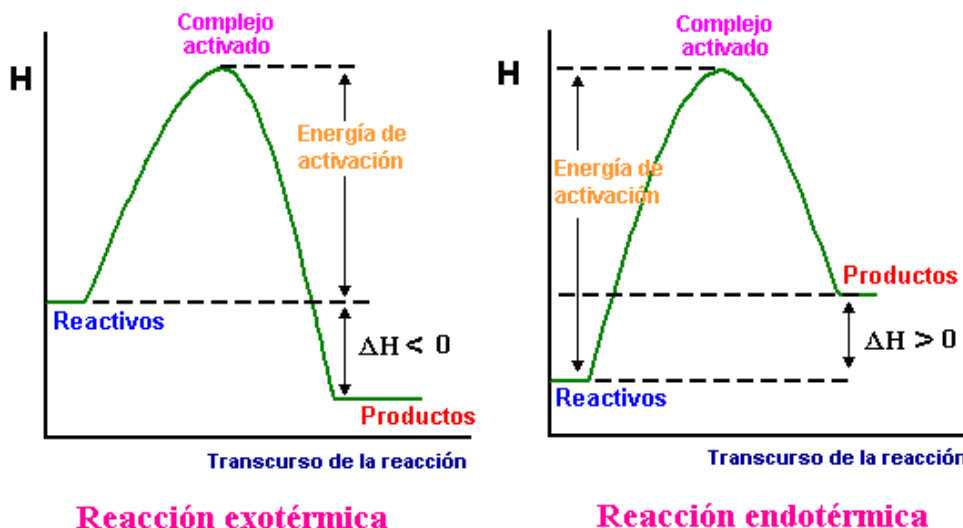


La formación del complejo activado supone que hay que remontar una barrera energética, cuya altura es la **energía de activación,  $E_a$** , para que la reacción pueda producirse. Es evidente que si esta energía de activación es pequeña, habrá muchas moléculas con energía cinética mayor, por lo que muchos choques serán eficaces y será grande la velocidad de reacción. En cambio, si  $E_a$  es grande, muy pocas moléculas tendrán suficiente energía cinética para remontar la barrera, con lo que casi todos los choques serán ineficaces y la velocidad de reacción muy pequeña.

El **complejo de transición** es un agregado constituido por las moléculas reaccionantes, y en el que algunos de los enlaces primitivos se han debilitado (o incluso roto) y se han empezado a formar nuevos enlaces. Como tiene acumulada toda la energía de las moléculas reaccionantes, **es muy inestable**, y se descompone inmediatamente originando los productos de la reacción.

Puedes ver en las imágenes la representación de la barrera de energía en un diagrama entálpico, en cuya cima se sitúa el complejo activado.





### Barreras de energía y carácter térmico

Observa que la energía de activación mínima para una reacción endotérmica tiene que ser superior a la entalpía de la reacción, mientras que en una reacción exotérmica puede ser nula, por lo que suelen ser más rápidas.

Las barreras de energía de las reacciones directa ( $R \rightarrow P$ ) e inversa ( $P \rightarrow R$ ) están relacionadas entre sí determinando el valor de la entalpía de reacción,  $\Delta H$ . A partir de la gráfica, puedes ver que es la diferencia de las barreras de energía de las reacciones directa e inversa:

$$\Delta H = E_a^d - E_a^i$$

### Reacciones exotérmicas muy lentas

En muchos casos es necesario iniciar las reacciones exotérmicas, ya que la energía desprendida en forma de calor al reaccionar las primeras moléculas hace que aumente la temperatura y el contenido energético del resto de reactivos, que superan la barrera de energía con más facilidad.

Por esa razón, **hay reacciones espontáneas muy exotérmicas que, sin embargo, no se observan a temperatura ambiente, ya que la energía de activación es muy grande.** Pero una vez que se provocan mediante una pequeña aportación de energía, pueden desarrollarse a tal velocidad que incluso llegan a ser explosivas.



## 3. Factores de los que depende 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.

### Factores que influyen en la velocidad de reacción

- Naturaleza de los reactivos.
- Concentración.
- Estado físico de los reactivos.
- Temperatura.
- Catalizadores.

