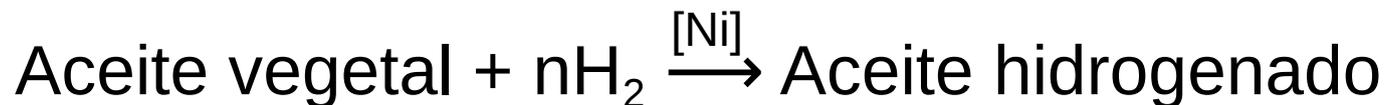
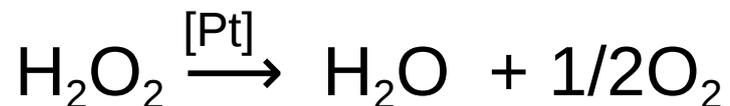
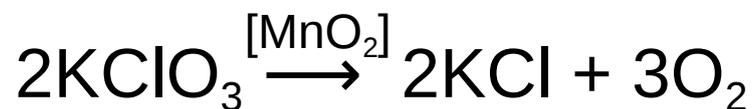


Capítulo 6

Catálisis

Catálisis

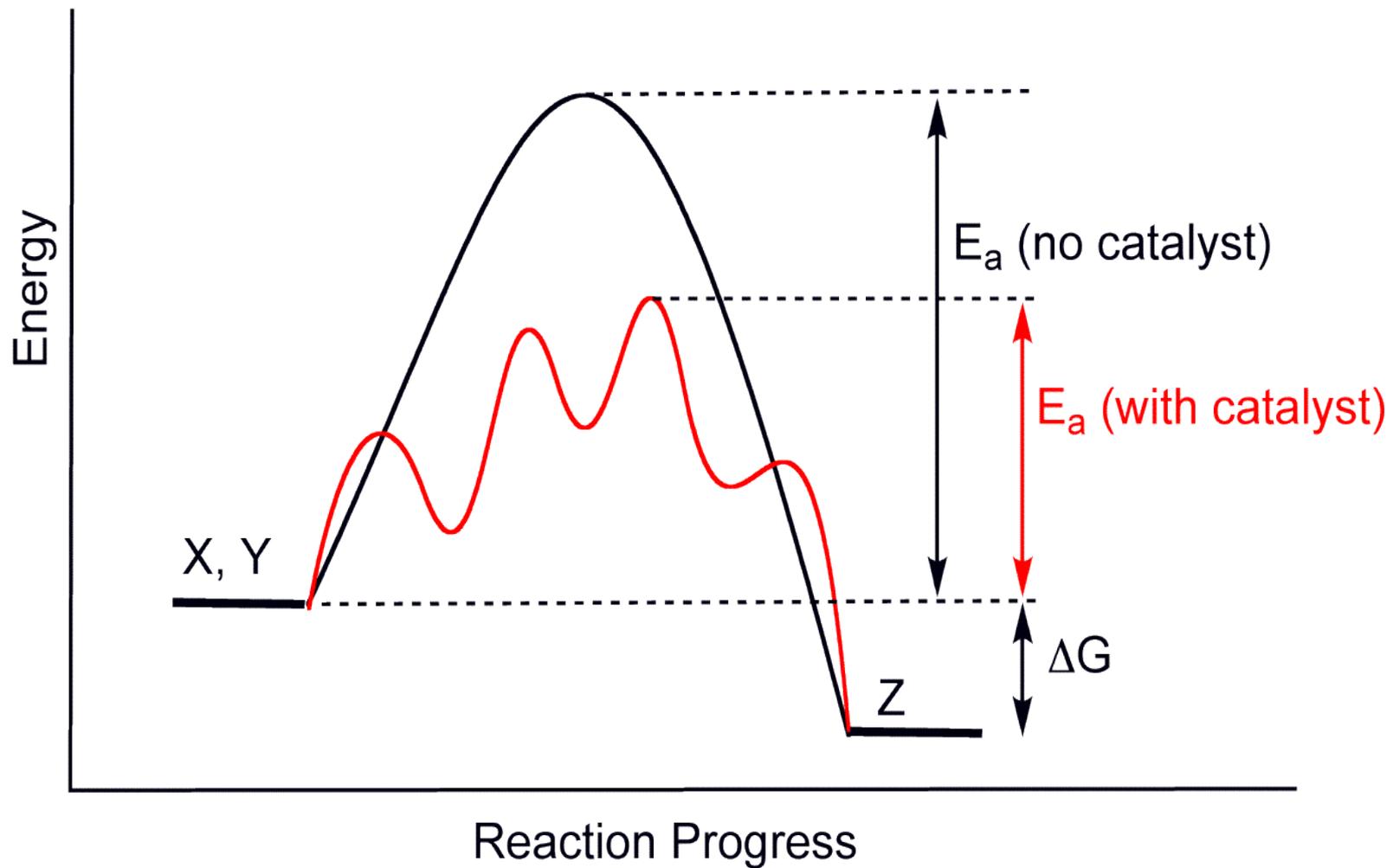
Catalizador: sustancia que aumenta la velocidad de reacción y que permanece sin modificaciones químicas al final de la reacción.



Catálisis

- La masa y la composición química no cambian en el catalizador
- El catalizador esta en muy baja concentración
- Un catalizador no puede iniciar una reacción.
- El catalizar modifica el mecanismo de reacción.
- El catalizador no afecta el estado final de equilibrio. Por lo que el cociente de las constantes de velocidad de directa y reversa permanece igual

Catálisis

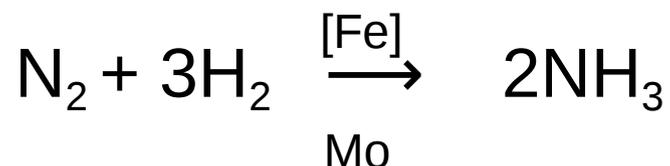


Catalizadores y cocatalizadores

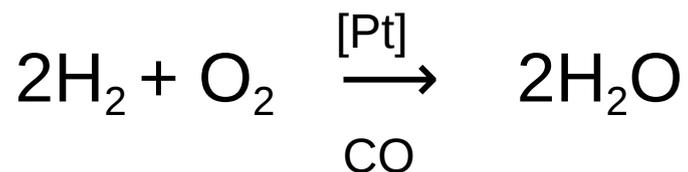
- Catalizador (catalizador positivo)
- Inhibidor (catalizador negativo)



- Promotor



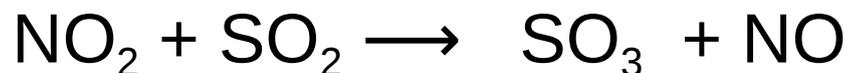
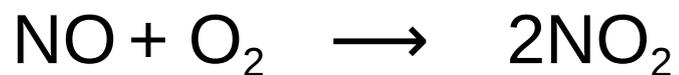
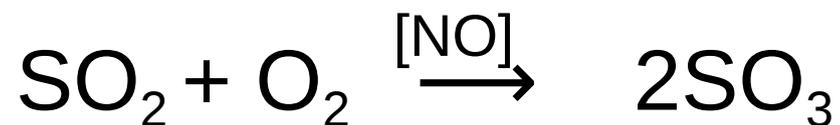
- Venenos



