

TEMA 51

Características de los fenómenos catalíticos y efecto sobre la energía de activación. Aplicaciones en la industria. Naturaleza y propiedades catalíticas de las enzimas

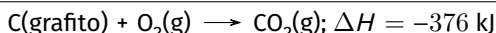
Índice sistemático

- 1 Conceptos previos
 - 1.1 Cinética-Química
 - 1.2 Velocidad de reacción
 - 1.3 Ecuación de la velocidad
 - 1.4 Orden de reacción
 - 1.5 Determinación de la velocidad de reacción
 - 1.6 Ecuación de Arrhenius
 - 1.7 Teoría de las colisiones
 - 1.8 Teoría del estado de transición
 - 1.9 Factores que afectan a la velocidad de reacción
 - 2 Características de los catalizadores
 - 3 Influencia de los catalizadores en las magnitudes cinéticas
 - 3.1 Disminución de la energía de activación
 - 3.2 Disminución del orden de reacción
 - 3.3 Aumento de la constante de activación
 - 4 El equilibrio químico y los catalizadores
 - 5 Catálisis homogénea
 - 5.1 Catálisis homogénea en fase gaseosa
 - 5.2 Catálisis homogénea en fase líquida
 - 5.3 Reacciones catalíticas de obtención industrial de alcoholes
 - 5.4 Reacciones de esterificación
 - 6 Catálisis heterogénea
 - 7 Inhibidores y venenos catalíticos
 - 8 Procesos catalíticos de importancia industrial
 - 9 Catálisis enzimática
 - 9.1 Naturaleza de las enzimas
 - 9.2 Propiedades de las enzimas
 - 9.3 Cinética de las reacciones catalizadas por enzimas
 - 9.4 Inhibición de las reacciones enzimáticas
-

1. Conceptos previos

1.1. Cinética-Química

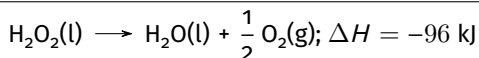
El objetivo fundamental de la Cinética-Química es el estudio dinámico de las reacciones químicas, es decir, el estudio de la velocidad con que se llevan a cabo las reacciones y del camino por el que éstas transcurren.



Combustión del carbono

Si se exponen trozos de grafito al aire, la combustión es imperceptible.

Una ecuación termoquímica expresa las relaciones estequiométricas entre los reactivos y los productos y la variación calorífica que ocurre, pero no es indicativa de la velocidad con que se produce una reacción ni del mecanismo a través del cual se desarrolla. Entendemos por velocidad de reacción la variación de concentración de uno de los reactivos respecto al tiempo, o el número de moles de un reactivo que se convierten en productos por unidad de tiempo.



Descomposición del peróxido de hidrógeno

Esta reacción es menos exotérmica que la anterior y sin embargo puede verificarse explosivamente.

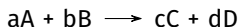
Como hemos indicado, el aspecto estático de una reacción, es decir, la dirección y extensión con que se produce, cuyo estudio se hace con ayuda de la Termodinámica, no nos proporciona información directa para analizar cómo varía la velocidad del proceso. El calor de reacción, ΔH , no nos da una medida de la rapidez con que se produce una reacción química, pues hay reacciones muy exotérmicas que se desarrollan lentamente, como ocurre con la combustión del grafito, o reacciones poco exotérmicas que se producen incluso explosivamente, como sucede en la descomposición del peróxido de hidrógeno.

La velocidad de una reacción depende de una serie de etapas individuales por medio de las cuales los reactivos se transforman en productos. Algunas se verifican en una sola etapa, pero la mayoría ocurren en una secuencia de etapas. A la etapa o etapas que intervienen en el desarrollo de una reacción, es decir, al camino por el que ésta transcurre, se le denomina mecanismo de reacción. El mecanismo de una reacción es el conjunto de procesos elementales que tienen lugar a la vez o por etapas y que dan lugar a la velocidad de reacción total observada.

1.2. Velocidad de reacción

La velocidad de una reacción se define como la variación con el tiempo de la concentración de una de las sustancias que intervienen en la reacción. Consideremos

la siguiente expresión general de una reacción:



Si la velocidad se define a partir de un reactivo, la velocidad tiene signo negativo, y la disminución de la concentración del mismo se representa por:

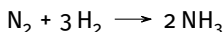
$$v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t}, \text{ o para una variación infinitesimal } v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$$

También se puede expresar como la variación de la concentración de uno de los productos respecto al tiempo:

$$v = +\frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t}, \text{ o para una variación infinitesimal } v = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt}$$

En este caso se indica el aumento de concentración del producto con el signo +.

Expresión de la velocidad de la reacción de síntesis del amoníaco



$$v = -\frac{d[N_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NH_3]}{dt}$$

1.3. Ecuación de la velocidad

Se puede comprobar experimentalmente que la velocidad de una reacción es directamente proporcional a la concentración de las sustancias reaccionantes, pudiendo estar dicha concentración elevada a un exponente que depende de los coeficientes de los reactivos en la etapa de mayor importancia cinética.

La ecuación de velocidad de una reacción relaciona la velocidad con las concentraciones de las sustancias que intervienen en la reacción.

No es posible predecir la ecuación de velocidad a partir de la ecuación estequiométrica de la reacción, sino que es necesario determinarla experimentalmente. En la mayoría de los casos, la ecuación de velocidad puede expresarse como el producto de las concentraciones de los reactivos elevadas a unos determinados coeficientes. Por ejemplo, para la expresión general anterior:

$$v = k[A]^{u_1} \cdot [B]^{u_2}$$

k es la llamada **constante de velocidad**. Los exponentes pueden ser números enteros sencillos, aunque también fraccionarios, dependiendo de la complejidad de la reacción, pero no tienen por qué coincidir, en general, con los coeficientes estequiométricos de la ecuación química.



Para la reacción $I_2 + H_2 \rightarrow 2HI$ la ecuación de velocidad es

$$v = k \cdot [I_2] \cdot [H_2]$$

Como en la reacción anterior intervienen sólo gases y la presión parcial de cada componente es proporcional a la concentración, en lugar de concentraciones, si se toman presiones, $P_i = P_t \cdot X_i$, resulta $v = kP_{I_2} \cdot P_{H_2}$.

1.4. Orden de reacción

El orden de reacción es la suma de los exponentes a que están elevadas las concentraciones en la ecuación de velocidad. Podíamos decir también que el orden de reacción es el número de moléculas de cuya concentración depende la velocidad de reacción.

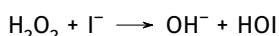
Para el tipo de ecuación indicado antes, el orden de reacción es $ru = u_1 + u_2$, siendo u_1 y u_2 los coeficientes de los reactivos que intervienen en la etapa que determina la velocidad de reacción.

La determinación del orden de reacción se realiza experimentalmente.

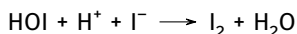
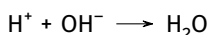
Para una reacción que transcurre en varias etapas, el orden de reacción, determinado experimentalmente, nos puede permitir conocer el mecanismo válido, que corresponderá a una de las etapas lentas, la cual es la que determina la velocidad de reacción.

Por ejemplo, el mecanismo postulado para la reacción de oxidación del ion yoduro, I^- , por el peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , en disolución ácida, para dar yodo, I_2 , y agua, implica tres etapas:

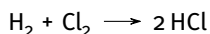
Una lenta:



y dos etapas rápidas



Si la reacción del cloro con el hidrógeno se realiza sobre agua saturada de los gases reaccionantes, resulta ser de orden cero, pues las concentraciones de cloro e hidrógeno no varían, ya que el HCl se va disolviendo en el agua conforme se obtiene. Sin embargo la reacción es bimolecular:

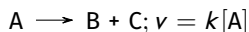


En el caso de la reacción del hidrógeno con el yodo, para dar yoduro de hidrógeno, sí coincide el orden con la molecularidad, ya que es bimolecular y de segundo orden.

La etapa más lenta, llamada **etapa limitante**, determina la velocidad de la reacción total y dependerá sólo de las concentraciones de los reactivos que intervengan en esa etapa.

