

# Catálisis Homogénea

---

## ¿Qué es un catalizador?

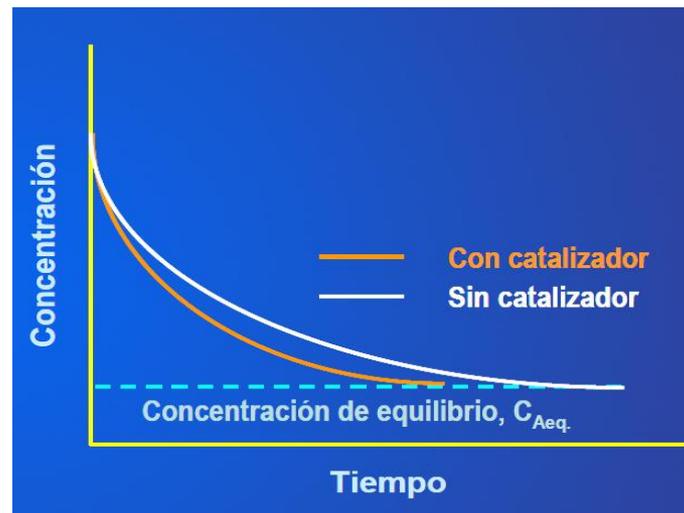
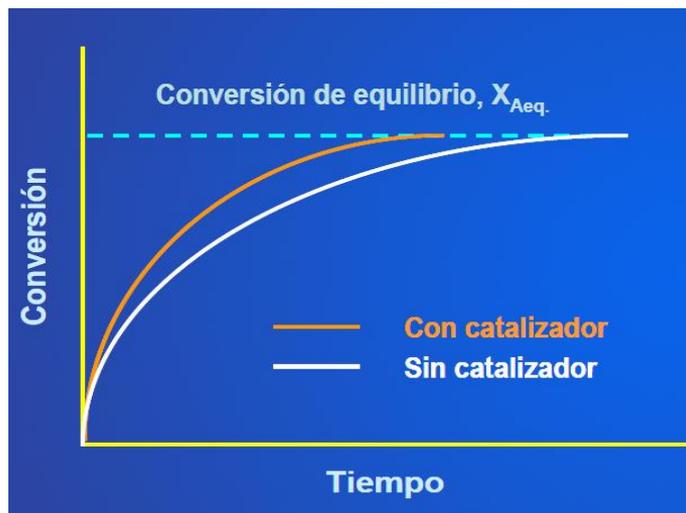
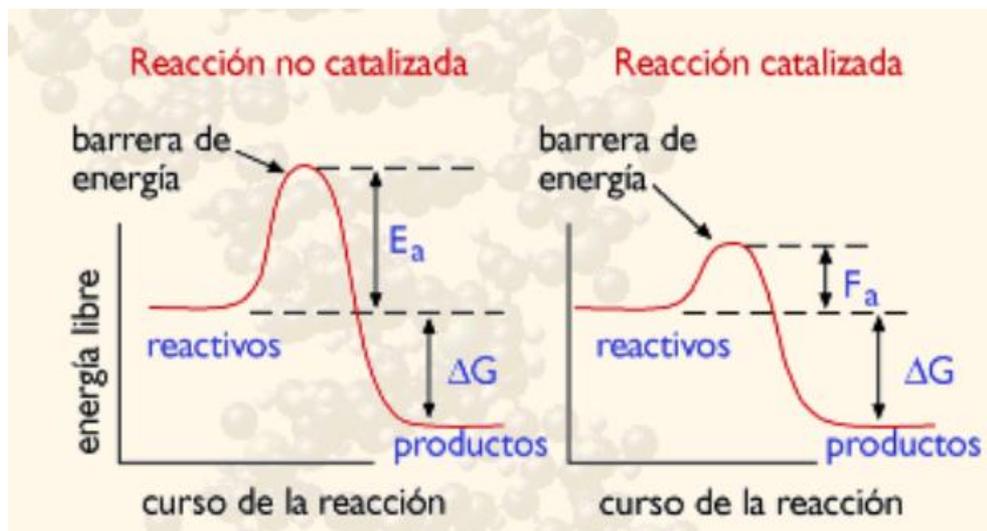
El catalizador es una sustancia que tiene las siguientes propiedades:

- Incrementa la velocidad de la reacción sin afectar la posición del equilibrio.
- Promueve otra ruta de reacción con una energía de activación menor que la ya existente (nuevo mecanismo).
- No se consume durante la reacción, pero puede cambiar de una identidad química a otra y viceversa.



**Esquema**





## Catálisis Homogénea

La reacción de catálisis homogéneas se lleva a cabo en una sola fase gaseosa o en fase líquida.

Una ventaja de este tipo de catálisis es la ausencia de efectos de envenenamiento, tan frecuente en el caso de la catálisis heterogénea

Uno de los inconvenientes de la catálisis homogénea es la dificultad de separar el catalizador del medio reaccionante, lo que presenta un mayor costo que el de los procesos heterogéneos convencionales.

# Catálisis homogénea en fase gaseosa

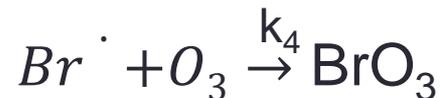
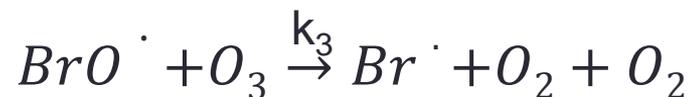
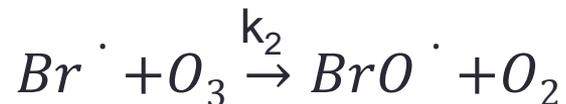
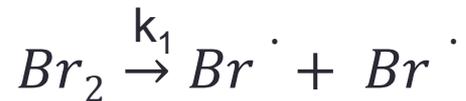
## Caso ilustrativo:

El efecto del bromo molecular sobre la descomposición del ozono

Reacción:



Probable mecanismo :



Al ser un mecanismo en cadena,  $Br^\cdot$  y  $BrO^\cdot$  como portadores, la iniciación es la etapa 1 y la terminación la etapa 4.

La aplicación de la Aproximación del Estado Estacionario nos conduce a las siguientes ecuaciones

$$\frac{d[Br^\cdot]}{dt} = 2k_1[Br_2] - k_2[Br^\cdot][O_3] + k_3[BrO^\cdot][O_3] - k_4[Br^\cdot][O_3] = 0$$

$$\frac{d[BrO^\cdot]}{dt} = k_2[Br^\cdot][O_3] - k_3[BrO^\cdot][O_3] = 0$$

Sumando y reordenando obtenemos

**Problema**  $[Br^\cdot] = \frac{2k_1[Br_2]}{k_4[O_3]}$

Sustituyendo  $[Br \cdot] = \frac{2k_1[Br_2]}{k_4[O_3]}$

$$\frac{d[BrO \cdot]}{dt} = k_2 [Br \cdot][O_3] - k_3 [BrO \cdot][O_3] = 0$$

despejando  $[BrO \cdot]$ , obtenemos:

**Problema**  $[BrO \cdot] = \frac{2k_1k_2[Br_2]}{k_3k_4[O_3]}$

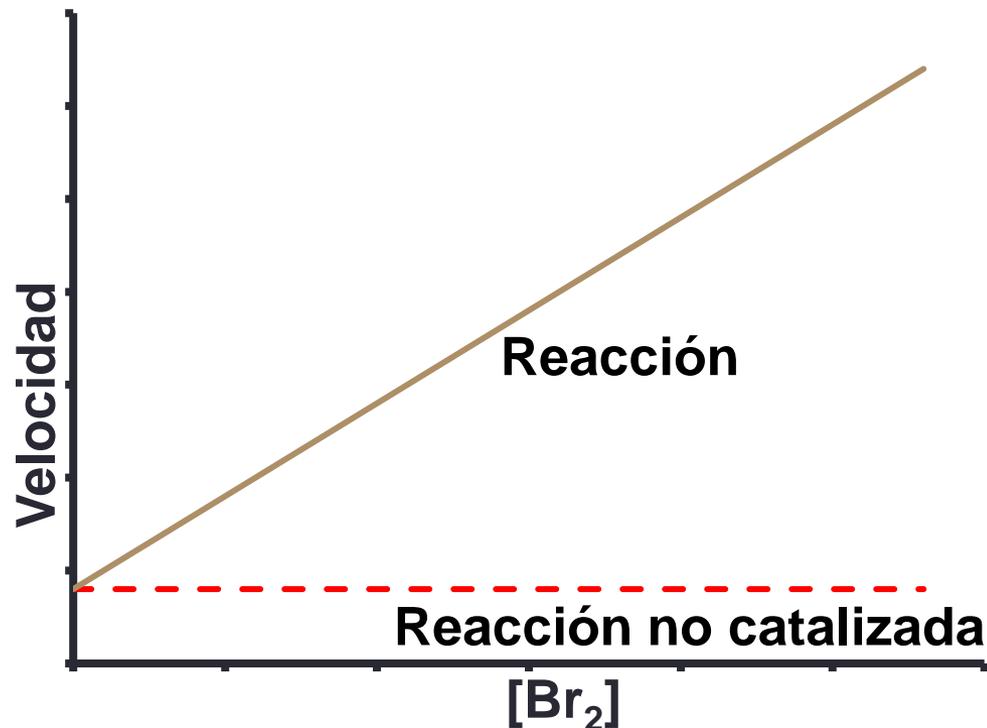
De tal manera la velocidad de reacción de:  
de:  $2O_3 \rightleftharpoons 3O_2$  es:

$$\frac{1}{3} \frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{3} \{k_2 [Br \cdot][O_3] + 2k_3 [BrO \cdot][O_3]\}$$

**Problema**  $= \frac{2k_1k_2}{k_4} [Br_2]$

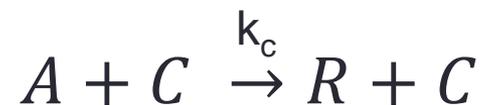
Para confirmar que la reacción catalizada es mas rápida se determina ambas energías de activación de Arrhenius.

No se debe olvidar que la ruta alternativa que permite el catalizador en ningún momento inhibe la vía inicial.



## Catálisis homogénea en disolución

Reacciones elementales:

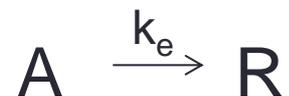


Velocidad de reacción

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][C]$$

La ecuación cinética es de orden uno respecto al catalizador (se cumple para muchas reacciones en catálisis homogénea).

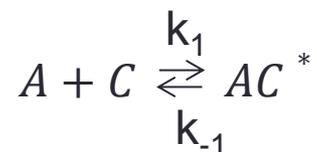
Esta ecuación predice una velocidad de reacción cero en ausencia de catalizador. Sin embargo, la reacción se produce también de forma espontánea



La velocidad de reacción global corresponde a la suma de las dos reacciones

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_e[A] + k_c[A][C] = k'[A]$$

## Reacciones no elementales:



Velocidad de reacción

$$\frac{d[AC^*]}{dt} = k_1[C][A] - k_{-1}[AC^*] - k_2[AC^*][B] = 0$$

Despejando  $[AC^*]$  obtenemos:

$$\frac{d[R]}{dt} = k_2[AC^*][B] = \frac{k_1 k_2 [C][A][B]}{k_{-1} + k_2 [B]}$$

Si  $k_{-1} \gg k_2[B]$  entonces:

$$\frac{d[R]}{dt} = K k_2 [C][A][B]$$

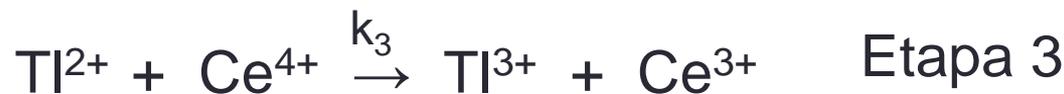
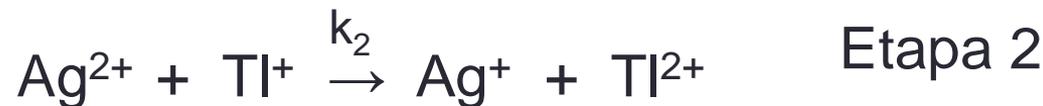
Si  $k_{-1} \ll k_2[B]$  entonces:

$$\frac{d[R]}{dt} = k_1 [C][A]$$

## Ejemplo de catálisis en disolución

Reacción redox entre los iones cerio(IV) y talio (I)

Ecuación global



Velocidad de formación del producto  $\text{Tl}^{3+}$

$$\frac{d[\text{Tl}^{3+}]}{dt} = k_3[\text{Tl}^{2+}][\text{Ce}^{4+}]$$

Pero considerando que el ion  $Tl^{2+}$  se forma únicamente en la etapa 2 y reacciona solo en la etapa 3 por lo que las velocidades de ambas etapas deben ser iguales, es decir:

### Problema

$$\frac{d[Tl^{3+}]}{dt} = k_2 [Ag^{2+}][Tl^{+}]$$

Para evaluar la concentración del otro intermediario de la reacción  $Ag^{+}$ , es necesario utilizar el Principio del Estado Estacionario

$$\frac{d[Ag^{2+}]}{dt} = k_1 [Ag^{+}][Ce^{4+}] - k_{-1} [Ag^{2+}][Ce^{3+}] - k_2 [Ag^{2+}][Tl^{+}] = 0$$

$$[Ag^{2+}] = \frac{k_1 [Ag^+] [Ce^{4+}]}{k_{-1} [Ce^{3+}] + k_2 [Tl^+]}$$

Por lo tanto, se tiene

$$\frac{d[Tl^{3+}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [Ag^+] [Tl^+] [Ce^{4+}]}{k_{-1} [Ce^{3+}] + k_2 [Tl^+]}$$

$$\frac{d[Tl^{3+}]}{dt} = \frac{k_1 [Ag^+] [Ce^{4+}]}{(k_{-1}/k_2) [Ce^{3+}] / [Tl^+] + 1}$$

El valor  $k_{-1}/k_2$  es tal que ninguno de los términos del denominador es lo suficientemente grande como para ignorar el otro.