Mecanismo de la catálisis



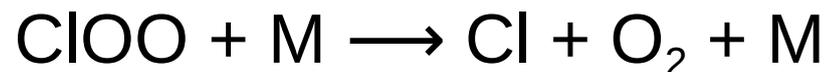
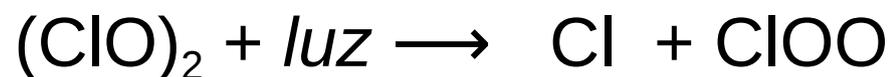
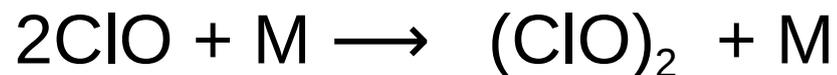
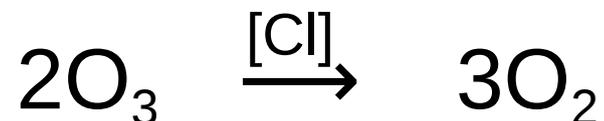
- Por ejemplo



Mecanismo de la catálisis



- Por ejemplo



Mecanismo de la catálisis

- Complejos de Arrhenius ($k_{-1} \gg k_2$)

Etapa dos es el paso determinante.

$$v = k_2 K [A] [\text{Cat}]$$

- Complejos de Van't Hoff ($k_{-1} \approx k_2$)

Usando aprox. de estado estacionario

$$v = k_2 k_1 [A] [\text{Cat}] / (k_{-1} + k_2)$$

Mecanismo de la catálisis

- Complejos de Arrhenius ($k_{-1} \gg k_2$)

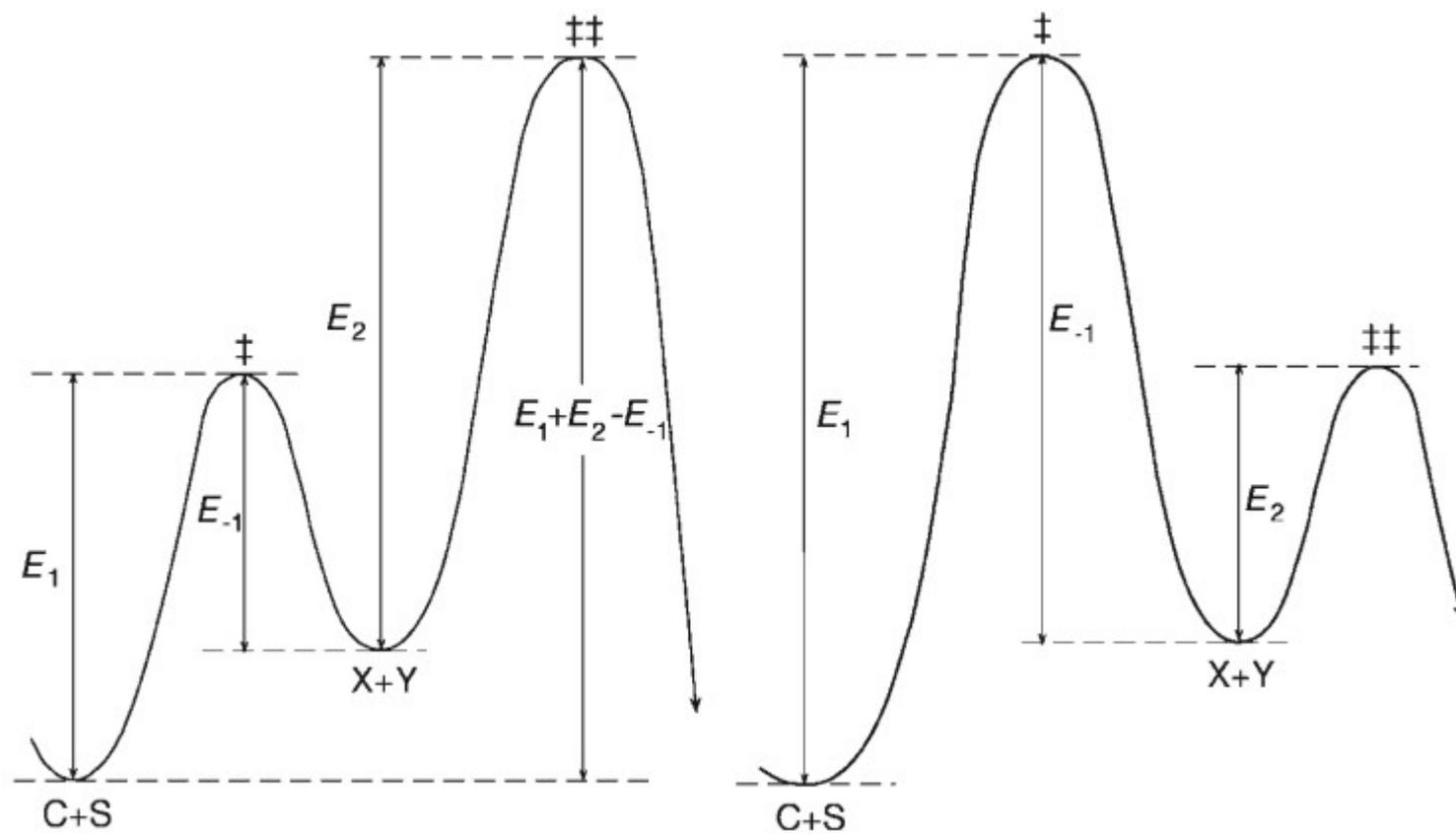
$v = k_2 K[A][Cat]$ por lo que la energía de activación solo depende de 2

- Complejos de Vant Hoff

$$v = k_2 k_1 [A][Cat] / (k_{-1} + k_2)$$

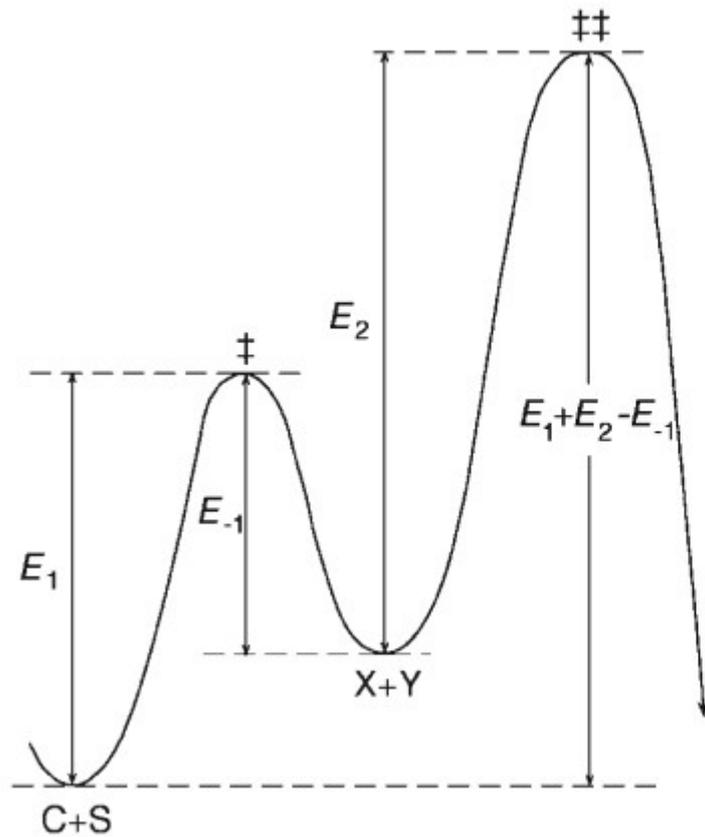
Si $k_2 \gg k_{-1}$ $v = k_1 [A][Cat]$ por lo que la energía de activación solo dependerá de 1