Según el orden de reacción, las reacciones químicas se clasifican:

- Reacciones de primer orden, $u = 1$,

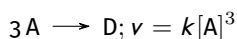
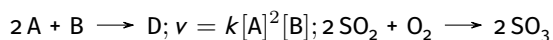
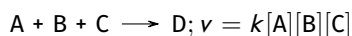


por ejemplo: $N_2O_5 \longrightarrow N_2O_3 + O_2$

- Reacciones de segundo orden, $u = 2$,



- Reacciones de tercer orden, $u = 3$,



También son posibles reacciones de orden cero, en las que $v = k$, es decir, la velocidad es independiente de la concentración de todas las sustancias.

1.5. Determinación de la velocidad de reacción

La medida experimental de las velocidades de reacción se reduce a la medida de las concentraciones a lo largo del tiempo a determinadas temperaturas. Basta con provocarla e ir midiendo, a intervalos regulares de tiempo, las concentraciones de uno de los reactivos. Si representamos en una gráfica concentración frente al tiempo, la pendiente de la tangente a la curva en cada punto nos indica la velocidad de reacción en cada instante.

1.5.1. Medida de concentraciones

Para no variar las condiciones de reacción, la medida de las concentraciones no se efectúa con porciones aisladas del sistema sino por métodos que permitan medir alguna propiedad física del sistema que esté directamente relacionada con la concentración. Esta propiedad puede ser la variación de volumen, la presión en recipiente cerrado, la conductividad eléctrica, el índice de refracción, la intensidad de color, etc. En algunos casos, la reacción es tan rápida que se requieren medidas especiales y automatizadas.

1.5.2. Determinación de la velocidad a partir de la constante de velocidad

Para el estudio cinético de una reacción, primero se determina experimentalmente la concentración inicial de los reactivos y la que poseen al cabo de cierto tiempo. Con estos

datos se puede hallar la constante de velocidad de dos formas: analítica y gráficamente. Con el dato de la constante de velocidad y el orden de reacción de cada reactivo se calcula la velocidad de reacción.

Supongamos que la ecuación de reacción es $A \rightarrow B$ y que la concentración inicial de A es $[A_0] = c_0$ mol/l.

Al cabo de determinado tiempo t , la concentración de A será $[A_t] = c_0 - x$, siendo x la concentración de A que ha reaccionado en un tiempo t .

Concentración	A	\rightarrow	B
Inicial	c_0		0
Al cabo de t	$c_0 - x$		x

La velocidad en cualquier instante será proporcional a la concentración c de A, es decir: $v = -\frac{dc}{dt} = kc$ (signo - para indicar que la concentración de A disminuye conforme avanza el tiempo).

Separemos variables en la ecuación anterior:

$-\frac{dc}{c} = k dt$, e integrando $-\ln c = kt + k'$ cuando $t = 0$, $c = c_0$ y queda $-\ln c_0 = k'$, sustituyendo en la anterior $-\ln c = kt - \ln c_0$; $\ln c_0 - \ln c = kt$; $\ln(c_0/c) = kt$; de donde:

$$\ln(c/c_0) = -kt$$

o también $c/c_0 = e^{-kt}$; y la ecuación general que expresa la concentración de la sustancia reaccionante al cabo de cierto tiempo t será:

$$c = c_0 \cdot e^{-kt}$$

Como la concentración c al cabo de cierto tiempo t es $c_0 - x$, sustituyendo en la ecuación logarítmica anterior da

$$\ln(c_0 - x/c_0) = -kt$$

La **conversión al cabo de t** , o concentración de A que ha reaccionado en este tiempo, se obtiene despejando x en la ecuación anterior

$$c_0 - x/c_0 = e^{-kt}; c_0 - x = c_0 \cdot e^{-kt}; \quad \text{y despejando } x :$$

$$x = c_0(1 - e^{-kt})$$

Para conocer la velocidad de reacción se puede determinar la constante de velocidad k . Esto se puede conseguir partiendo de la expresión logarítmica anterior $\ln(c_0/c_0 - x) = kt$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - x}$$

que es la ecuación fundamental de las reacciones de primer orden, que nos permite calcular la constante de velocidad, al sustituir los valores experimentales obtenidos, y posteriormente la velocidad de reacción sustituyendo k en la ecuación de la velocidad.

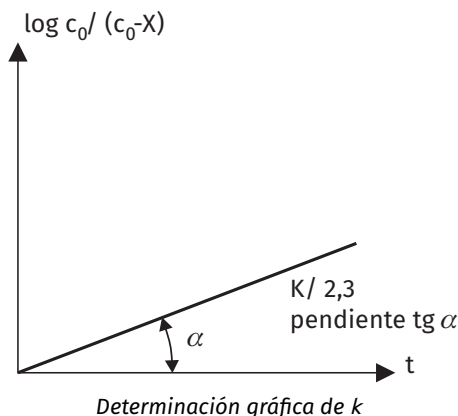
Como la concentración inicial es muy difícil de calcular, se toman dos instantes de t conocidos. La concentración al cabo de t_1 es $c_0 - x_1$ y al cabo de t_2 es $c_0 - x_2$:

$$k = \frac{2,3}{\Delta t} \log \frac{c_0 - x_1}{c_0 - x_2}$$

También podemos calcular k gráficamente. Si despejamos t en la ecuación fundamental:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{c_0 - x} = \frac{\ln c_0}{k} - \frac{1}{k} \ln(c_0 - x)$$

y representamos en los ejes de coordenadas t frente a $\ln(c_0 - x)$ obtendremos una recta de pendiente $1/k$ y de ordenada en el origen $\ln c_0/k$. Tanto con una como con otra se puede calcular k .



La determinación gráfica de k se podría haber hecho también a partir de la ecuación

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - x}; \quad \log \frac{c_0}{c_0 - x} = (k/2,3) \cdot t$$

Se representa el primer miembro frente al tiempo y se obtiene una recta que pasa por el origen de coordenadas y cuya pendiente es $k/2,3$.

1.5.3. Determinación del orden de reacción

Para determinar el orden de una reacción se puede seguir el procedimiento gráfico a partir de la ecuación cinética. Una vez obtenidos los datos experimentales, se representan las correspondientes ordenadas frente al tiempo hasta que aparece una línea recta, y según la ordenada utilizada tendremos el orden de reacción.

1.6. Ecuación de Arrhenius

En 1889, Arrhenius demostró que la constante de velocidad de una reacción crece de forma exponencial al aumentar la temperatura. La relación empírica encontrada se denominada ecuación de Arrhenius, y se expresa como:

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

siendo el factor exponencial A la llamada **constante de Arrhenius**, E_a la **energía de activación** o energía necesaria para que el choque molecular dé lugar a reacción, R la constante de los gases perfectos y T la temperatura absoluta.

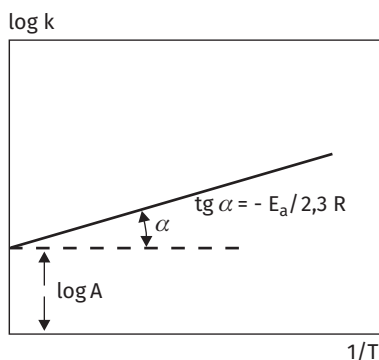
La forma logarítmica de la ecuación es $\ln k = \ln A - E_a/RT$; ó $\log k = -E_a/2,3RT + \log A$.