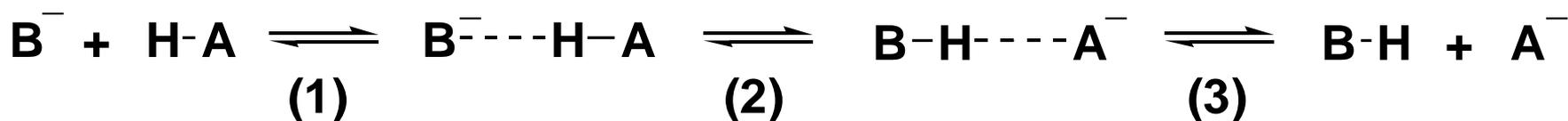
Pero considerando que al final el catalizador tiene que regenerarse el primero término tiene que predominar

$$\frac{d[Tl^{3+}]}{dt} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [Ag^+][Ce^{4+}][Tl^+]/[Ce^{3+}]$$

# Catálisis Ácido-Base

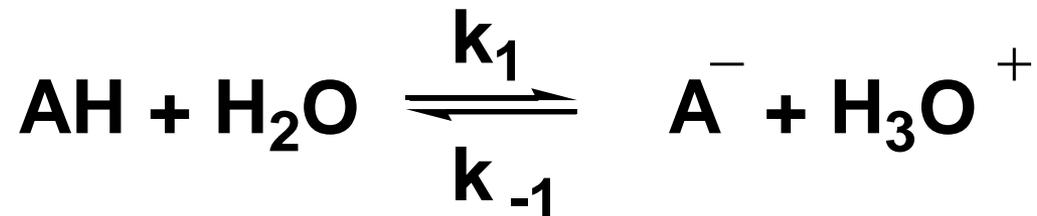
## Velocidad de transferencia de protón

Mecanismo:



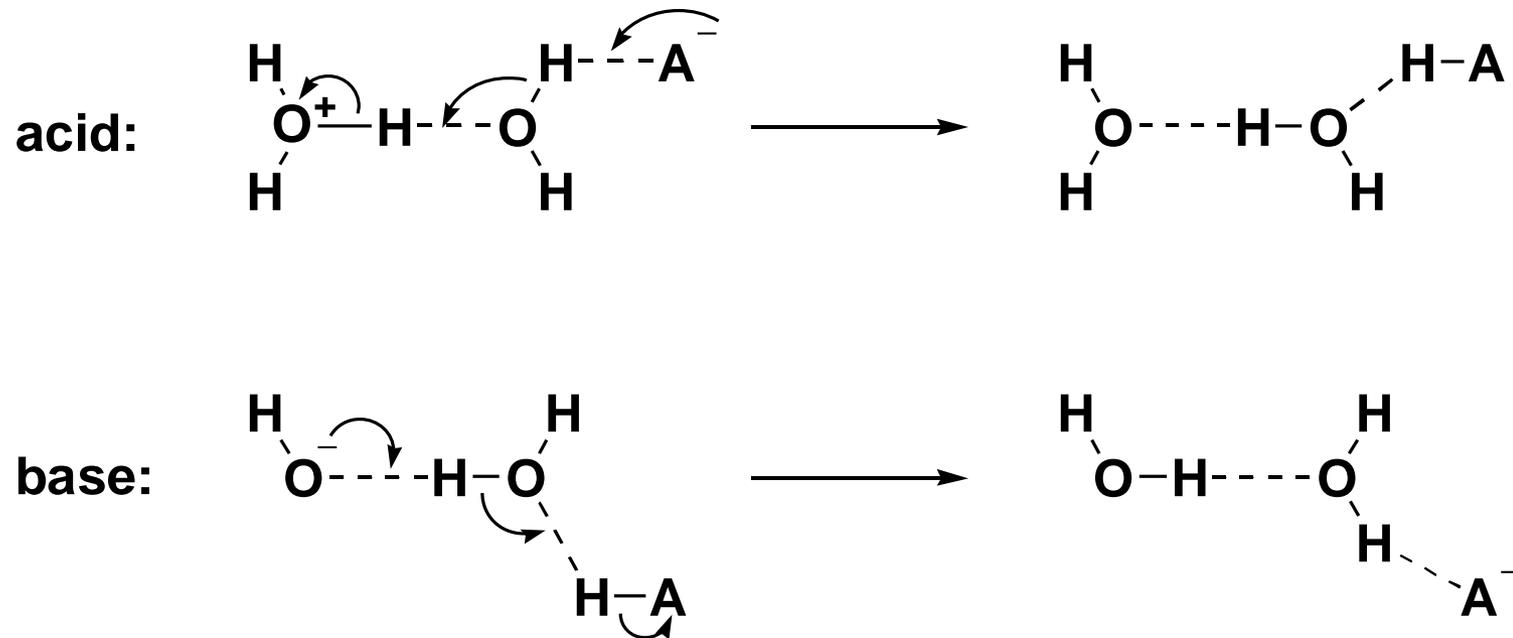
- 1) Formación de un enlace de hidrógeno controlada por difusión entre la base  $\text{B}^-$  y el ácido  $\text{HA}$ ;
- 2) La transferencia de un protón que lleva a la formación de una nueva especie mediante enlace de hidrógeno;
- 3) La disociación del producto controlado por difusión.

- La transferencia del protón a N, O, S es rápida;
- La transferencia del protón a C es lenta
- La transferencia del protón de  $\text{H}_3\text{O}^+$  a N u O está controlada por difusión:

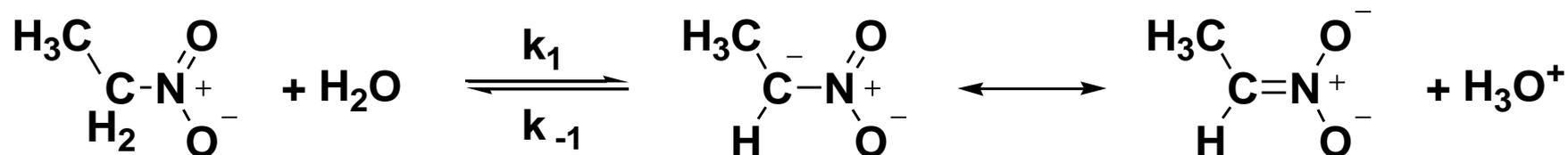


La formación de un enlace de hidrógeno entre el protón del donador y el aceptor es el paso determinante, es decir este paso es más lento que la transferencia del protón

La difusión de  $\text{H}^+$  en agua es más rápida que la de otros iones:



## Transferencia del protón de ó hacia ácidos o bases de carbón



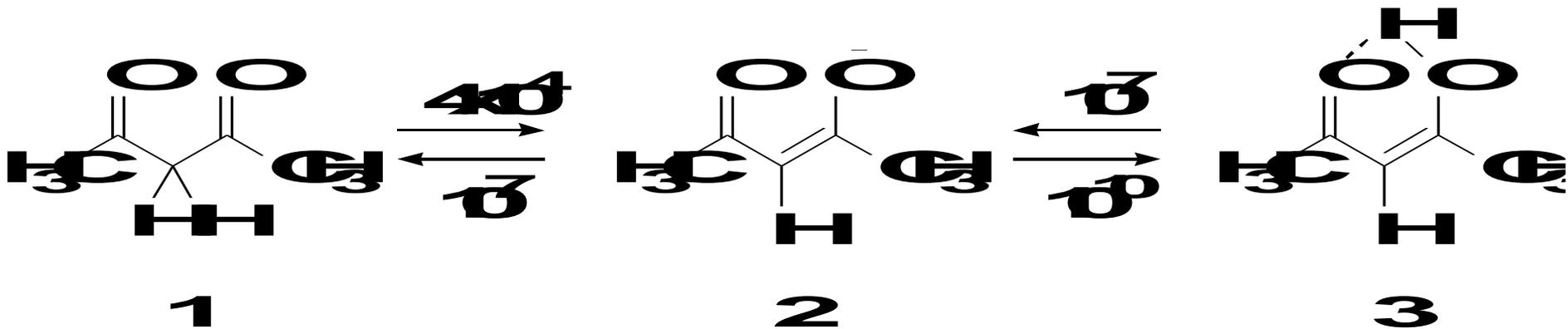
$k_1 = 4 \times 10^{-8} \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ , **lento** debido a:

- No hay formación de enlace de hidrógeno antes de la transferencia protónica
- Baja acidez de los átomos de H

$k_{-1} = 16 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ , también mucho más lento que controlado por difusión, dado que:

- Se da una redistribución considerable de la carga como consecuencia de la protonación, incluyendo cambio de solvatación

Otro ejemplo:

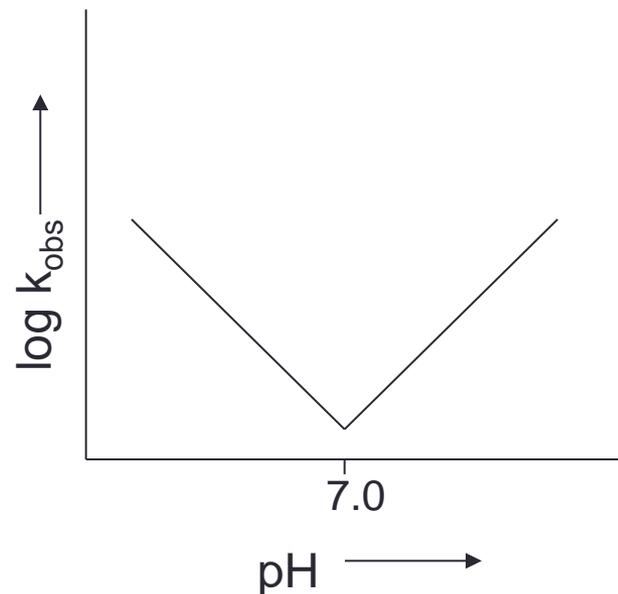
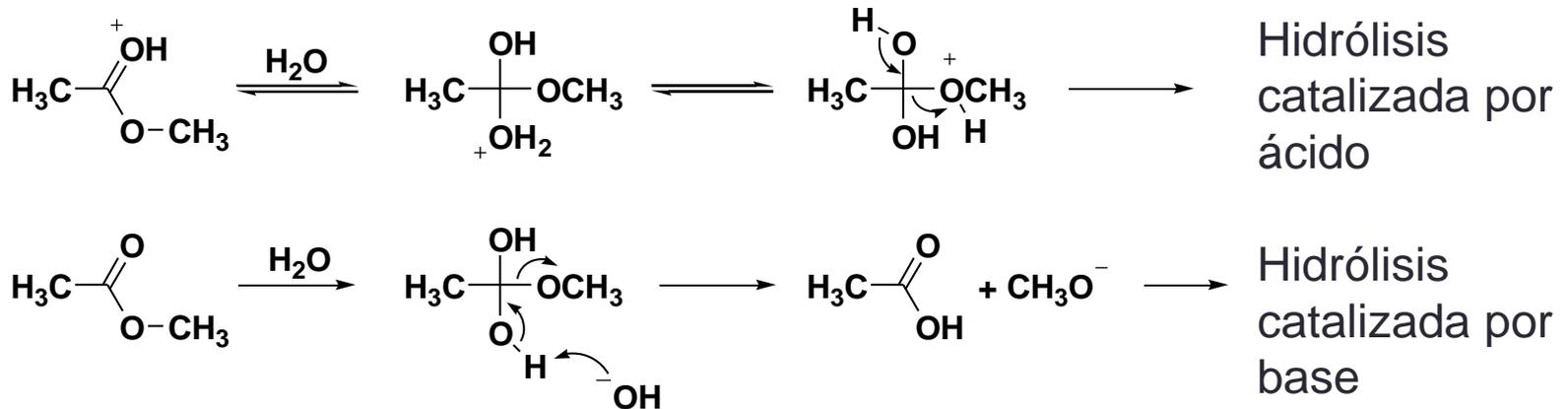


1  $\rightleftharpoons$  2: carbón ácido,  $k_1$  y  $k_{-1}$  relativamente pequeños

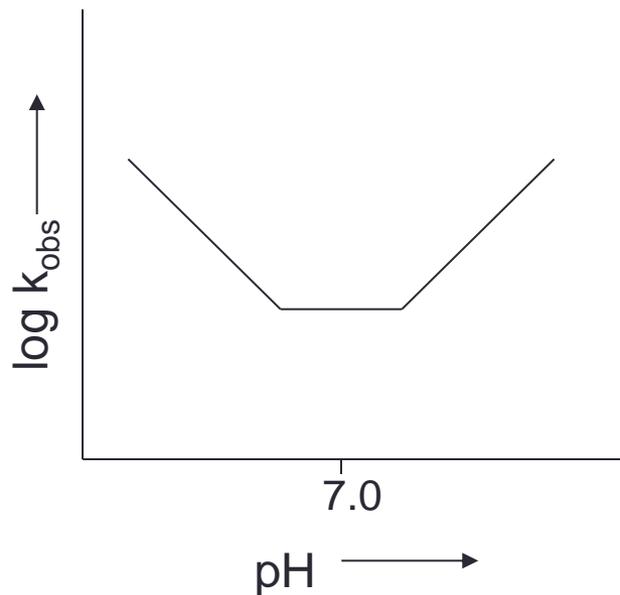
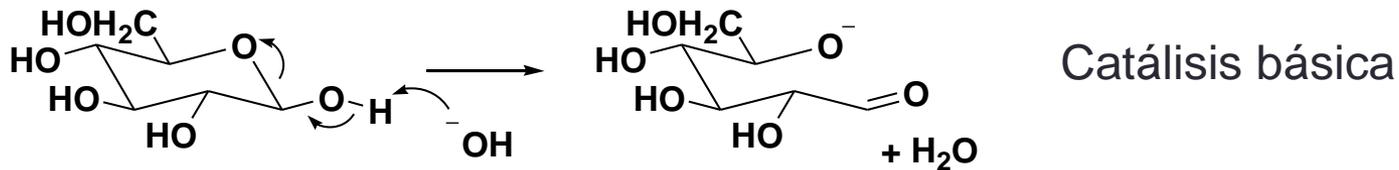
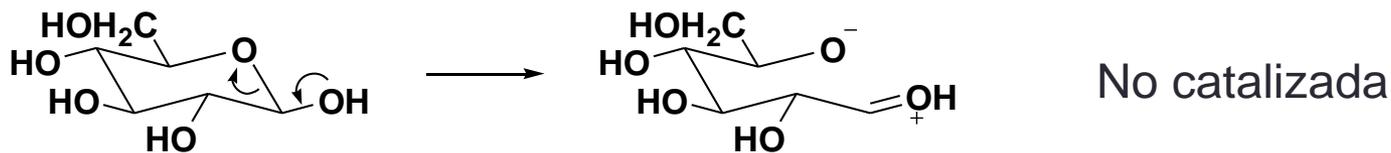
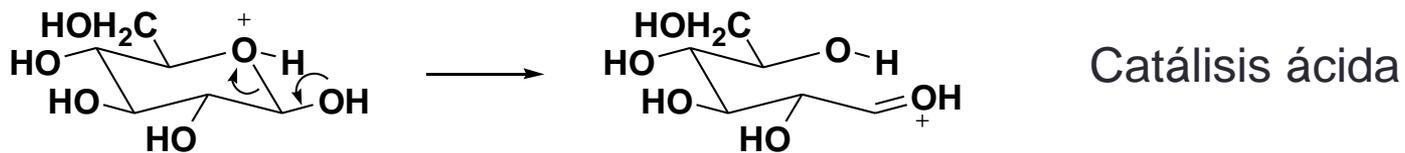
2  $\rightleftharpoons$  3: oxígeno ácido,  $k_2$  y  $k_{-2}$  relativamente grandes  
(Formación de enlace de H)