Mecanismo de la catálisis

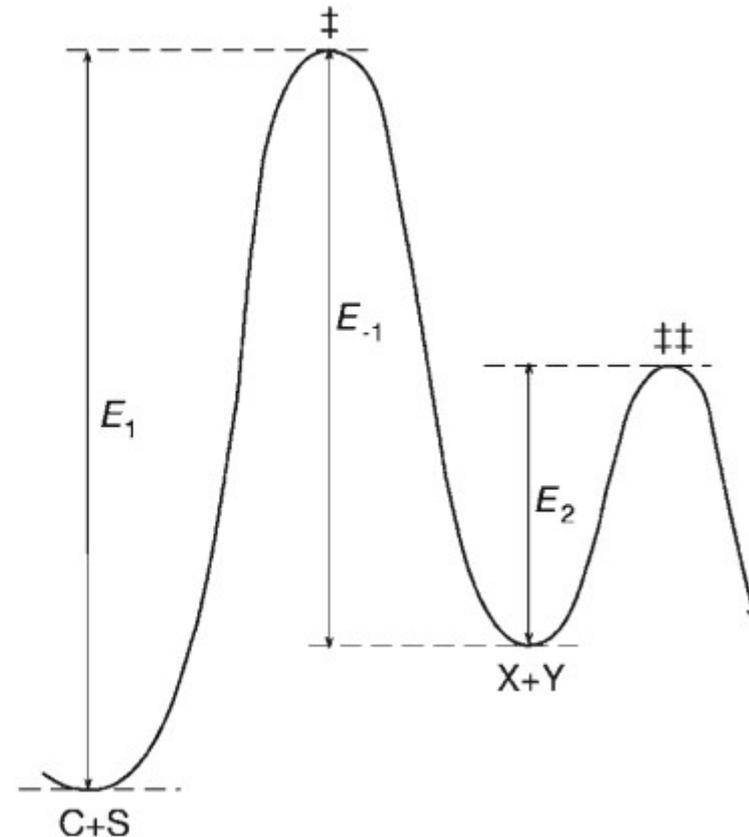


Mecanismo de la catálisis

Arrhenius



van't Hoff



Tipos de Catálisis

- Homogénea: catalizador misma fase que reactivos
 - Catálisis ácido-base
 - Organometálica
 - Enzimática
- Heterogénea: Catalizador fase distinta a reactivos

Tipos de Catálisis

Condiciones de reacción
Separación de productos y cat.
Recuperación del catalizador
Estabilidad térmica catalizador
Tiempo de vida del catalizador
Actividad
Selectividad
Sensibilidad al envenenamiento
Determinación de propiedades
estéricas y electrónicas del
catalizador
Determinación del mecanismo
Problemas de difusión

Cat. Homogénea

Cat. Heterogénea

Suaves

Severas

Difícil

Fácil

Caro

No Requiere

Baja

Alta

Variable

Alto

Alta

Variable

Alta

Media-baja

Baja

Alta

Viable

Muy Difícil

Frecuente

Muy Difícil

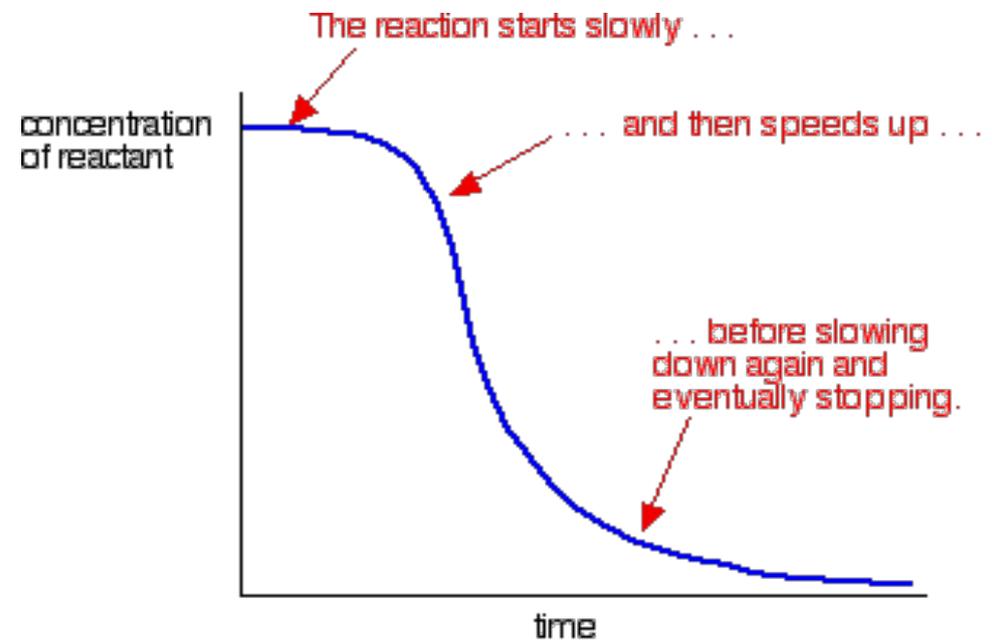
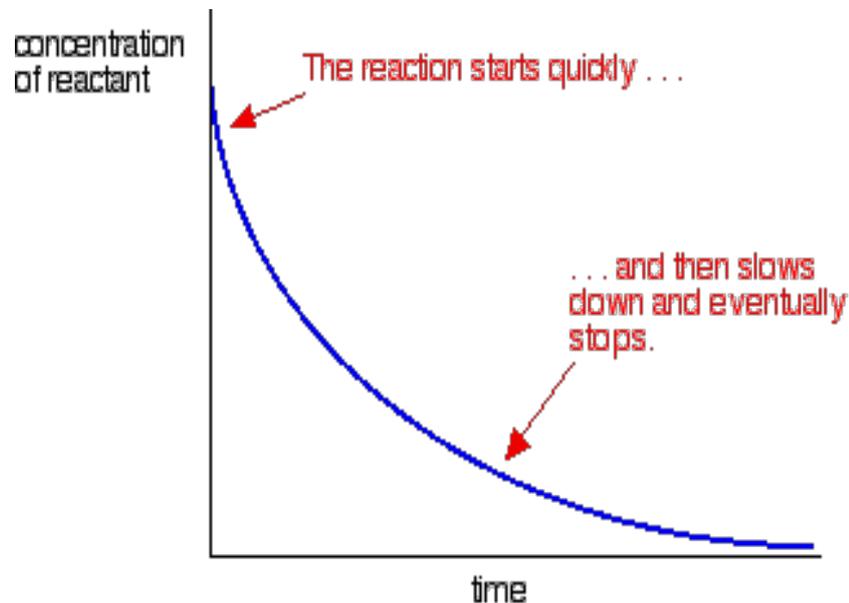
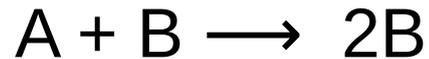
Bajo

Importantes



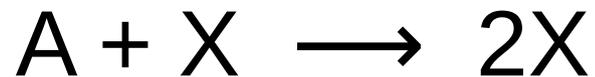
Auto Catálisis

- Uno de los productos cataliza la reacción

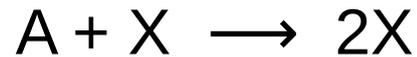


Auto Catálisis

- Si se tiene dos o mas reacciones auto catalíticas acopladas, sucede algo muy interesante. El modelo mas sencillo de esto es el de Lotka.