### Concentración y estado físico de los reactivos

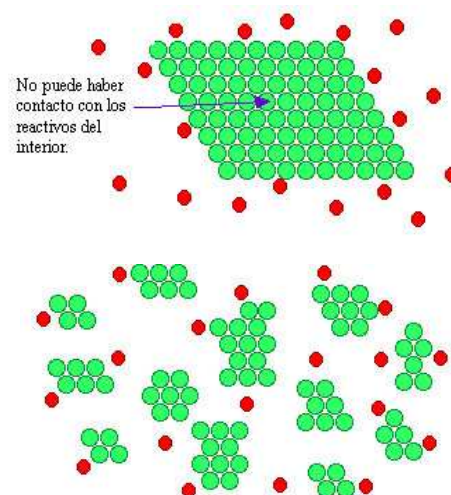
De acuerdo con la teoría de las colisiones, para que se produzca una reacción química tienen que chocar entre sí las moléculas reaccionantes. Ahora bien, según la teoría cinética, el número de choques es proporcional a la concentración de cada uno de los reactivos. Por tanto, la velocidad de reacción será proporcional a la concentración de cada uno de los reactivos.



En las reacciones elementales, la velocidad de reacción es proporcional al producto de las concentraciones de los reactivos elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos. Esta es la llamada **ley de acción de masas**, que utilizarás en el equilibrio químico.

Fíjate en el papel que juega el exceso de una de las sustancias reaccionantes: la cantidad de sustancia de producto formado dependerá sólo del reactivo limitante, por lo que no es posible aumentar la cantidad de producto formado pero sí la velocidad de la reacción.

En el caso de **reacciones heterogéneas**, en las que los reactivos están en fases diferentes, **la reacción sólo tiene lugar en la superficie de contacto de las fases**, por lo que la velocidad de reacción aumenta mucho al aumentar el área de dicha superficie. Por ello, las reacciones pueden ser muy rápidas si los reactivos sólidos se encuentran finamente divididos, como puedes ver en la imagen. Las condiciones más propicias para que una reacción sea rápida es que se verifique entre gases o en disolución, ya que entonces la división alcanza su grado máximo. Por la misma razón, cuando se agita la mezcla reaccionante se separan los productos que se han formado a partir de los reaccionantes, y se facilita el contacto entre más reaccionantes, con lo que aumenta la velocidad de reacción.





Fíjate en la diferente velocidad de la reacción de disolución del cinc por acción del HCl, en la que se forman burbujas de gas hidrógeno. En el tubo de la izquierda hay granalla de cinc, como la de la imagen, mientras que en el de la derecha hay polvo de cinc. En este último la reacción es mucho más rápida.



### Naturaleza de los reactivos

Fíjate en la velocidad que tienen a temperatura ambiente las siguientes reacciones:

- catión hierro (III) (aq) + catión cromo (II) (aq) → catión hierro(II) (aq) + catión cromo(III) (aq); **muy rápida**
- monóxido de nitrógeno (g) + oxígeno (g) → dióxido de nitrógeno (g); **moderada**
- metano (g) + oxígeno (g) → anhídrido carbónico (g) + agua (l); **muy lenta**

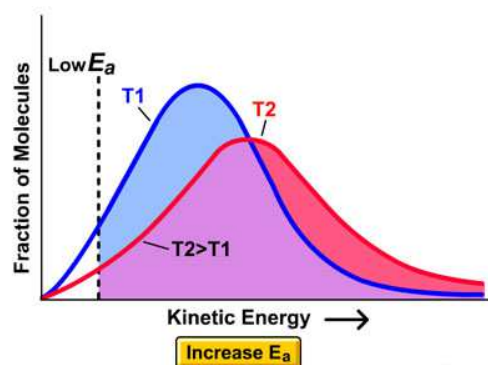
¿A qué se debe esta diferencia en las velocidades? La primera reacción no requiere la ruptura ni formación de enlaces, sino que consiste simplemente en un intercambio de electrones de unos iones a otros. La segunda requiere la ruptura del enlace O=O, y la formación de dos nuevos. Por último, la tercera reacción requiere la ruptura de seis enlaces y la formación de otros seis nuevos. Según se aprecia en estos ejemplos, puede decirse de forma aproximada que, a temperatura ordinaria, las reacciones que no implican un reajuste de enlaces suelen ser muy rápidas. Esto es lo que ocurre en casi todas las reacciones entre iones. En cambio, cuando se requiere la ruptura y formación de varios enlaces, las reacciones suelen ser muy lentas.