# Influencia del pH en la velocidad de reacción

La hidrólisis de ésteres se cataliza tanto por un ácido como por una base



## Otro ejemplo: rotación de la glucosa:

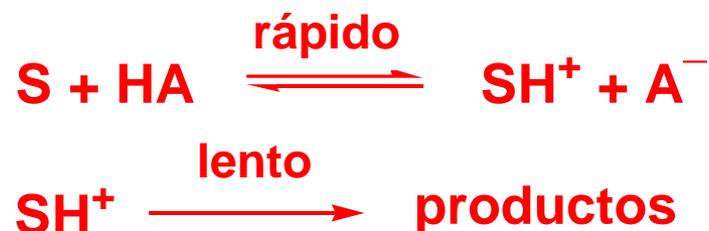




## Dos mecanismos para catálisis ácida

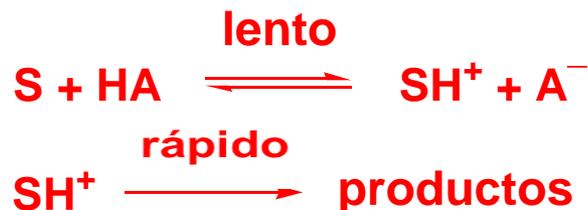
### Catálisis Ácida Específica:

- Se transfiere un protón del sustrato en un pre-equilibrio rápido; subsecuentemente, reacciona el sustrato protonado para dar productos en el paso determinante:



### Catálisis Ácida General:

- La transferencia protónica se da en un paso lento, el paso determinante, y posteriormente, el sustrato protonado reacciona rápidamente para dar productos:



## Catálisis ácida/básica específica

Se presenta generalmente para elementos electronegativos (O, N), donde la transferencia protónica es rápida:



El segundo paso es el determinante y puede ser mono o bimolecular:



Rapidez de reacción:

$$v = k_1[EH^+] = k_1K \frac{[E][HA]}{[A^-]}$$

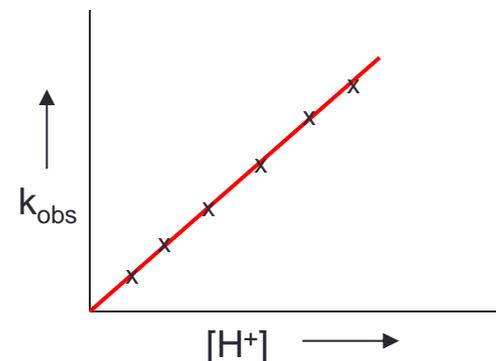
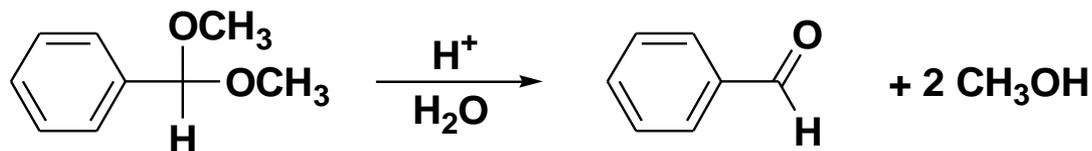
Dado que  $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$

resulta:

$$v = \frac{k_1K}{K_a} [E][H_3O^+] = k'[E][H_3O^+]$$

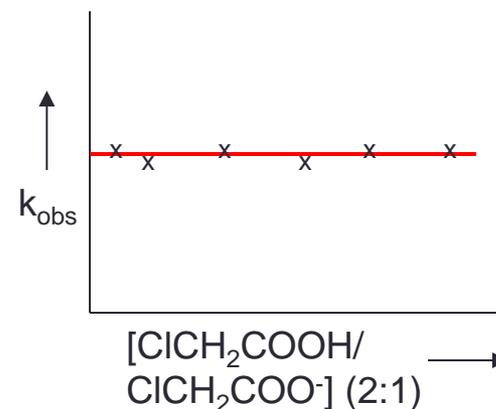
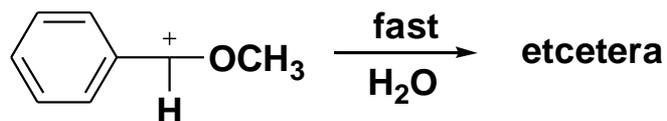
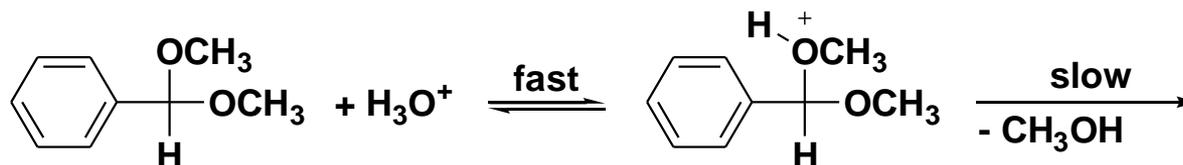
¡¡Por lo que la rapidez sólo depende del pH y no de [HA] !!

# Ejemplo de catálisis específica: hidrólisis de acetales (mec. A1)



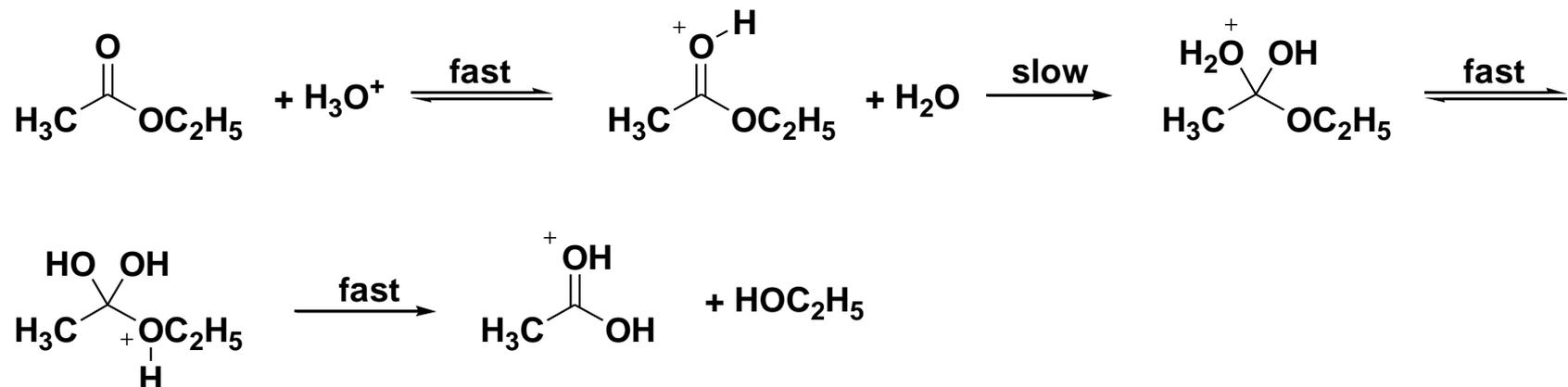
$k_{\text{obs}}$  es directamente proporcional a  $[\text{H}^+]$ ;  
 Adición de más ácido (buffer) a pH constante  
 No tiene efecto en  $k_{\text{obs}}$ .