Auto Catálisis



Con el siguiente grupo de ecuaciones acopladas

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][X]$$

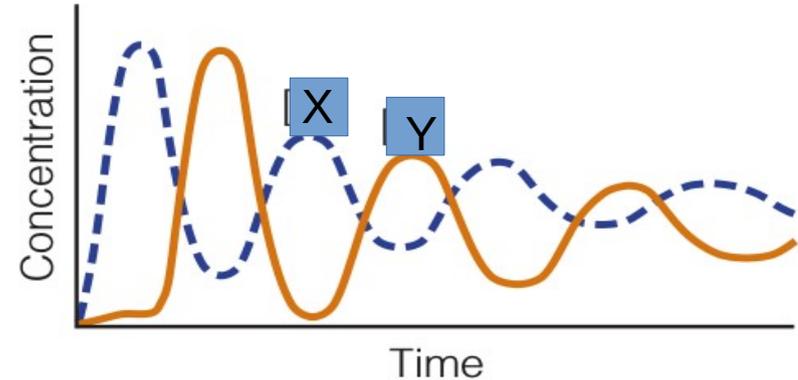
$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A][X] - k_2[X][Y]$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_2[X][Y] - k_3[Y]$$

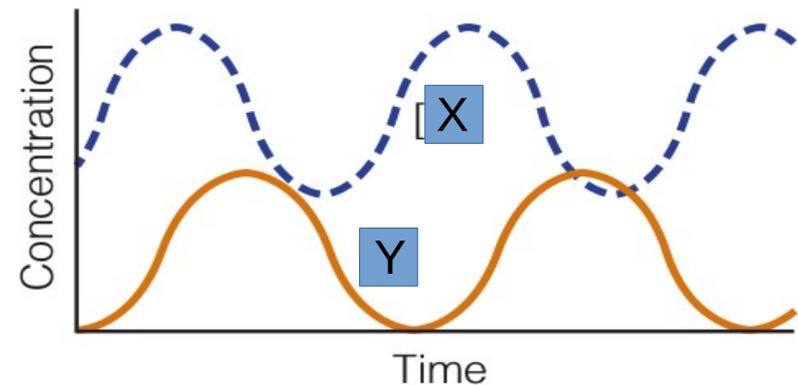
$$\frac{d[B]}{dt} = k_3[Y]$$

Auto Catálisis

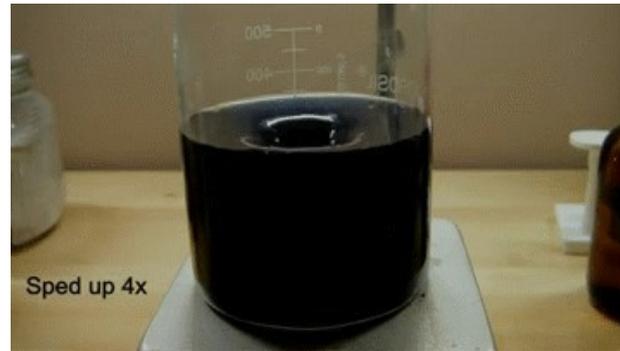
La solución de dichas ecuaciones cuando A se mantiene constante es:



(a)



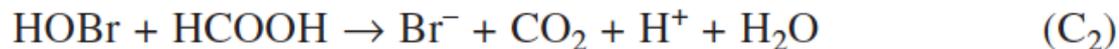
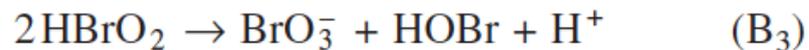
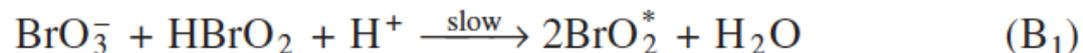
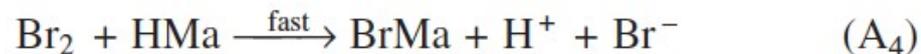
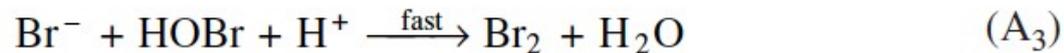
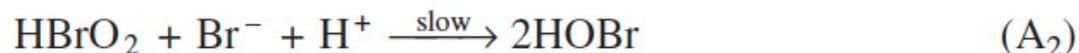
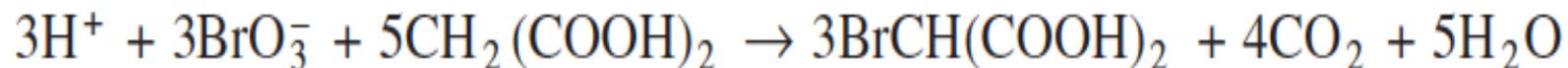
Reacciones Oscilantes



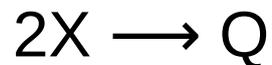
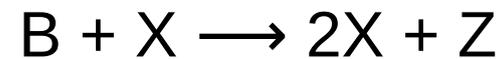
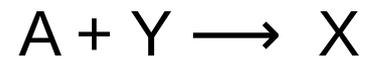
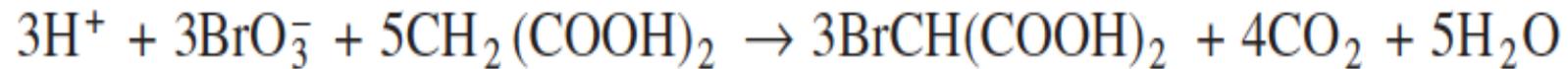
Reacciones Oscilantes

- La concentración de los intermediarios oscila con el tiempo.
 - La reacción ocurre lejos del equilibrio
 - La reacción que libera la energía puede ocurrir de al menos dos caminos que con el tiempo cambian entre ellas.
 - Uno de estos caminos produce un intermediario mientras que el otro lo consume.

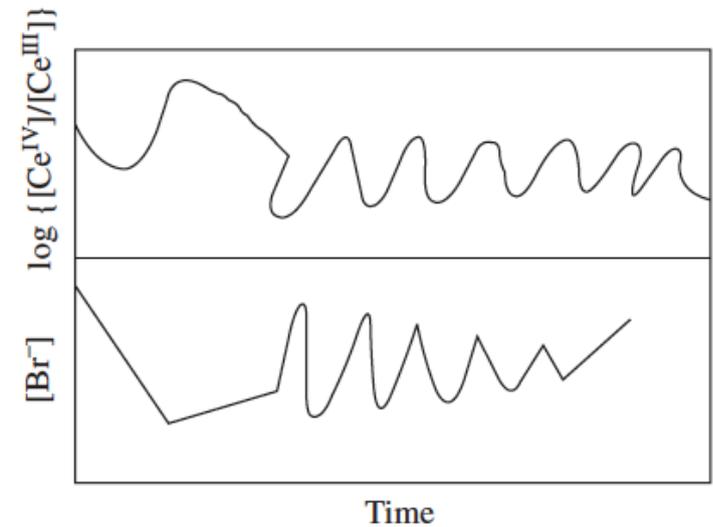
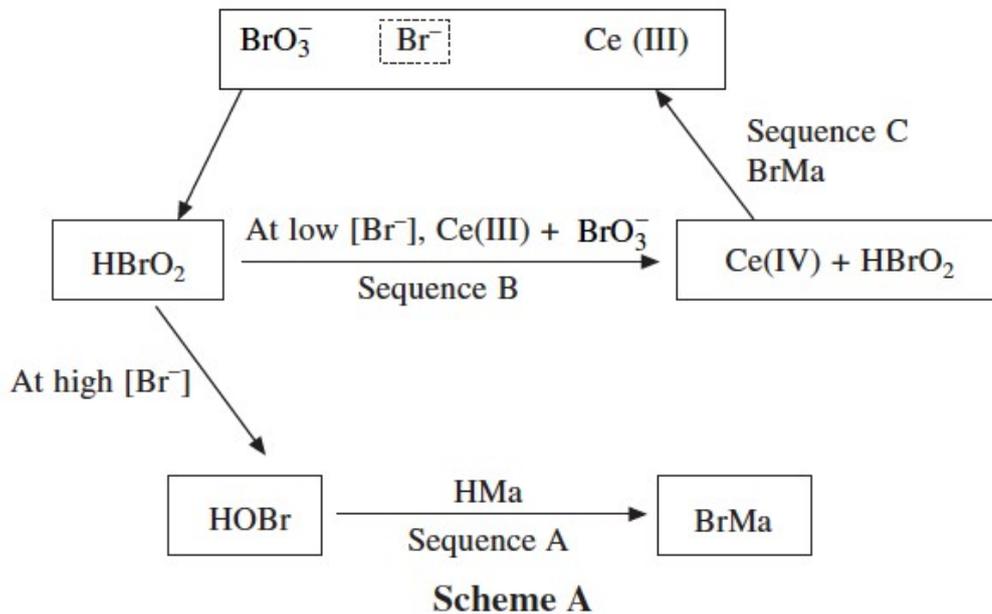
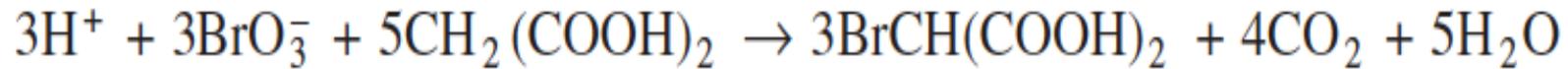
Reacción de Belousov-Zhabotinskii