Si representamos gráficamente $\log k$ frente a $1/T$ se obtiene una recta de pendiente $E_a/2,3R$ y ordenada en el origen $\log A$. Por tanto, las constantes empíricas E_a y A se pueden determinar a partir de la pendiente y ordenada en el origen de la recta que representa la variación de k con la temperatura. También se pueden obtener estas constantes con dos valores de k y de sus correspondientes T :

$$\log k_1 = -E_a/2,3RT_1 + \log A$$

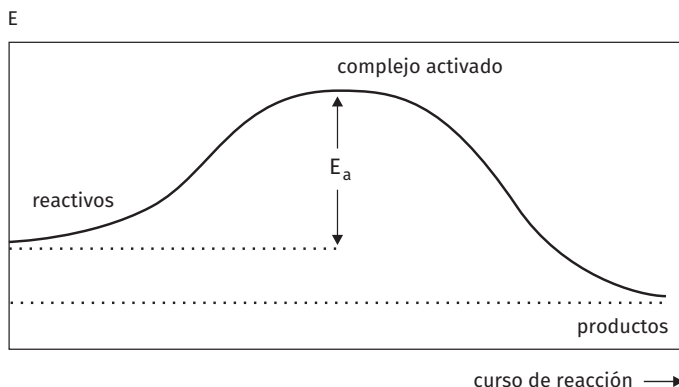
$$\log k_2 = -E_a/2,3RT_2 + \log A$$

restando: $\log k_2 - \log k_1 = -E_a/2,3RT_2 + \log A + E_a/2,3RT_1 - \log A = \log k_2/k_1 = -E_a/2,3RT_2 + E_a/2,3RT_1 = (-E_a/2,3R)(1/T_1 - 1/T_2)$, de donde se puede despejar la energía de activación.



Gráfica de la ecuación de Arrhenius

Para encontrar una justificación molecular acerca de la naturaleza de A y E_a , con objeto de describir el significado de k , Arrhenius desarrolló un primer estudio teórico-cualitativo. Supuso que se forma inicialmente una especie hipotética de alta energía, llamado **complejo activado**, cuya energía respecto a los reactivos viene dada por E_a . Al representar en un diagrama la energía de una reacción frente al curso de reacción se obtiene una gráfica que indica la variación de la energía durante la reacción, incluyendo el paso por el complejo activado.



La teoría de Arrhenius es cualitativa, da una explicación de la energía de activación, pero no obtiene ningún valor teórico de la misma, ni interpreta el factor A. Otras teorías posteriores, más elaboradas y más cuantitativas, han apoyado estas ideas originales, tales como la teoría de las colisiones y la teoría del estado de transición.

Todas estas teorías utilizan, para explicar las observaciones realizadas al estudiar la velocidad de una reacción, dos ideas fundamentales:

- La velocidad de reacción depende de la frecuencia con que choquen las partículas reaccionantes y de los choques eficaces, es decir, de los que proporcionen energía para iniciar la reacción.
- Existe un equilibrio práctico entre los reactivos y un estado intermedio de transición, siendo éste inestable.

La teoría de las colisiones interpreta el valor de A. Y la teoría del estado de transición interpreta el significado de E_a y del calor de reacción, ΔH , a partir de la energía de activación de los reactivos y productos.

1.7. Teoría de las colisiones

Esta teoría, aplicable sólo a reacciones en fase gaseosa, se basa en la idea de que las reacciones pueden ocurrir tan sólo como resultado del acercamiento mutuo o choque de las moléculas de los reactivos.

Pero no todas las colisiones dan lugar a reacción sino sólo las que son capaces de hacer que las moléculas adquieran un estado excepcionalmente alto de energía. Las moléculas han de estar activadas para poder entrar en reacción. Experimentalmente el número de moléculas, n_i , con la energía suficiente para que se produzca la reacción viene dado por:

$n_i = n_0 \cdot e^{-E_a/RT}$, donde n_0 es el número total de moléculas por unidad de volumen. Si suponemos que la velocidad de reacción es proporcional al número de moléculas activadas, $v = Z \cdot n_i$, y sustituimos en la ecuación anterior.

$v = Z \cdot n_0 \cdot e^{-E_a/RT} = Z \cdot e^{-E_a/RT} \cdot c$; donde consideramos que n_0 equivale a la concentración de reactivo, c . Como la velocidad de reacción es, en general, $v = k \cdot c$, obtenemos finalmente:

$$k = Z \cdot e^{-E_a/RT}$$

El valor Z se llama *frecuencia de colisión* y representa el número de colisiones por unidad de tiempo y volumen, cuando hay sólo una molécula de cada reactivo por unidad de volumen.

La constante Z no coincide con la de Arrhenius, A . Esto se debe a que no basta con que las moléculas posean una determinada energía, sino que es necesario además que tengan una orientación determinada para que el choque sea eficaz. Para corregir esta circunstancia, se introduce un factor estérico, P , que indica el porcentaje de moléculas activadas, o mejor, la probabilidad de que las moléculas choquen con la orientación adecuada, en la ecuación de la teoría de las colisiones, de tal manera que la constante de Arrhenius, A , es igual a $P \cdot Z$.

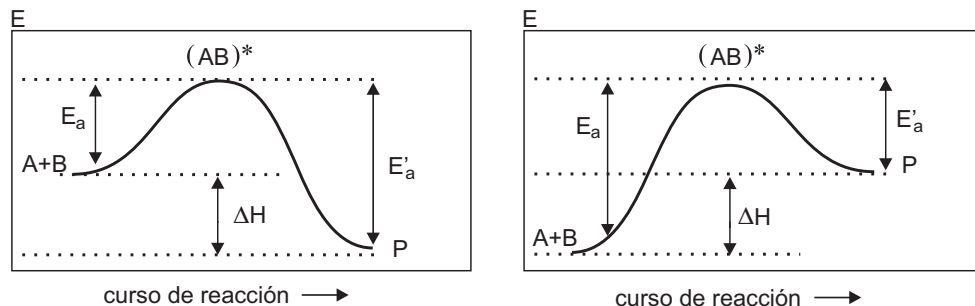
1.8. Teoría del estado de transición

Así como la Teoría de las colisiones se basa en conceptos cinético-moleculares, la del estado de transición utiliza conceptos termodinámicos. Interpreta la variación de la constante de velocidad con la temperatura suponiendo la existencia de una barrera inicial de energía que debe ser superada por los reactivos para que tenga lugar la reacción.

La diferencia entre la energía de activación de los reactivos y la de los productos es la variación total de energía,

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

es decir, el calor liberado (r. exotérmica) o absorbido (r. endotérmica) o calor de reacción.



Diagramas de entalpía

1.9. Factores que afectan a la velocidad de reacción

La constante de velocidad de una reacción química y, por tanto, la velocidad de reacción, se determina a partir de datos empíricos. Si éstos varían, porque las condiciones en que se desarrolla la reacción cambian, los valores de la velocidad también se modifican.

Los factores que influyen en la velocidad de reacción son la temperatura, la naturaleza de los reactivos, la superficie de contacto, la concentración de los reactivos y los catalizadores, sustancias que intervienen en determinadas reacciones para acelerarlas o decelerarlas.

Al tratar la ecuación de Arrhenius hemos expuesto la **influencia de la temperatura** sobre la velocidad de reacción. Al suministrar energía, en forma de calor, a los reactivos, con el consiguiente aumento de su energía interna, la agitación molecular de estas sustancias aumenta, lo que se refleja en un aumento de la temperatura. De esta forma, la probabilidad de que se produzcan choques eficaces se hace mayor. Por tanto, un aumento de la temperatura hace crecer la velocidad de reacción.

La mayoría de las reacciones que se desarrollan con tiempo mitad entre unos minutos y unas pocas horas tienen valores de E_a de unos 80 kJ. En estas reacciones se puede comprobar por medio de la ecuación de Arrhenius que la velocidad se duplica o triplica cuando la temperatura aumenta 10°C .

La **naturaleza de los reactivos** también afecta a la velocidad de reacción. Los reactivos muy estables poseen elevadas energías de enlace, por lo que se necesitan choques de muy alta energía que proporcionen la necesaria energía de activación. Por ejemplo, la plata reacciona muy lentamente con el oxígeno, incluso a la llama, mientras que el magnesio lo hace muy rápidamente en las mismas condiciones.

A mayor **superficie de contacto** de los reactivos que intervienen en una reacción heterogénea, mayor es la probabilidad de que se produzcan choques eficaces y aumente la velocidad de reacción. En general, reaccionan con mayor rapidez los gases que los líquidos y, éstos, que los sólidos. La velocidad de reacción de estos últimos se hace apreciable cuando están en disolución.

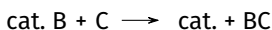
El **estado de división** influye en la velocidad de reacción, puesto que al dividir las sustancias la superficie de contacto aumenta. De ahí que los sólidos pirofóricos, es decir, finamente divididos, reaccionen, mediante inflamación, incluso en contacto con el oxígeno del aire, como ocurre con el hierro, carbono (hulla), fósforo, cinc, etc., pulverizados.