La transferencia protónica no es el paso limitante, por lo que el mecanismo es:



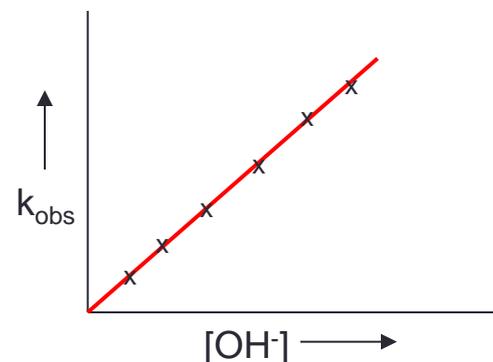
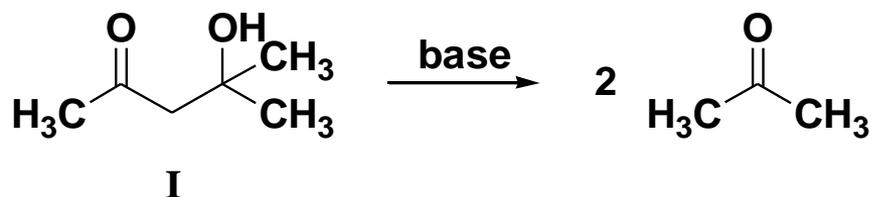
Ejemplo de una reacción de catálisis ácida específica, mecanismo A2 :

Hidrólisis del acetato de etilo:



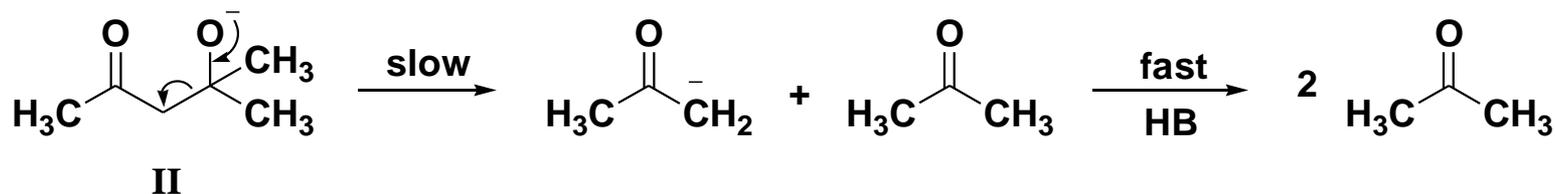
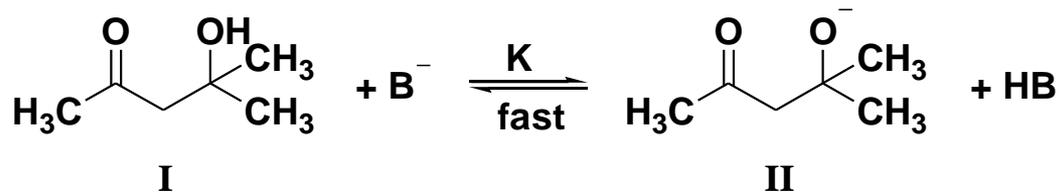
# Catálisis básica específica

Ejemplo: la reacción retro del aldol I:



$k_{\text{obs}}$  es directamente proporcional a  $[\text{OH}^-]$ . La posterior adición de base (en buffer) a pH constante no afecta a  $k_{\text{obs}}$ ;  $[\text{OH}^-]$  es la única base en la ley de velocidad.

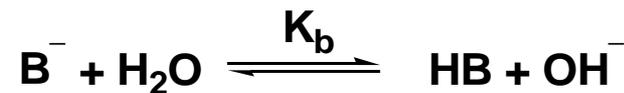
Por tanto, se propone el mecanismo:



Ley de rapidez:

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{acetone}]}{dt} = k[\text{II}] \quad K = \frac{[\text{II}][\text{HB}]}{[\text{I}][\text{B}^-]} \quad [\text{II}] = K \frac{[\text{I}][\text{B}^-]}{[\text{HB}]}$$

Dado el equilibrio ácido/base del agua:



$$K_B = \frac{[\text{HB}][\text{OH}^-]}{[\text{B}^-]} \quad \text{resulta:} \quad \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]} = \frac{[\text{OH}^-]}{K_b}$$

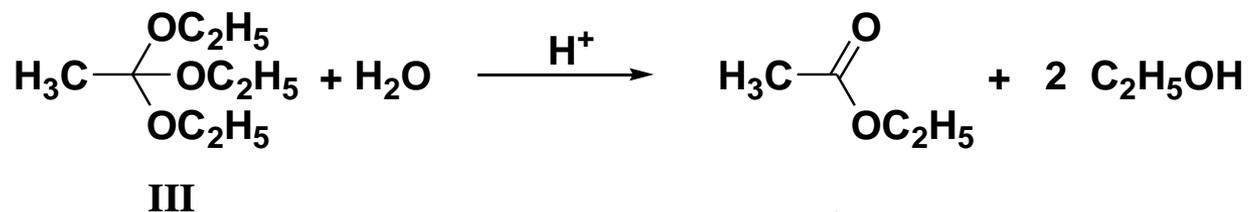
$$v = k[\text{II}] = kK \frac{[\text{I}][\text{B}^-]}{[\text{HB}]} = \frac{kK}{K_B} [\text{I}][\text{OH}^-] = k'[\text{I}][\text{OH}^-]$$

¡Sólo aparece  
[OH<sup>-</sup>] en la  
ecuación!

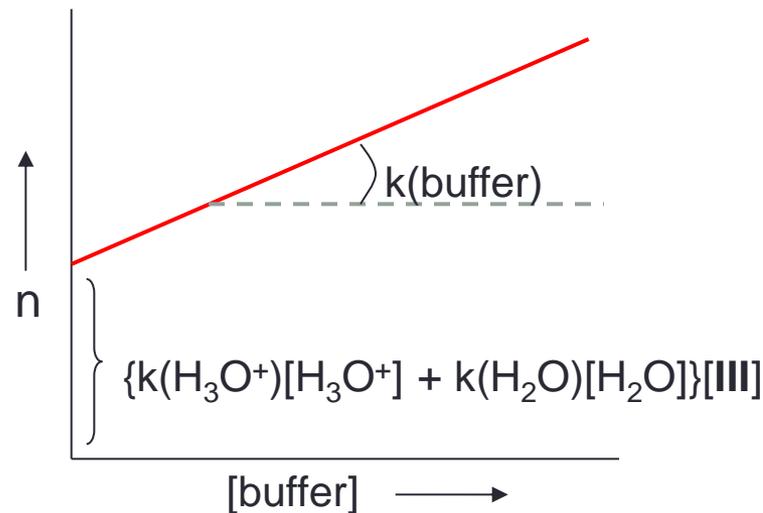
# Catálisis ácido/base general

La transferencia del protón es el paso limitante.