Reacción de Belousov-Zhabotinskii



Reacción de Belousov-Zhabotinskii

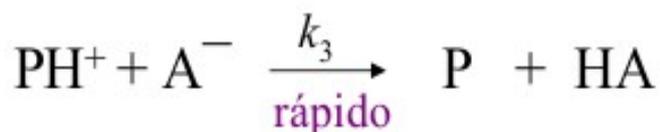
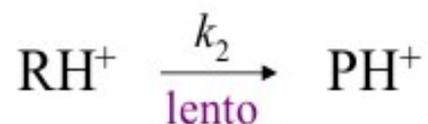
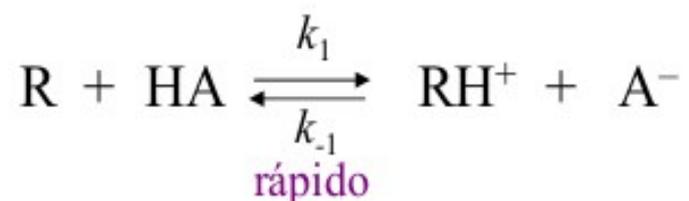


Catálisis ácido base

- La catálisis ácido base puede ser específica o general
 - En la específica la k_{obs} solo depende de el ácido y la base conjugada del disolvente
 - En la general también depende de otros ácidos y bases que estén presentes en la disolución

Catálisis ácida específica

Mecanismo representativo:



$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[RH^+]$$

$$K_{eq} = \frac{[RH^+][A^-]}{[R][HA]}$$

$$[RH^+] = \frac{K_{eq}[R][HA]}{[A^-]}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 K_{eq}[R][HA]}{[A^-]}$$

Catálisis ácida específica

considerando que: $\frac{[H_3O^+]}{K_{a_{HA}}} = \frac{[HA]}{[A^-]}$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 K_{eq} [R][HA]}{[A^-]}$$

Podemos escribir:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 K_{eq} [H_3O^+][R]}{K_{a_{HA}}}$$

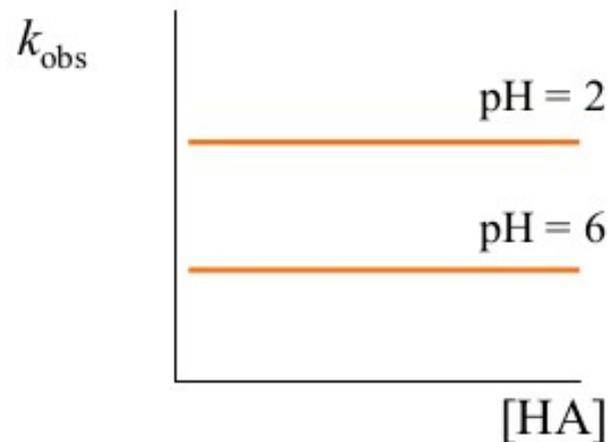
$$K_{eq} = \frac{[RH^+][A^-]}{[R][HA]} = \frac{K_{a_{HA}}}{K_{a_{RH^+}}}$$

$$\frac{K_{eq}}{K_{a_{HA}}} = \frac{1}{K_{a_{RH^+}}}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 [H_3O^+][R]}{K_{a_{RH^+}}}$$

$$K_{a_{HA}} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad \frac{1}{K_{a_{RH^+}}} = \frac{[RH^+]}{[R][H_3O^+]}$$

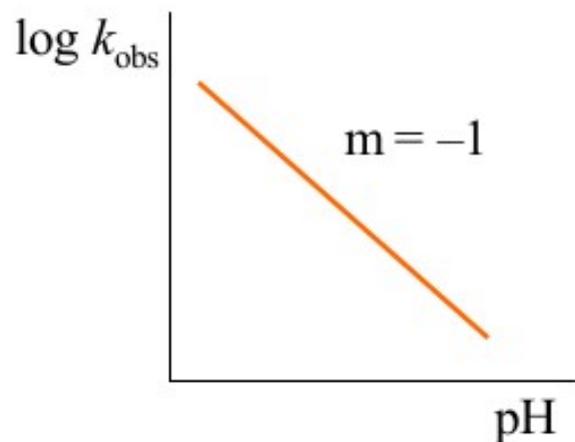
Catálisis ácida específica



$$\frac{d[P]}{dt} = k_{obs} [R]$$

$$k_{obs} = \frac{k_2 [H_3O^+]}{K_{aRH^+}}$$

$$\log k_{obs} = \log \frac{k_2}{K_{aRH^+}} + \log [H_3O^+]$$

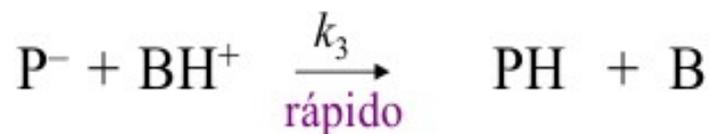
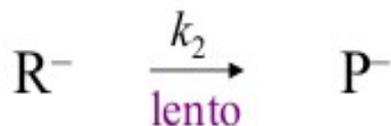
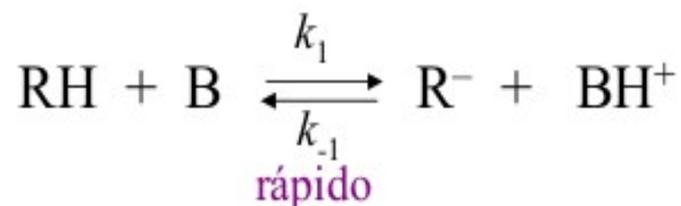


$$\log k_{obs} = \log \frac{k_2}{K_{aRH^+}} - pH$$

$$y = b + mx$$

Catálisis básica específica

Mecanismo representativo:



$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2[\text{R}^-]$$

$$K_{eq} = \frac{[\text{R}^-][\text{BH}^+]}{[\text{RH}][\text{B}]}$$

$$[\text{R}^-] = \frac{K_{eq}[\text{RH}][\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = \frac{k_2 K_{eq} [\text{RH}][\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