En los procesos de una sola etapa, al aumentar la **concentración de los reactivos**, también lo hace la velocidad, ya que es mayor la probabilidad de choques eficaces que proporcionen energía de activación suficiente para superar la barrera inicial. Hay que recordar que la velocidad depende de la concentración de los reactivos, como vimos en la ecuación de velocidad.

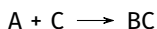
Por último, existen sustancias que, incluso en cantidades muy pequeñas, modifican enormemente la velocidad de reacción. Son los **catalizadores**, cuyas características, aplicaciones y efectos sobre las reacciones pasamos a exponer a continuación.

2. Características de los catalizadores

En una reacción catalizada por cat.:



La reacción global (suma) es:



Un catalizador no se gasta en la reacción. La molécula portadora queda libre al final, lista para catalizar la reacción.

Existen muchas reacciones que tienen lugar lentamente al mezclar exclusivamente los reactivos. Sin embargo, al añadir determinadas sustancias, modifican su velocidad. Estos hechos se denominan fenómenos catalíticos, y las sustancias responsables se conocen como catalizadores.

La catálisis es, por tanto, el proceso por el cual una reacción modifica su velocidad al añadirle un catalizador. Los catalizadores se utilizan prácticamente en todos los procesos industriales y también intervienen en numerosos procesos fundamentales de los seres vivos (biocatalizadores).

Las características principales de los catalizadores son que:

- Actúan formando un complejo activado de menor energía.

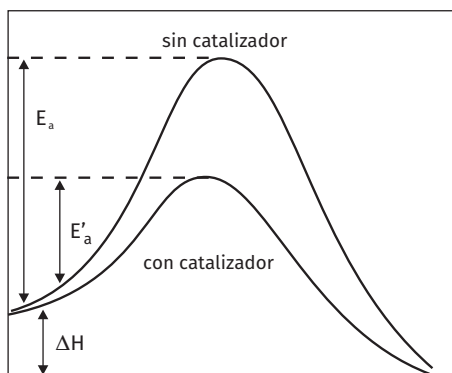


Diagrama de energía

- No modifican su composición química cuando intervienen en una reacción.
- Poca cantidad de catalizador es suficiente para producir la transformación de grandes cantidades de reactivos, ya que en principio no se consumen, es decir, se recuperan al final de la reacción.
- Sólo modifican la velocidad de reacción y, por tanto, no pueden hacer que se produzcan reacciones que sin su presencia no ocurrirían.

- No modifican los aspectos termodinámicos de la reacción. Recordemos que la variación de energía libre, ΔG , es una función de estado y sólo depende de los estados inicial y final de la reacción. No importa si el proceso está o no catalizado.
- Pueden acelerar la reacción (catalizadores positivos) o retardarla (catalizadores negativos); si se trata de una reacción reversible, el catalizador modifica la velocidad en ambos sentidos, es decir, no desplaza el equilibrio pero sí hace que se consiga antes; ciertas sustancias, llamadas *venenos catalíticos*, pueden retrasar la acción del catalizador; cuando un catalizador presenta poca acción catalítica, puede añadirse pequeñas cantidades de otras sustancias, llamadas *promotores*; por ejemplo, en la síntesis del amoníaco se utilizan pequeñas cantidades de óxidos de aluminio y potasio para aumentar la actividad del hierro, que se puede utilizar como catalizador.
- Son selectivos, es decir, sólo modifican la velocidad de una reacción específica, no afectando a las demás, y de ahí que un catalizador sea capaz de favorecer un camino de reacción entre muchos posibles; sin embargo, en algunos casos, tales como en la catálisis ácida y base, hay catalizadores generales.
- Su elección es compleja y su fundamento no se conoce bien, especialmente en la catálisis heterogénea, por lo que es necesario realizar ensayos con varios catalizadores para elegir el más satisfactorio.

3. Influencia de los catalizadores en las magnitudes cinéticas

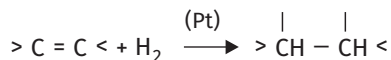
3.1. Disminución de la energía de activación

El catalizador provoca una **disminución de la energía de activación**, aumentando la velocidad de reacción.

El catalizador no modifica las concentraciones de los reactivos y se regenera al final, sólo interviene provocando la formación de un compuesto intermedio de menor energía que permite a los reactivos traspasar la barrera energética inicial con mayor facilidad, es decir, con menor energía de activación, E'_a , que la de la reacción sin catalizador, E_a . Según la ecuación de Arrhenius, si disminuye la energía de activación, aumenta la constante de velocidad y por tanto la velocidad de reacción.

La variación de entalpía de una reacción, ΔH , no se modifica, como se puede apreciar en los diagramas entálpicos, puesto que se trata de una función de estado, al igual que la variación de entropía, ΔS , y la de energía libre, ΔG . Los valores de estas magnitudes se determinan a partir de los del estado inicial y final y, en éstos, la energía del sistema no cambia por la presencia de un catalizador.

Cuando un alqueno se hidrogena para dar un alcano se desprende calor. Sin embargo, a pesar de las condiciones termodinámicas favorables, no existe reacción al mezclar simplemente dichas sustancias. Esto es debido a que la energía de activación de esta reacción es demasiado grande. Cuando se añade un catalizador (un metal en dispersión, tal como el paladio o el platino), el hidrógeno reacciona rápidamente, pues se ha rebajado la energía de activación de la reacción global. Este efecto se aprecia en el diagrama de energía.



En el laboratorio, se puede comprobar la acción de diversos catalizadores y reflexionar sobre su importancia en todo tipo de reacciones. Por ejemplo, la descomposición del peróxido de hidrógeno se acelera si se añade una pequeña cantidad de dióxido de manganeso, la combustión del azúcar se inicia en presencia de ceniza, la degradación del almidón a azúcares simples se puede realizar con una pequeña cantidad de saliva, etc.

3.2. Disminución del orden de reacción

El catalizador **disminuye el orden de reacción** pudiendo aumentar la velocidad de reacción. Es más fácil romper una molécula activada con la energía que proporciona el choque de otras dos; luego, aunque el catalizador disminuye el orden de la reacción, al combinarse con un reactivo, hace que la reacción se acelere.

3.3. Aumento de la constante de activación

El catalizador **aumenta la constante de activación**, por lo que aumenta k y, por tanto, v . La formación del complejo activado supone un aumento de entropía de activación, ya que es un estado desordenado y lábil. Como la A y la variación de entropía están relacionadas por una ecuación de la forma:

$$A = \text{Cte} \cdot e^{\Delta S^*/R}$$

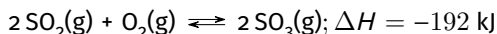
siendo $\Delta S^* = S_{\text{reactivos}} - S_{\text{complejo activado}}$, al aumentar la entropía de activación aumenta la constante A de Arrhenius.

4. El equilibrio químico y los catalizadores

Las reacciones reversibles son aquellas en las que se alcanza el equilibrio químico entre los reactivos y los productos. Esto se consigue cuando la velocidad del proceso directo es igual a la del proceso inverso o, de manera termodinámica, $\Delta G = 0$.

Los catalizadores no producen ningún desplazamiento en el equilibrio. Simplemente alteran la velocidad con que se consigue el equilibrio. Modifican tanto la velocidad de la reacción directa como la velocidad de la reacción inversa.

Veamos una reacción de importancia industrial, la de obtención del trióxido de azufre por oxidación del dióxido. En el equilibrio:



Al ser exotérmica, una temperatura baja favorece la formación de trióxido, es decir, la reacción está muy desplazada hacia la derecha si la temperatura se mantiene baja.

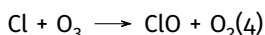
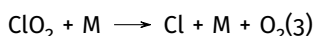
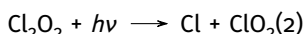
Pero a temperatura alta la reacción es lenta. Si queremos trabajar a una temperatura a la que el equilibrio sea favorable para obtener trióxido de azufre (400 – 450°C) y que al mismo tiempo aumente la velocidad deberemos utilizar un catalizador. Se utiliza platino finamente dividido o pentaóxido de divanadio.