Ejemplo:



La reacción se estudia en una serie de buffers (*m*-NO<sub>2</sub>-Ph-OH/*m*-NO<sub>2</sub>-Ph-O<sup>-</sup>): la rapidez de reacción aumenta con la concentración del buffer, aún a pH constante



$$v = \{k_{(\text{H}_2\text{O})} \cdot [\text{H}_2\text{O}] + k_{(\text{H}_3\text{O}^+)} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{(m\text{-NO}_2\text{-Ph-OH})} \cdot [m\text{-NO}_2\text{-Ph-OH}]\} \cdot [\text{III}]$$

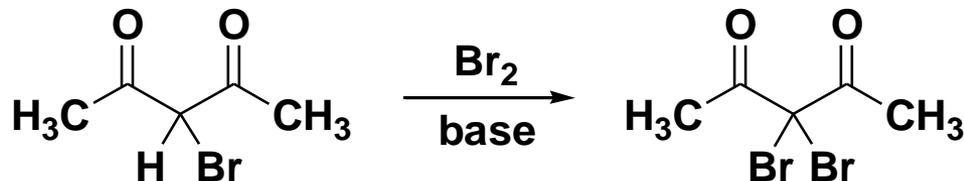
## Catálisis ácido/base general:

la rapidez de reacción depende de todos los ácidos/bases presentes en la solución

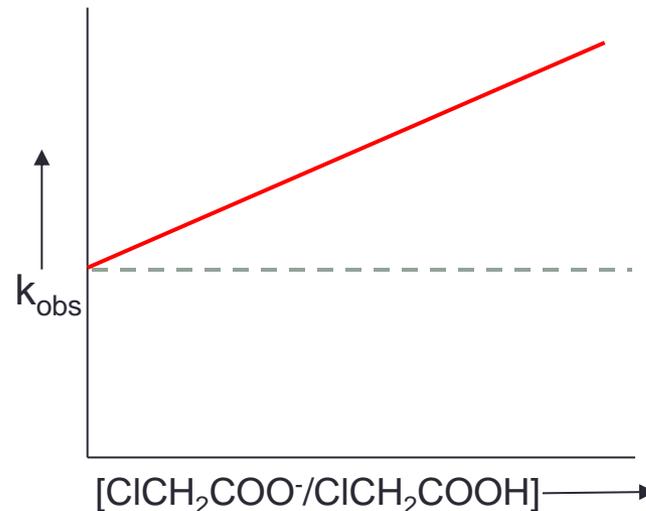
Catálisis ácida general:  $k_{\text{obs}} = \sum k_i[\text{HA}_i]$

Catálisis básica general:  $k_{\text{obs}} = \sum k_i[\text{B}_i]$

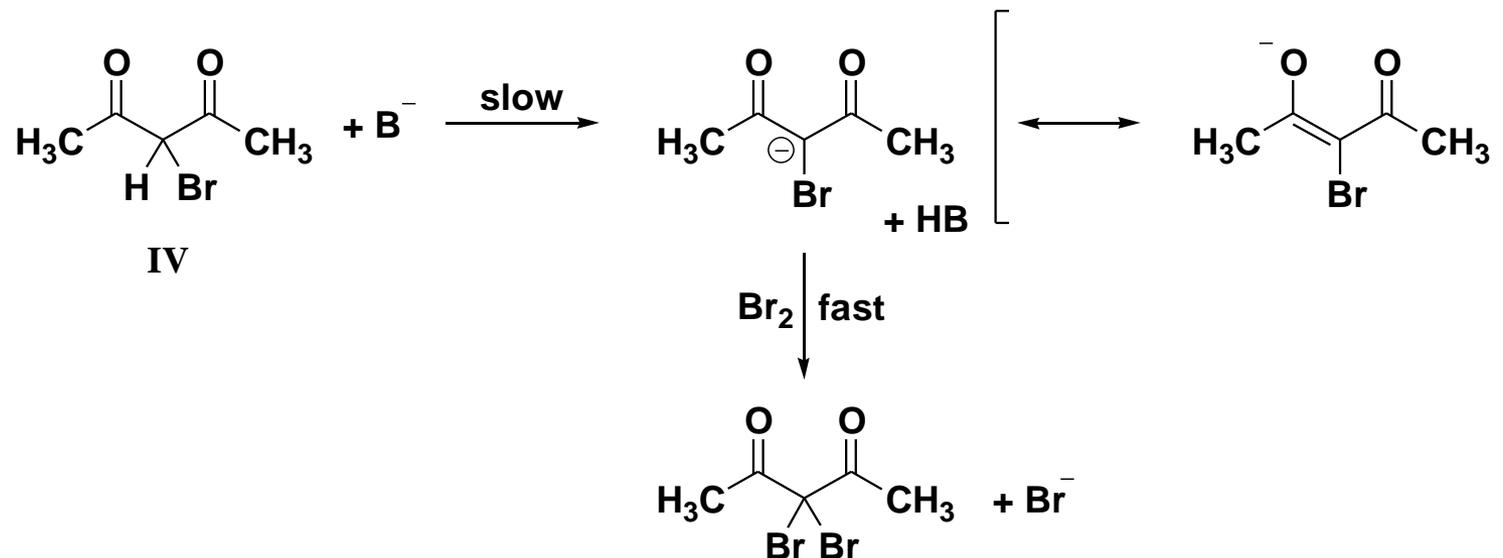
## Ejemplo de catálisis básica general:



La rapidez de reacción depende de la concentración del buffer, a pH constante. También hay contribución del  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .



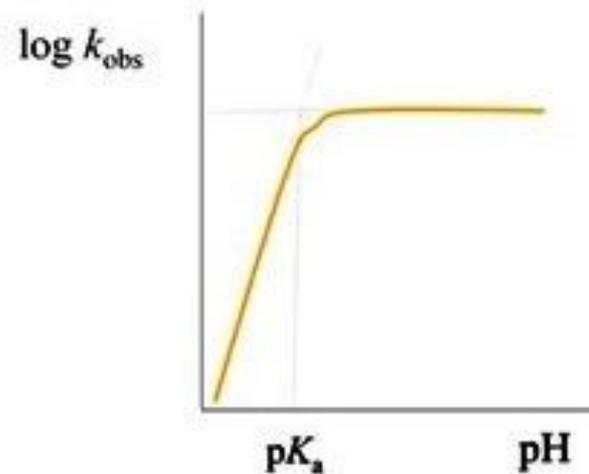
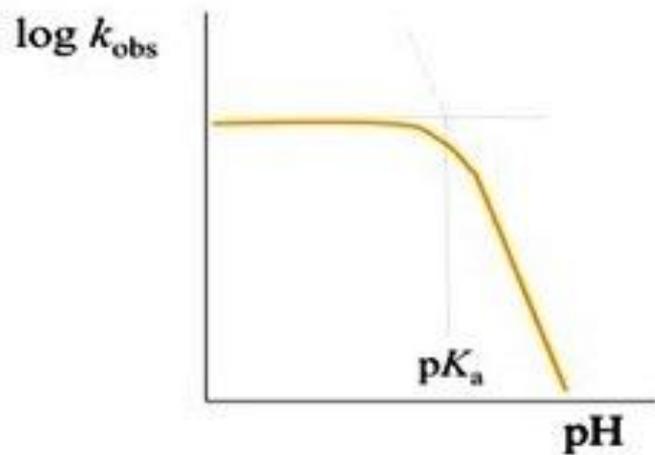
Por lo que se propone el siguiente mecanismo:



$$v = -\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k_{(\text{H}_2\text{O})} \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{IV}] + k_{(\text{ClCH}_2\text{COO}^-)} \cdot [\text{ClCH}_2\text{COO}^-] \cdot [\text{IV}] + k_{(\text{OH}^-)} \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{IV}]$$

# Catálisis ácido/base general

Gráficas de  $\log k$  como función del pH



# Resumen:

## Catálisis ácido/base específica:



$$n = k'[S][H_3O^+] \quad \text{or} \quad n = k'[S][OH^-]$$

## Catálisis ácido/base general:



$$v = \{k_x[H_3O^+] + k_y[H_2O] + k_z[HA] + \dots\} \cdot [S] = \Sigma[HA_i][S], \text{ o con bases:}$$

$$v = \Sigma[B_i][S].$$

Cuando  $k_x[H_3O^+]$  or  $k_x[OH^-]$  son grandes, las contribuciones de los otros ácidos/bases se vuelven despreciables y la cinética semeja a la catálisis ácida/básica específica. Por esta razón, este tipo de catálisis se presenta a pH cercano al neutro.