Catálisis básica específica

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 K_{eq} [RH][B]}{[BH^+]}$$

considerando que: $\frac{K_{a_{BH^+}}}{[H_3O^+]} = \frac{[B]}{[BH^+]}$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 K_{eq} K_{a_{BH^+}} [RH]}{[H_3O^+]}$$

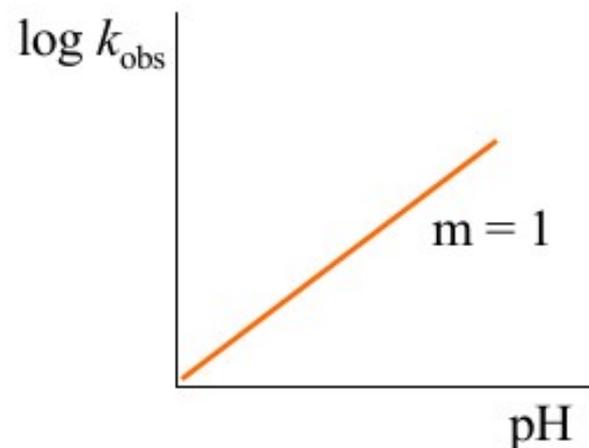
sabemos que: $K_{eq} K_{a_{BH^+}} = K_{a_{RH}}$

$$K_{eq} = \frac{[R^-][BH^+]}{[RH][B]} = \frac{K_{a_{RH}}}{K_{a_{BH^+}}}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 K_{a_{RH}} [RH]}{[H_3O^+]}$$

$$K_{a_{RH}} = \frac{[R^-][H_3O^+]}{[RH]} \quad \frac{1}{K_{a_{BH^+}}} = \frac{[BH^+]}{[B][H_3O^+]}$$

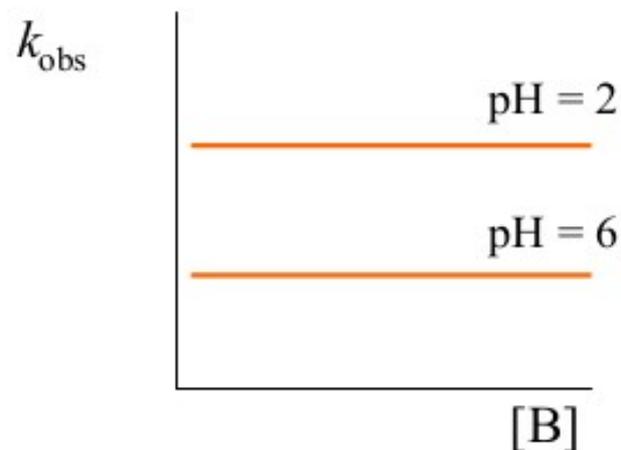
Catálisis básica específica



$$\frac{d[P]}{dt} = k_{obs}[RH]$$

$$k_{obs} = \frac{k_2 K_{a_{RH}}}{[H_3O^+]} \longrightarrow k_{obs} = \frac{k_2 K_{a_{RH}} [^-OH]}{K_w}$$

$$\log k_{obs} = \log k_2 K_{a_{RH}} - \log[H_3O^+]$$



$$\log k_{obs} = \log k_2 K_{a_{RH}} + pH$$

$$y = b + mx$$

Catálisis ácido base

Medio ácido

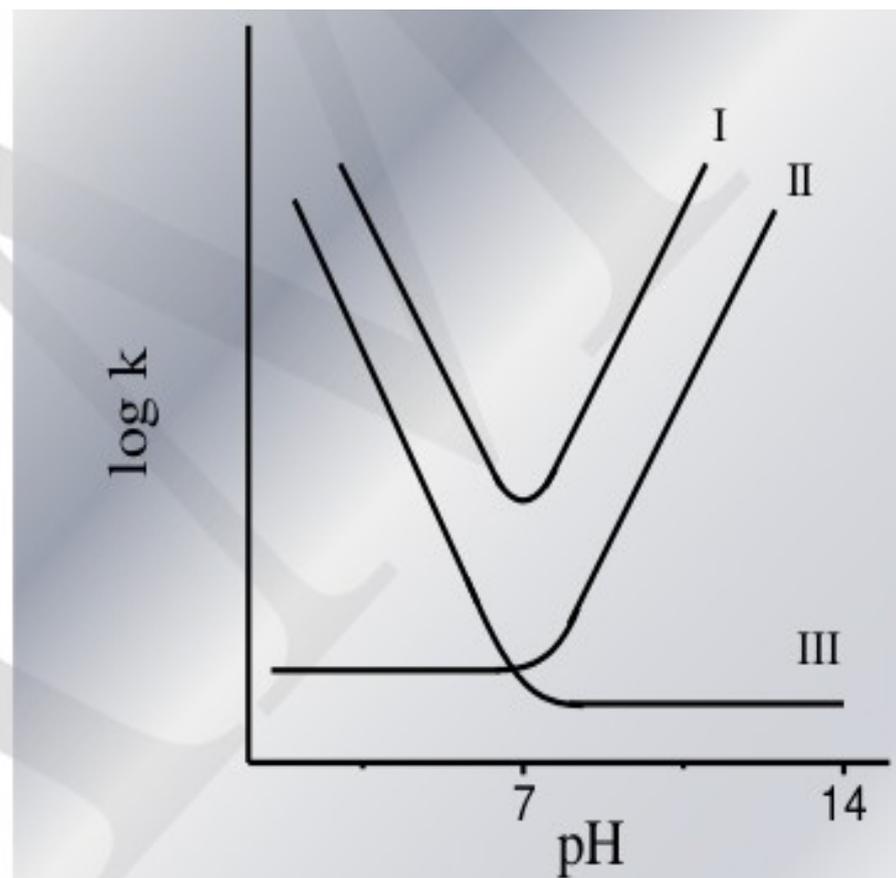
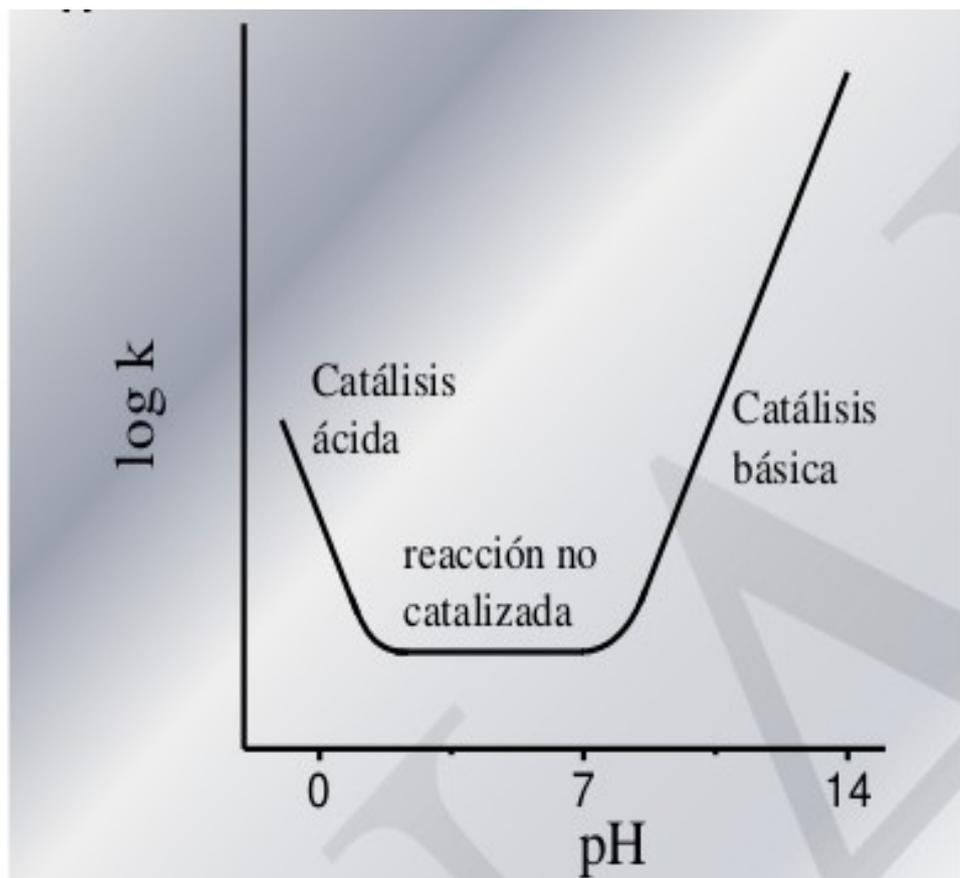
$$\log k = \log k_{H^+}/K_{aRH^+} - \text{pH}$$