5. Catálisis homogénea

Se denomina así al tipo de catálisis en el que el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos. Normalmente la catálisis homogénea la llevan a cabo los llamados catalizadores portadores. Éstos se unen a alguno de los reactivos y lo transportan, facilitando la reacción con otros reactivos, para después liberarlo, de manera que el catalizador quede dispuesto para actuar con otra molécula de reactivo.

Una catálisis homogénea con intervención de catalizadores portadores es la causa del *agujero de ozono*. En la descomposición del ozono en oxígeno, los CFC (clorofluorocarbonos) aportan el cloro necesario para catalizar la reacción: cuando se acumulan en la Antártida y en presencia de la luz solar (por eso el agujero crece en el verano antártico) el cloro cataliza la descomposición del ozono en oxígeno.

Ciclo catalítico de descomposición del ozono estratosférico en oxígeno por acción de formas activas del cloro, tales como el cloro atómico, su monóxido e hidróxido y el nitrito de cloro, procedentes de la fragmentación, por medio de la radiación UV, de los CFC emitidos a la atmósfera:

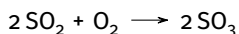


y de nuevo a (1)

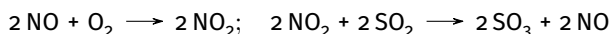
M es una molécula del medio, generalmente O₂ o N₂.

5.1. Catálisis homogénea en fase gaseosa

Por ejemplo, la reacción de oxidación del SO₂ a SO₃ es muy lenta, pero si se añade NO, en lugar de un catalizador sólido, la velocidad de reacción aumenta. Veamos la reacción citada:



En presencia de monóxido de nitrógeno (catálisis homogénea):

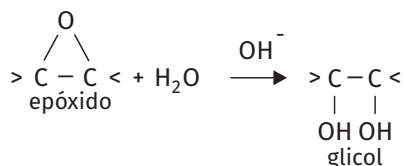


y la velocidad aumenta mediante este mecanismo.

5.2. Catálisis homogénea en fase líquida

Vamos a estudiar como ejemplo la catálisis ácida y básica, aunque también se pueden tratar casos de reacciones orgánicas, como veremos más adelante.

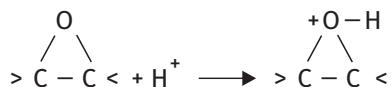
Una reacción catalizada por el ion hidróxido es el de la hidrólisis de un epóxido:



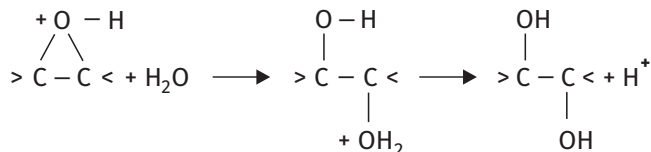
El mecanismo consiste en que el ion hidróxido ataca al epóxido en una etapa lenta dando una sustancia intermedia, el hidroxialcóxido, que reacciona luego rápidamente con el agua dando glicol y regenerando el ion hidróxido. La reacción no consume hidróxido; se trata de un catalizador. La velocidad de reacción vendrá dada por la etapa lenta:

$$v = k[\text{epóxido}][\text{OH}^-]$$

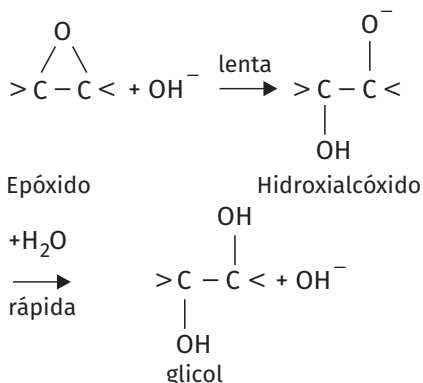
Esta reacción de hidrólisis de un epóxido también puede ser catalizada por un ácido. El protón del ácido se adiciona sobre el oxígeno del epóxido en etapa rápida reversible



después se adiciona la molécula de agua dando un estado de transición en etapa lenta, determinante de la velocidad de reacción, y, por último, se obtiene el diol y se recupera el protón del ácido:

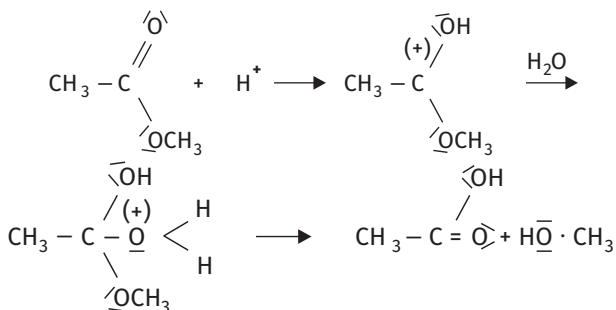


En ocasiones la catálisis ácida, o básica, puede realizarse a través de un ácido, o de una base, tipo Lewis, sin protones ni iones hidróxido definidos. Si cualquiera de los ácidos puede catalizar una reacción se trata de una catálisis ácida general, o también podría ser catálisis básica general si se parte de una base.

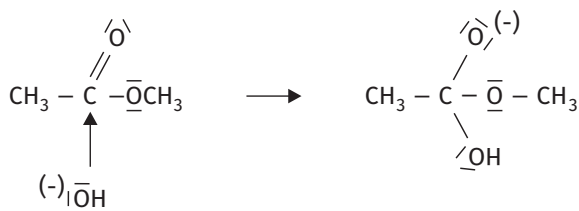


Mecanismo de una catálisis básica

Otro ejemplo de catálisis ácido-base es la hidrólisis del acetato de metilo, que puede ser catalizada lo mismo por un ácido que por una base. Se trata de una saponificación cuyo mecanismo es de sustitución electrófila de un protón:

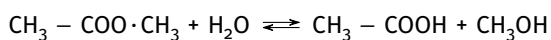


La reacción puede ser catalizada también por una base:



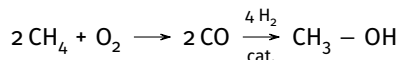
Saponificación del etanoato de metilo

En disolución neutra, el etanoato de metilo se hidroliza muy lentamente:

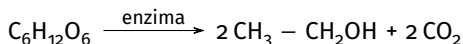


5.3. Reacciones catalíticas de obtención industrial de alcoholes

El metanol se obtiene por hidrogenación catalítica del monóxido de carbono:



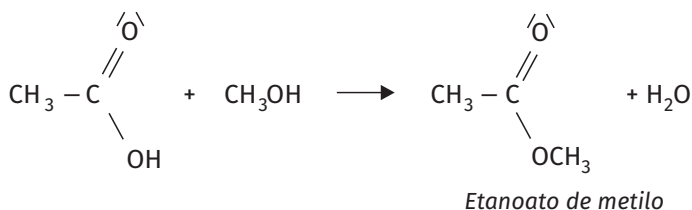
El etanol se obtiene por fermentación enzimática de los azúcares:



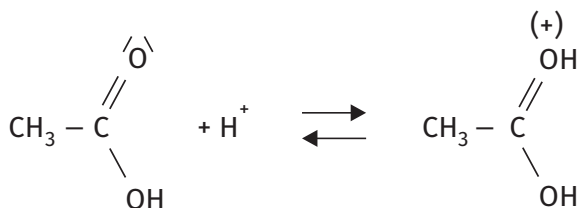
La fermentación alcohólica consiste en la transformación de la glucosa, contenida en la uva o en otros frutos, en dos moléculas de etanol y dos de dióxido de carbono. Se realiza mediante enzimas específicas contenidas en levaduras del género Saccharomyces. Es la base de la fabricación de bebidas alcohólicas como el vino, la cerveza o la sidra.