Hay incluso reacciones de ecuación estequiométrica compleja como, por ejemplo, la reacción (en disolución acuosa):  $5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^{+} + \text{MnO}_4^{-} \rightarrow 5 \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O}$  que parece que debería ser muy lenta, ya que hay ruptura de cuatro enlaces y formación de ocho y, además, intervienen 14 iones. Sin embargo, experimentalmente se ha comprobado todo lo contrario, es decir, que es muy rápida.

### 3.1 Influencia de la temperatura

El dato experimental más inmediato que se conoce sobre las reacciones químicas es que la velocidad de reacción aumenta con la temperatura. En general, al aumentar la temperatura unos 10 Kelvin, la velocidad varía en un factor comprendido entre 1,5 y 5.

**No todas las moléculas de los reactivos tienen la misma energía cinética**, sino que está distribuida al azar entre todas ellas, de forma que la mayoría tiene una energía cercana a un valor medio, pocas tienen energías grandes y también pocas tienen energías pequeñas. **Al aumentar la temperatura, se hace mayor el porcentaje de moléculas con energías grandes y también la energía media de las moléculas**, con lo que una fracción mayor de partículas tiene energía suficiente para superar la barrera de energía, por lo que aumenta la velocidad de reacción.



©NCSSM 2002

La relación entre la constante de velocidad  $K$  y la temperatura se descubrió por procedimientos experimentales (Arrhenius, 1899). Esta relación se conoce con el nombre de **ley de Arrhenius** y su expresión matemática es:

$$K = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

donde  $A$  es una constante llamada factor de frecuencia,  $R$  la constante de los gases ideales (expresada en unidades de energía),  $T$  la temperatura absoluta y  $E_a$  la energía de activación de la reacción.

La inclusión del término  $E_a$  en la expresión se debe a que, como ya sabes, prácticamente en todas las reacciones es necesario que las moléculas o partículas que colisionan (reaccionan) lo hagan "activamente", esto es, con suficiente energía como para romper sus enlaces.

#### ¿Cuánto vale la barrera de energía?

Para saberlo, solamente has de considerar que hay muchas reacciones que aproximadamente duplican su velocidad al aumentar la temperatura en 10 K, partiendo de temperatura ambiente. Si la velocidad de reacción es doble, es que la  $k$  se ha hecho doble.

Si desarrollas la ecuación de Arrhenius en forma logarítmica a dos temperaturas diferentes, se transforma en:

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}; \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

Restando las dos igualdades y operando resulta que:

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

Esta expresión permite calcular la constante de velocidad para cualquier temperatura conociendo  $E_a$  y la constante a otra temperatura. Sustituyendo:

$$\ln \frac{2k}{k} = \frac{E_a}{8,3143 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left( \frac{1}{293 \text{ K}} - \frac{1}{303 \text{ K}} \right)$$

Resolviendo, la energía de activación en esas condiciones es de 51,2 kJ.

## 4. Catalizadores

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, pero no son verdaderos catalizadores.

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.

### Lo que cambia y lo que no cambia en la catálisis

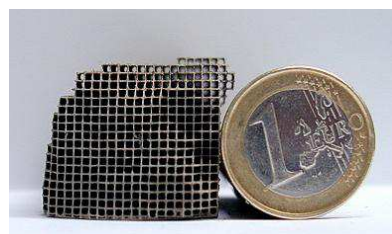
Los **catalizadores afectan a la cinética de la reacción pero no a su termodinámica**: cambian la constante de velocidad y la energía de activación, pero no la entalpía ni la entalpía libre de reacción ( $\Delta H$  y  $\Delta G$ ), ya que son funciones de estado.

## 4.1 Tipos de catálisis

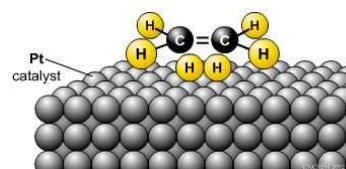
### Catálisis heterogénea

En muchas ocasiones el **catalizador se encuentra en una fase distinta de los reactivos**, por lo que se habla de **catálisis heterogénea**.