## Catálisis por ácidos y por bases

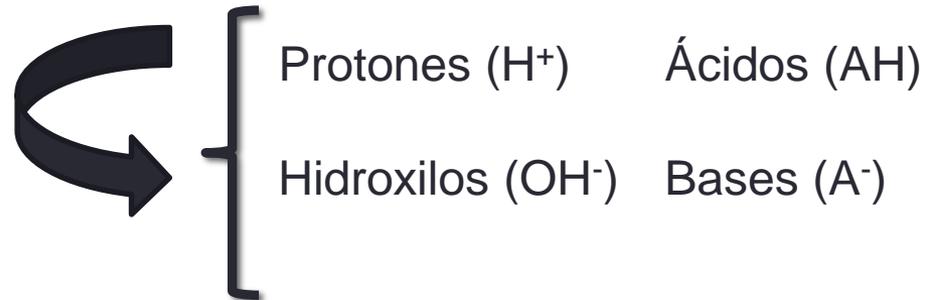
Para una reacción elemental catalizada por ácidos o bases



S = reactivo o sustrato

P = producto

C = diferentes especies presentes en el medio con actividad catalítica



$$-\frac{d[S]}{dt} = k_e[S] + \underbrace{k_H + [H^+][S] + k_{OH^-}[OH^-][S]}_{\text{Catálisis específica}} + \underbrace{k_{AH}[AH][S] + k_{A^-}[A^-][S]}_{\text{Catálisis general}}$$

Catálisis específica

Catálisis general

## Catálisis por ácidos y por bases

### Catálisis específica

Velocidad de reacción

Función de las concentraciones de  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}^+$   
Independiente de las concentraciones de las  
otras especies ácidas o básicas

$$-\frac{d[S]}{dT} = k_e[S] + kH_+[\text{H}^+][S] + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-][S] + \cancel{k_{\text{AH}}[\text{AH}][S]} + \cancel{k_{\text{A}^-}[\text{A}^-][S]}$$

$$-\frac{d[S]}{dT} = k_e[S] + kH_+[\text{H}^+][S] + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-][S]$$

La obtención de datos cinéticos variando el pH y manteniendo constantes las concentraciones de los demás reactivos permite obtener una información valiosa en estos sistemas

La catálisis se divide en:



**Catálisis básica específica**

**Catálisis ácida específica**

## Catálisis Ácida Específica

$$-\frac{d[S]}{dt} = -r_s = k_{H^+} [H^+][S]$$

$$\log(-r_s) = \log(k_{H^+} [S]) + \log[H^+] = \log(k_{H^+} [S]) - \text{pH}$$

## Catálisis Básica Específica

$$-\frac{d[S]}{dt} = -r_s = k_{OH^-} [OH^-][S] = k_{OH^-} [S] \frac{K_w}{[H^+]}$$

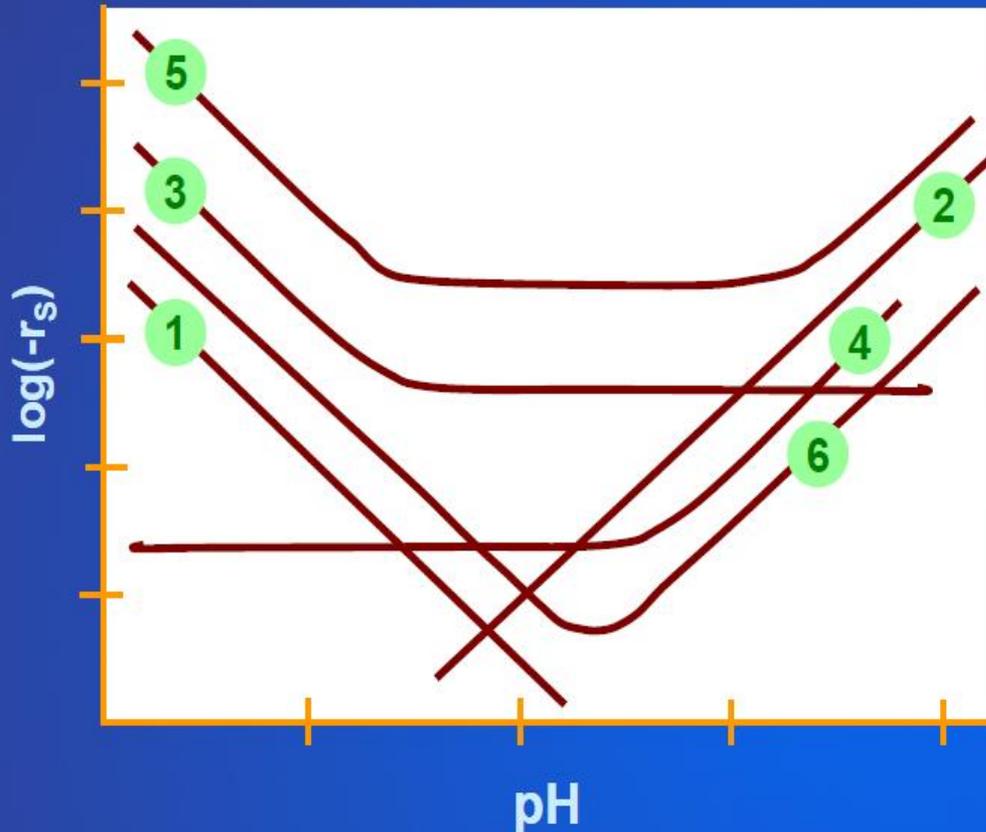
$$\log(-r_s) = \log(k_{OH^-} [S] K_w) - \log[H^+] = \log(k_{OH^-} [S] K_w) + \text{pH}$$

Una reacción puede transcurrir tanto por catálisis ácida como por catálisis básica, e incluso puede ocurrir de forma espontánea (no catalizada)

El cambio del mecanismo por el que transcurre la reacción se presentará como un cambio en la pendiente en la representación  $\log(-r_S)$  vs pH

# CATÁLISIS ESPECÍFICA ÁCIDA/BÁSICA

40



$$\log(-r_s) = \log(k_{H^+}[S]) - pH$$

Catálisis ácida: pendiente -1

$$\log(-r_s) = \log(K_w k_{HO^-}[S]) + pH$$

Catálisis básica: pendiente 1

$$\log(-r_s) = \log(k_e[S]) = cte$$

No catalizada: pendiente 0

Línea 1  $\Rightarrow$  catálisis ácida exclusivamente

Línea 2  $\Rightarrow$  catálisis básica exclusivamente

Línea 3  $\Rightarrow$  catálisis ácida y de forma espontánea (no catalizada)

Línea 4  $\Rightarrow$  catálisis básica y de forma espontánea (no catalizada)

Línea 5  $\Rightarrow$  catálisis ácida, básica y de forma espontánea (no catalizada)

Línea 6  $\Rightarrow$  catálisis ácida y básica