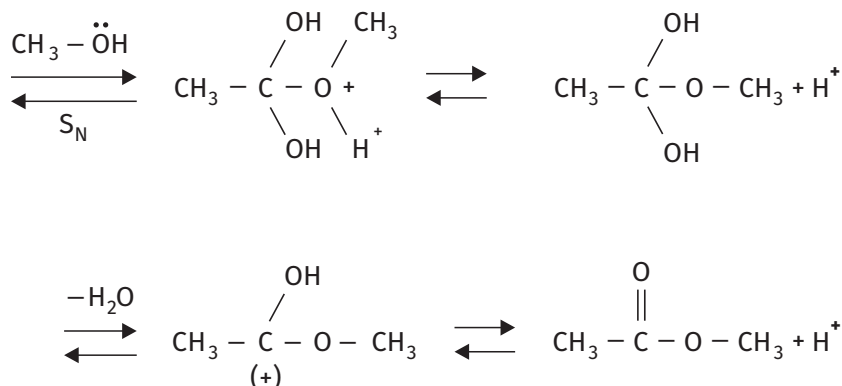
5.4. Reacciones de esterificación

Las reacciones de esterificación: Ácido + alcohol \longrightarrow éster + agua son reacciones de sustitución nucleófila, S_N , en las que el reactivo nucleófilo es el alcohol. Se consiguen calentando el ácido carboxílico con el alcohol en presencia de un ácido, como H_2SO_4 o HCl , que actúa como catalizador. Veamos la esterificación del ácido etanoico con el metanol:



El mecanismo de la reacción es:





6. Catálisis heterogénea

Se produce cuando el catalizador (normalmente en estado sólido) y los reactivos (normalmente en estado gaseoso o líquido) se encuentran en distinta fase. Se denominan catalizadores de contacto y actúan adsorbiendo moléculas de reactivo en su superficie, donde la reacción se realiza fácilmente.

El lugar o lugares concretos de la superficie donde se produce la adsorción y la catálisis se denominan "centros o sitios activos" y su número aumenta con el grado de división de la sustancia catalítica. Se ha comprobado que un átomo de la superficie catalítica (a veces la propia superficie interior de la vasija de reacción), situado en un pico o vértice de un cristal, tiene una fracción de carga menor compartida con otros átomos, por lo que su campo residual será elevado. Con ello, aumenta la probabilidad de conseguir rebajar la energía de activación, tras la adsorción y los choques eficaces.

En resumen, en una reacción gaseosa con catalizador sólido, el proceso tiene lugar en tres etapas:

- Adsorción, o fijación superficial de las moléculas de los gases a la superficie del sólido.
- Reacción química de las moléculas adsorbidas.
- Desorción de las moléculas de los productos formados, por la que los productos abandonan la superficie y vuelven a la fase gas.

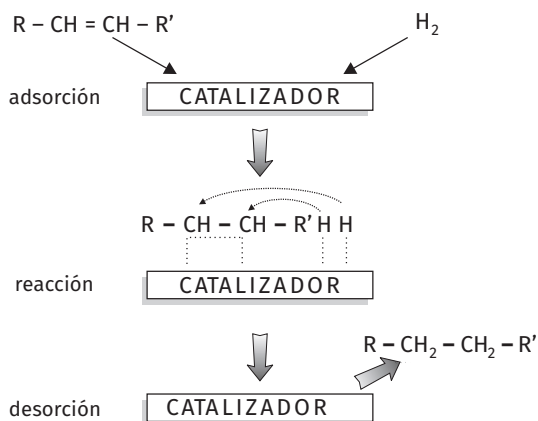
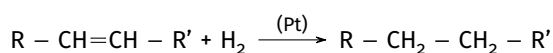
La mayoría de los catalizadores de contacto son metales de transición (Ni, Pd, Pt, V, Ti, Fe) o sus óxidos y se utilizan finamente divididos (para aumentar su superficie de contacto). Otra sustancia muy utilizada es el *carbón activo*, un tipo de carbón muy poroso, tanto que 1 g del mismo puede llegar a tener 1,000 cm² de superficie. Este tipo de carbón es el que se utiliza en los filtros de las *máscaras antigás* para adsorber los posibles gases tóxicos inhalados.

Un ejemplo de catálisis heterogénea es la reacción ya vista antes de obtención del trióxido de azufre. Se puede acelerar en presencia de Pt, sin que origine éste ninguna

reacción intermedia sino sólo actuando de transportador de la reacción con objeto de que se realice más rápida.

Los catalizadores de contacto se utilizan en los tubos de escape de los coches, donde se convierten gases nocivos como el monóxido de carbono, los óxidos de nitrógeno y restos de hidrocarburos sin quemar, en gases no tóxicos, como nitrógeno, oxígeno y dióxido de carbono (aunque éste da lugar al efecto invernadero cuando está en exceso y produce desequilibrio ecológico en la atmósfera).

Por ejemplo, la hidrogenación catalítica de los alquenos es termodinámicamente favorable, pero su energía de activación es demasiado alta, lo que determina una baja velocidad de reacción. Para superar este inconveniente, se acelera la reacción mediante catalizadores mecánicos específicos, tales como Pt, Ni o Pd sobre carbón activo.



Esquema de la hidrogenación catalítica

7. Inhibidores y venenos catalíticos

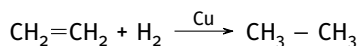
Los inhibidores son sustancias que disminuyen la velocidad de reacción. Pueden actuar sobre los reactivos disminuyendo su concentración, reaccionando con ellos después de haberlos adsorbido, etc., para retrasar o anular su acción catalítica.

En la reacción $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \xrightarrow{\text{Pt}} \text{H}_2\text{O}$, la presencia de H_2S ó As inhibe la acción catalítica del platino.

Los venenos catalíticos son sustancias que dificultan o impiden la acción del catalizador. Como éste suele estar presente en pequeñas cantidades, la presencia de muy poco veneno puede bloquear completamente al catalizador, recubriendo su superficie si es un catalizador de contacto, uniéndose a él si es un catalizador portador, etc.

Los venenos pueden ser de dos tipos:

- Permanentes, que inactivan al catalizador permanentemente. Por ejemplo, en:



cantidades muy pequeñas de veneno (Hg ó CO) son adsorbidas preferentemente por los centros activos del catalizador, impidiendo su acción.

- Temporales; por ejemplo, en el proceso de Haber el vapor de agua y el oxígeno actúan como venenos temporales por oxidar al hierro (catalizador) a óxido de hierro.

Muchos de los venenos catalíticos son biológicos (arsénico, monóxido de carbono, etc.), ya que en el cuerpo humano bloquean las enzimas, que catalizan procesos vitales.

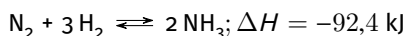
8. Procesos catalíticos de importancia industrial

La industria química es la industria básica que produce materias primas para las demás en todo país desarrollado. En el desarrollo de la industria química han desempeñado un gran papel los catalizadores. La utilización de los mismos ha permitido alcanzar éxitos de gran importancia para la humanidad, tales como la síntesis del amoníaco, la obtención de ácido sulfúrico y del ácido nítrico, el craqueo de los hidrocarburos, etc.

PROCESO	PRODUCTOS	CATALIZADORES
Oxidación de SO ₂	SO ₃ (para obtener H ₂ SO ₄)	Pt, V ₂ O ₅
Síntesis del amoníaco (N ₂ + H ₂)	NH ₃ (para fertilizantes)	Fe, óxidos de Cr
A partir de butanos	Butadieno (para caucho sintético)	Óxido de Cr sobre alúmina
A partir de amoníaco	Óxidos de nitrógeno (para HNO ₃)	Pt-Rh

Algunos procesos químicos catalíticos de gran importancia

La **síntesis del amoníaco** se realiza por el método de Haber-Bosch, que consiste en la reacción catalítica del nitrógeno con el hidrógeno en determinadas condiciones de presión y temperatura:

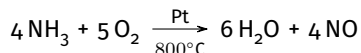


Es una reacción exotérmica, por la que, según el principio de Le Chatelier, está favorecida a baja temperatura, al ser una reacción exotérmica, y presiones altas, por producirse una disminución en el número de moles.