El caso típico es la reacción entre gases catalizada por la acción superficial de un sólido. En la imagen puedes ver una forma muy habitual de presentación del catalizador, a través del cual pasa la corriente gaseosa de reactivos. Su superficie activa es muy grande, y sobre ella se adsorben los reactivos, de manera que la ruptura de enlaces es más sencilla y disminuye la energía de activación.



Otro ejemplo lo puedes ver en la hidrogenación del etileno con platino como catalizador o en la síntesis catalítica del ioduro de cinc, con reactivos sólidos y catalizador líquido.



### Catálisis enzimática

Las enzimas son proteínas que catalizan los procesos que determinan la actividad de los organismos vivos. Se trata en la mayoría de los casos de reacciones muy complejas, que a la temperatura corporal, baja desde el punto de vista cinético, serían demasiado lentas para las necesidades de los organismos. Las enzimas son fundamentales para que esos procesos sean suficientemente rápidos.

Por ejemplo, la amilasa que hay en la saliva ayuda a transformar los almidones de la comida en glucosa, más dulce y de digestión más fácil. Por esa razón, si masticas repetidamente una galleta puedes observar un aumento de su dulzor.

Las enzimas actúan de acuerdo con un mecanismo llamado de Michaelis-Menten, en el que la enzima se une al sustrato, formándose un complejo que se descompone originando el producto y regenerando la enzima. Se le suele llamar **mecanismo de "llave-cerradura"**: en la molécula de enzima encajan determinados sustratos y no otros, igual que una llave sirve para una cerradura y no para otra.

## 5. 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.

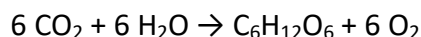
Deben constar en el etiquetado de los productos. Alargan la duración de los alimentos, pero en muchos casos sus posibles efectos nocivos sobre la salud no están bien delimitados.

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 CO<sub>2</sub>. 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).

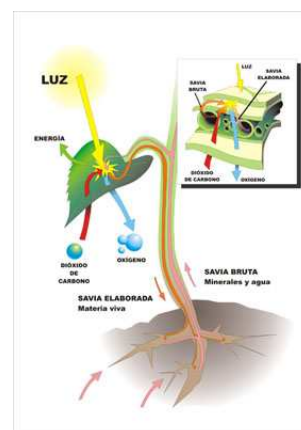
### Fotosíntesis y respiración

La clorofila de las plantas capta energía solar y la utiliza para sintetizar glucosa en el proceso llamado fotosíntesis, que necesita 2816 kJ por mol de glucosa obtenida:



Fíjate en que las plantas transforman el  $\text{CO}_2$  en oxígeno, manteniendo los niveles de  $\text{CO}_2$  dentro de límites razonables. La deforestación, por tanto, contribuye a incrementar el efecto invernadero.

La glucosa es la fuente de energía más importante de los seres vivos. En el hombre proviene de la digestión de los alimentos. En la respiración, la glucosa se oxida, produciendo agua y dióxido de carbono, en la reacción opuesta a la fotosíntesis, liberando precisamente 2816 kJ por mol que reacciona.



Esta oxidación se produce en varias fases y está catalizada por enzimas, con lo que se evita que la energía se libere de golpe, dañando al organismo.

### Convertidores catalíticos en tubos de escape

En los motores de explosión de los automóviles se producen gases contaminantes como el  $\text{CO}$  y el  $\text{NO}$ . 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.

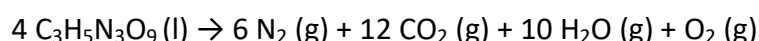
### Cinética del airbag

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!

### Explosivos

Los explosivos son sustancias que se descomponen de forma muy rápida, en un proceso fuertemente exotérmico en el que se liberan gases que producen una presión elevada. Probablemente los más conocidos sean la nitroglicerina y el trinitrotolueno (TNT).

La nitroglicerina es un líquido de aspecto aceitoso tan inestable que explota al agitarlo según la reacción:



El químico sueco Alfred Nobel diseñó un procedimiento para estabilizar la nitroglicerina, empañándola en una sustancia terrosa y elaborando cartuchos de dinamita. La fortuna que ganó con su descubrimiento la utilizó para fundar antes de su muerte los Premios Nobel, que se conceden desde 1901 a personas que han destacado en las diferentes ramas del saber, no sólo científico sino también humanístico.

### 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 matemático 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?