Medio neutro

$$\log k = \log k_{H_2O}$$

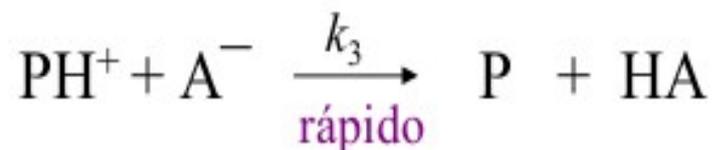
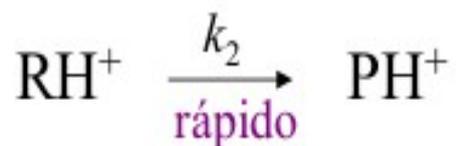
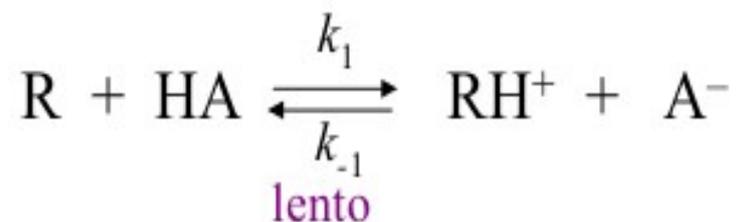
Medio básico

$$\log k = \log k_{OH^-} \cdot K_{aRH} + \text{pH}$$



Catálisis ácido general

Mecanismo representativo:



$$\frac{d[P]}{dt} = k_1[HA][R]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1[A^-][H_3O^+][R]}{K_{a_{HA}}}$$

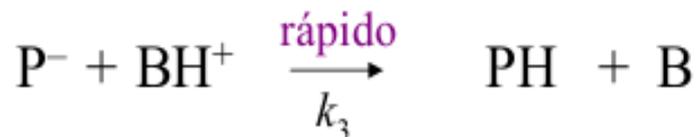
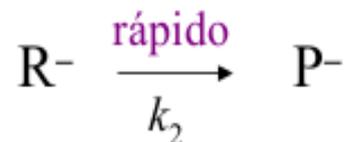
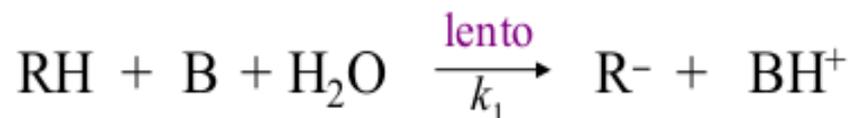
$$\frac{d[P]}{dt} = k_{obs}[R]$$

$$k_{obs} = \frac{k_1[A^-][H_3O^+]}{K_{a_{HA}}} = k_1[HA]$$

Catálisis básica general

La catálisis básica general, surge cuando una base, B, participa en el paso lento de la reacción.

Mecanismo representativo:



$$\frac{d[P]}{dt} = k_1[B][RH]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 K_{a_{BH^+}} [BH^+][RH]}{[H_3O^+]}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{obs}[RH]$$

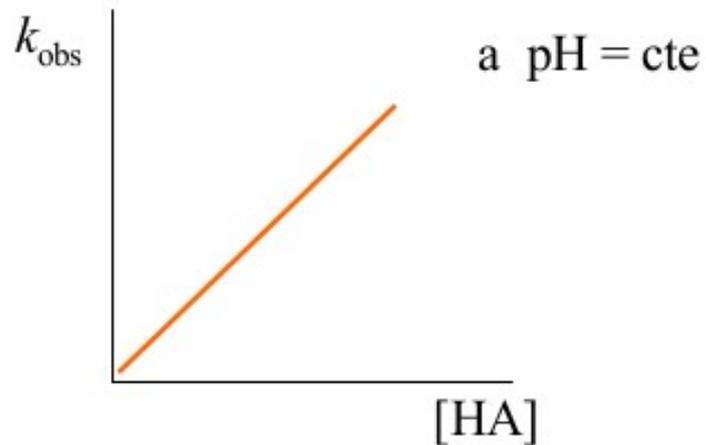
$$k_{obs} = \frac{k_1 K_{a_{BH^+}} [BH^+]}{[H_3O^+]} = k_1[B]$$