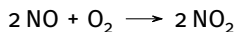
Al disminuir la temperatura, la reacción se vuelve muy lenta, ya que posee una gran energía de activación, pues hay que romper los enlaces N≡N y H-H. Por ello, los factores

termodinámicos y cinéticos actúan de modo contrario. Para que la velocidad aumente y el proceso sea rentable, hay que elevar la temperatura a 500°C , y, para compensar este aumento de temperatura y tener un buen rendimiento, hay que aumentar la presión entre 400 y 1000 atmósferas y emplear catalizadores que disminuyan la energía de activación; los catalizadores más empleados son óxidos de hierro, Fe_3O_4 , finamente divididos con pequeñas cantidades de óxido de aluminio, Al_2O_3 . El rendimiento de la reacción se mejora al ir extrayendo el amoníaco conforme se obtiene por licuación, ya que así el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

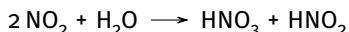
Si el amoníaco se oxida con oxígeno en presencia de un catalizador, se obtiene óxido nítrico:



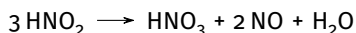
reacción de gran importancia en la **fabricación industrial de ácido nítrico** mediante el proceso Ostwald. En la etapa siguiente el óxido de nitrógeno (II) se oxida a óxido de nitrógeno (IV) en corriente de aire:



Después, el NO_2 se dismuta en agua caliente:



Y, por último, el ácido nitroso también se dismuta y se obtiene ácido nítrico:

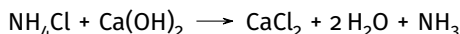


Se vuelve a producir NO , que se vuelve a reciclar oxidándolo de nuevo.

El ácido nítrico obtenido es un ácido diluido que se concentra por destilación hasta llegar a una mezcla azeotrópica (punto de ebullición constante de $121,8^{\circ}\text{C}$) de composición constante del 69 % de riqueza y $1,4 \text{ g/cm}^3$ de densidad, que corresponde a una concentración aproximada 15 M.

Otro proceso industrial de gran importancia es la obtención del ácido sulfúrico, en la que se obtiene previamente el trióxido de azufre por oxidación del dióxido en reacción catalítica ya analizada anteriormente.

El amoníaco se puede obtener en el laboratorio por calentamiento de una sal amónica con una base fuerte, según la reacción:



9. Catálisis enzimática

La catálisis enzimática se produce gracias a las enzimas, que son biocatalizadores (catalizadores biológicos), sustancias orgánicas que catalizan casi todos los procesos químicos que tienen lugar en los seres vivos. Son macromoléculas, generalmente de naturaleza proteica, que catalizan reacciones bioquímicas muy variadas.

Sin la ayuda de las enzimas estos procesos serían muy lentos y la vida no sería posible tal como la conocemos. Son proteínas especializadas en catalizar reacciones y son muy específicas: casi cada reacción tiene su propia enzima, adaptada y diseñada a lo largo de miles de millones de años de evolución, y su acción puede ser regulada por distintos factores. Se pueden considerar, por tanto, catalizadores “diseñados a medida” para la reacción.

El gran científico Severo Ochoa obtuvo el premio Nobel en 1959 por conseguir sintetizar “in vitro”, por primera vez, ARN con enzimas ARN polimerasas obtenidas de microorganismos.

9.1. Naturaleza de las enzimas

Por su composición química, las enzimas son proteínas, tanto sencillas o simples (tripsina, ribonucleasa) como complejas o conjugadas.

En las enzimas conjugadas (holoenzimas) se distinguen dos partes:

- La apoenzima, que es el componente proteico.
- El cofactor, sustancia no proteica.

El cofactor suele ser:

- Un ion metálico, con uno o dos papeles en la función enzimática; es decir, puede actuar como grupo puente para unir sustrato y enzima, proporcionando la energía necesaria para romper los enlaces del sustrato y formando un compuesto de coordinación, o, también puede actuar como grupo catalítico.
- Una molécula orgánica o **coenzima**, que son los transportadores intermedios de los electrones que son transferidos en la reacción enzimática total, y contienen a veces vitaminas u otras sustancias vitales para las células; algunas vitaminas forman parte de las coenzimas, es decir, las vitaminas aportan parte de su estructura a la de las coenzimas. Pero no todas las coenzimas son vitaminas, ni todas las vitaminas entran a formar parte de las coenzimas.
- O ambos a la vez.

9.2. Propiedades de las enzimas

Aunque son, en general, las propias de los catalizadores, vamos a exponer algunas de ellas:

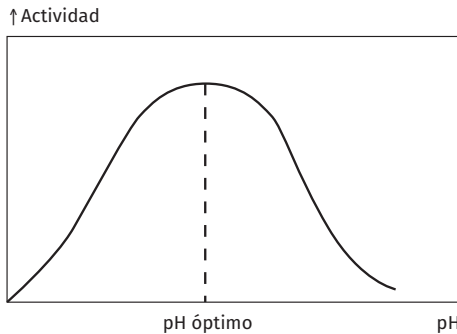
- **Especificidad:** cada enzima se limita a actuar sobre un determinado grupo de sustancias, o sobre una sustancia química, respetando a los restantes componentes de la materia viva. De ahí el elevado número de enzimas que existen.

Una enzima no cataliza cualquier tipo de reacción. Por ejemplo, una deshidrogenasa no puede catalizar una reacción de hidrólisis, sino sólo reacciones de oxidación-reducción; de igual manera que una hidrolasa sólo cataliza reacciones de hidrólisis y no otras.

La nomenclatura sistemática de una enzima utiliza el nombre del sustrato específico sobre el que actúa, al que se añade el del grupo correspondiente a la reacción catalizada. Cuando se usa alguna coenzima su nombre se yuxtapone también. Por ejemplo, aminoácido-tRNA ligasa.

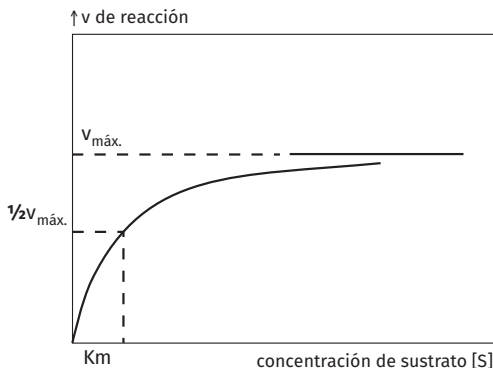
En otros casos se utiliza una nomenclatura no sistemática, por ejemplo, tripsina, pepsina, etc., e incluso se utiliza un nombre tradicional, como el de catalasa para la reacción de descomposición, en oxígeno y agua, del peróxido de hidrógeno que se pueda producir en las células y que puede ser nocivo por su carácter oxidante.

- **Actividad química:** las enzimas no se consumen en las reacciones, actúan pues como verdaderos catalizadores regenerándose y permaneciendo inalteradas al término de dicha reacción. De ahí que una pequeña cantidad de enzima pueda catalizar la descomposición de gran cantidad de sustrato; por ejemplo, una molécula de catalasa puede descomponer de medio millón a cinco millones de moléculas de agua oxigenada.
- **Influencia de la temperatura:** un aumento de la temperatura da lugar a un incremento de la acción enzimática. Las enzimas tienen una temperatura óptima, aquélla en que se da el máximo de actividad. Por ejemplo, la mayoría de las enzimas de los mamíferos suelen tener su temperatura óptima entre 35 y 40°C. Sin embargo, por encima de determinada temperatura, la velocidad de reacción decrece hasta anularse, cosa que ocurre cuando la temperatura alcanza un valor mínimo para el cual la enzima se desnaturaliza, es decir, su actividad se anula.
- **pH del medio:** las enzimas sólo actúan dentro de unos límites de pH, entre 5 y 8, pero algunas, como la pepsina del jugo gástrico tiene un pH en torno a 1, coincidiendo con el pH estomacal.



Representación de la variación de la actividad enzimática con el pH

- **Concentración:** la velocidad de una reacción enzimática aumenta con la concentración de sustrato hasta llegar a un punto máximo, a partir del cual permanece invariable, es decir tiende asintóticamente a un límite. No ocurre así en una reacción de primer orden, en la que la velocidad de la reacción crece linealmente con la concentración de reactivo, como vimos anteriormente.



Gráfica de la variación de la velocidad de reacción en función de la concentración de sustrato

9.3. Cinética de las reacciones catalizadas por enzimas

9.3.1. Mecanismo general de la acción enzimática

Éste tiene lugar de la siguiente manera:

En una primera etapa la enzima se une al sustrato formando un complejo activado, inestable. En la superficie de la enzima se absorbe el sustrato y se forma dicho complejo enzima-sustrato. La unión del sustrato a la enzima tiene lugar en el **centro activo**, que representa una pequeña parte de la enzima, de ordinario es una cavidad accesible desde el exterior, recubierta por las cadenas laterales de unos pocos aminoácidos de la enzima. El centro activo, que posee una cierta complementariedad con el sustrato, se adapta totalmente a él después de un primer contacto, como un guante de goma a la mano de un cirujano.

Después tiene lugar la descomposición del complejo, recuperándose la enzima y quedando el sustrato convertido en los productos de reacción correspondientes.

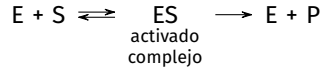
Las enzimas se suelen clasificar en los seis grupos siguientes, según el tipo de reacción en la que ejercen su acción catalítica

Grupos de enzima	Tipos de reacciones
1. Oxirreductoras	Oxidación - reducción
2. Transferasas	Transferencia de grupos
3. Horolasas	Hidrólisis
4. Liasas	Roturas no hidrolíticas de enlaces
5. Isomerasas	Isomerización
6. Ligasas, Sintetasas	Formación de enlaces, unión de dos sustratos

Sea una reacción química $S \rightarrow P$, donde S es el sistema reaccionante o sustrato y P los productos de la reacción. Supongamos que esta reacción está catalizada por una

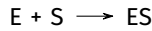
enzima, E.

Una notación sencilla de la reacción enzimática sería:

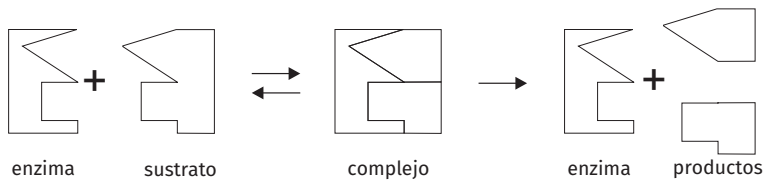


9.3.2. Ecuación de Michaelis-Menten

Cuanto mayor sea la concentración de S tanto mayor será la concentración de ES durante el estado estacionario, que es un tiempo durante el cual la velocidad global de la reacción enzimática (velocidad de aparición del producto) es aproximadamente constante, ya que el equilibrio



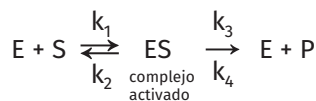
estará más desplazado hacia la derecha. Por tanto, mayor será la velocidad de reacción. Todo esto hasta un cierto límite, pues habrá una concentración de S para la que el equilibrio estará totalmente desplazado hacia la derecha, es decir no quedará enzima libre. Habrá pues, en este límite la máxima concentración de ES y, por tanto, también habrá un límite para la velocidad de reacción. La representación gráfica de la velocidad frente a la concentración de sustrato es una curva hiperbólica, como hemos indicado en la gráfica anterior. Se observa que, a medida que la enzima se va saturando al aumentar la concentración de sustrato, la cinética sigue una curva hiperbólica que tiende asintóticamente a un valor máximo de la velocidad.



Mecanismo de las reacciones enzimáticas

La ecuación de esa curva es $v = v_{\text{máx.}} / \{1 + (k_m/[S])\}$, que se conoce como ecuación de Michaelis-Menten. k_m es la constante de Michaelis, que representa la concentración de sustrato para la que se alcanza una velocidad igual a la mitad de la velocidad máxima.

La ecuación de Michaelis-Menten puede ser deducida para una reacción como la indicada antes, pero es también válida para otros casos más complicados, por ejemplo, cuando la enzima actúa sobre dos sustratos. En el caso de la ecuación expuesta antes la deducción de la ecuación se realiza de la siguiente forma:



k_4 es muy pequeña y de ahí despreciable frente a las otras constantes de velocidad.

La velocidad de formación del complejo ES a partir de E y de S es

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1 ([E] - [ES]) \cdot [S]$$

donde $[E] - [ES]$ es la concentración de enzima libre o no combinado, siendo $[E]$ la concentración total de la enzima (libre + combinado) y $[ES]$ la concentración del complejo activado ES.

La velocidad de formación a partir de E + P es despreciable por pequeña.

La velocidad de ruptura de ES $\xrightleftharpoons[k_4]{k_3}$ E + P y de ES $\xrightleftharpoons[k_1]{k_2}$ E + S, viene dada por

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_2[ES] + k_3[ES] = (k_2 + k_3) \cdot [ES]$$

En el estado estacionario, $[ES] = \text{constante}$, la velocidad de formación de ES es igual a la velocidad de ruptura, es decir:

$$k_1([E] - [ES]) \cdot [S] = (k_2 + k_3) \cdot [ES], \text{ de donde}$$

$$K_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1} = \frac{([E] - [ES]) \cdot [S]}{[ES]}$$

que es la constante de Michaelis-Menten.

Luego la $[ES]$ en el estado estacionario se obtiene de la anterior:

$$[E] \cdot [S] - [ES] \cdot [S] = k_m \cdot [ES]; [E] \cdot [S] = [ES] \cdot [S] + k_m \cdot [ES];$$

$$[ES] = \frac{[E] \cdot [S]}{[S] + k_m}$$

Veamos la relación entre la velocidad de reacción y la concentración de sustrato:

La velocidad de la reacción enzimática es $v = k_3[ES]$; si $[S]$ es muy grande, casi toda la enzima se halla en forma de complejo activado ES y se alcanzará la velocidad máxima

$$v_{\text{máx.}} = k_3[E]$$

$$\text{luego } v = k_3[ES] = k_3 \frac{[E] \cdot [S]}{k_m + [S]}$$

Dividiendo miembro a miembro las dos expresiones de la velocidad, resulta

$$\frac{v}{v_{\text{máx.}}} = \frac{[S]}{k_m + [S]}, \text{ y finalmente } v = \frac{v_{\text{máx.}}[S]}{k_m + [S]} \text{ ó } v = v_{\text{máx.}} \frac{1}{1 + k_m/[S]}$$

que es la **ecuación de Michaelis-Menten**.

Conociendo la velocidad máxima y la k_m podemos determinar la relación cuantitativa entre la velocidad de reacción y la concentración de sustrato.

En el caso particular $v = 1/2v_{m\acute{a}x.}$, resulta $k_m = [S](\text{mol/l})$. Por lo tanto, en este caso, la constante de Michaelis es la concentración de sustrato a la cual la velocidad se hace la mitad de la velocidad máxima.

En muchas enzimas $k_3 \ll k_2$ y k_1 , luego $k_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1} = k_2/k_1 = k_s = \frac{[E][S]}{[ES]}$; es la constante de disociación.

9.4. Inhibición de las reacciones enzimáticas

Los inhibidores enzimáticos son sustancias que disminuyen la velocidad de las reacciones catalizadas por las enzimas, pudiendo llegar a anularla. Pueden ser de dos tipos: reversibles, que se unen de forma reversible a la enzima por su centro activo debido a su parecida estructura con el sustrato e impiden la combinación de la enzima con su sustrato, e irreversibles, que reaccionan químicamente con la enzima destruyendo uno o más grupos funcionales de la enzima lo que reduce la velocidad de la reacción catalítica. La inhibición irreversible no puede ser tratada con la ecuación de Michaelis-Menten.

La penicilina, el primer antibiótico conocido, actúa como inhibidor irreversible de una enzima implicada en la biosíntesis de la pared de las bacterias, lo que hace que los microorganismos pierdan su estabilidad y mueran.

Algunos insecticidas son inhibidores irreversibles de una enzima implicada en la transmisión nerviosa en los insectos.

La inhibición reversible sí puede ser tratada por la ecuación de Michaelis. Puede ser competitiva o no competitiva, según que el efecto inhibidor se invierta o no, respectivamente, al agregar más sustrato.