Catálisis ácido-base general

Catálisis ácida

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{obs}[R]$$

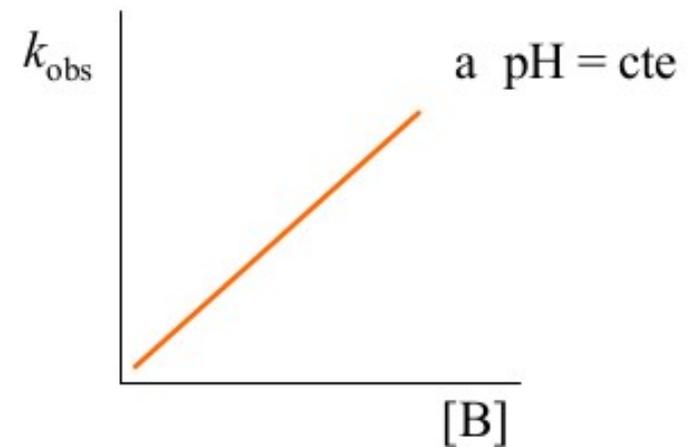
$$k_{obs} = k_1[HA]$$



Catálisis básica

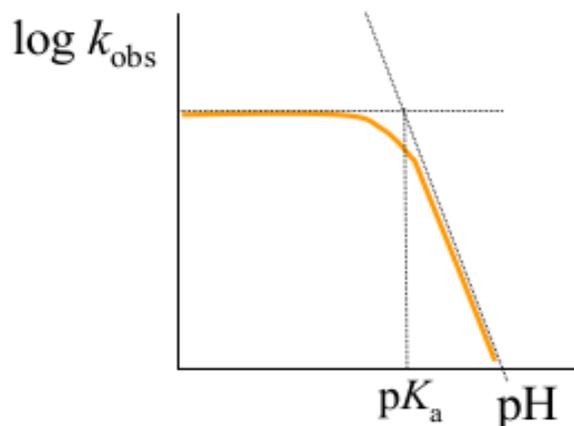
$$\frac{d[P]}{dt} = k_{obs}[R]$$

$$k_{obs} = k_1[B]$$



Catálisis acido-base general

Catálisis ácida



$$k_{obs} = k_1[HA]$$

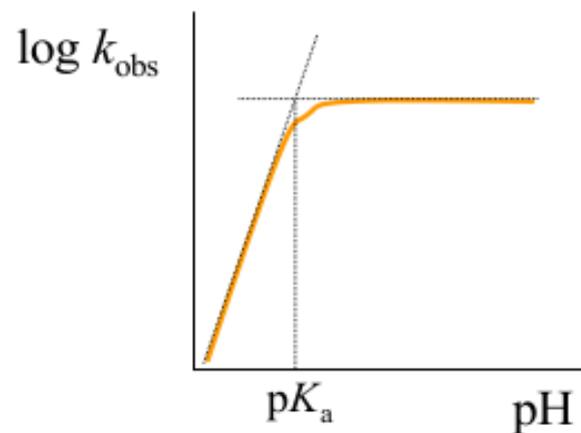
$$\log k_{obs} = \log k_1 + \log[HA]$$

$$pH = pKa + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

pH < pKa [HA] predomina

pH > pKa [HA]↓ [A⁻]↑

Catálisis básica



$$k_{obs} = k_1[B]$$

$$\log k_{obs} = \log k_1 + \log[B]$$

$$pH = pKa + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$$

pH > pKa [B] predomina

pH < pKa [B]↓ [BH⁺]↑

Catálisis Enzimática



- Lo anterior se puede aproximar a



$$v = k_2[ES]$$

Catálisis Enzimática

Si $k_{-1} \gg k_2$

Entonces la reacción 1 está en equilibrio.

$$K_S = \frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{[E][S]}{[ES]}$$

$$v = \frac{k_2 [E]_{tot} [S]}{K_S + [S]}$$

Catálisis Enzimática

- Si se usa la aprox. Del estado estacionario

$$[ES] = \frac{k_1[E]_{tot}[S]}{k_1[S] + k_{-1} + k_2}$$

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad v = \frac{k_2[E]_{tot}[S]}{K_M + [S]}$$

Constante de Michaelis-Menten

Catálisis Enzimática

• Si $[S] \ll K_M$: $v = \frac{k_2 [E]_{tot}}{K_M} [S]$ lineal

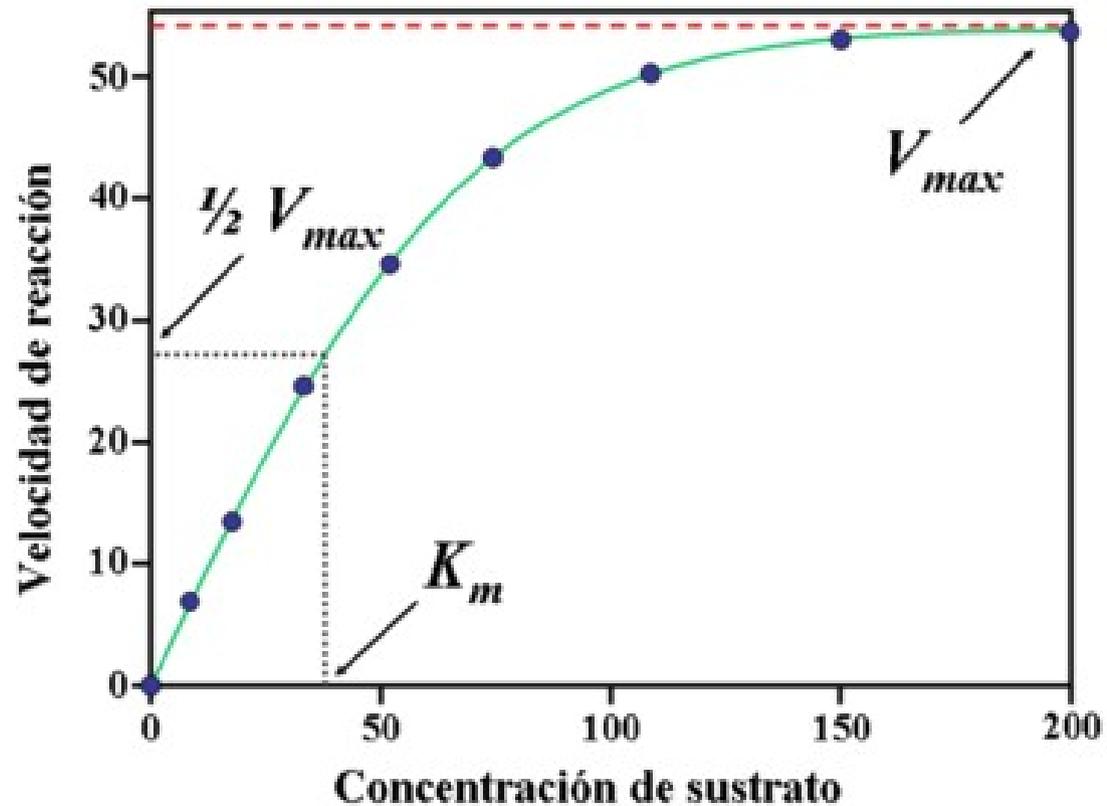
• Si $[S] \gg K_M$: $v = k_2 [E]_{tot} = V_{max}$ constante

$$v = \frac{V_{max} [S]}{K_M + [S]}$$

• Si $v = \frac{V_{max}}{2} = \frac{V_{max} [S]}{K_M + [S]}$ entonces $K_M = [S]$

Catálisis Enzimática

$$v = \frac{V_{max} [S]}{K_M + [S]}$$

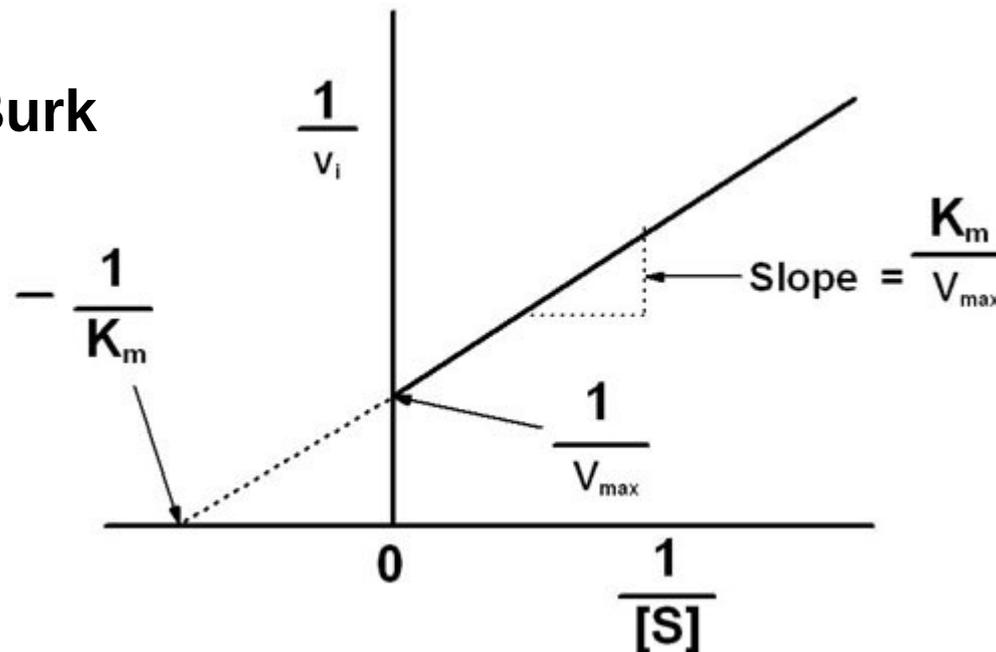


Catálisis Enzimática

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{V_{max}} + \frac{K_M}{V_{max} [S]}$$

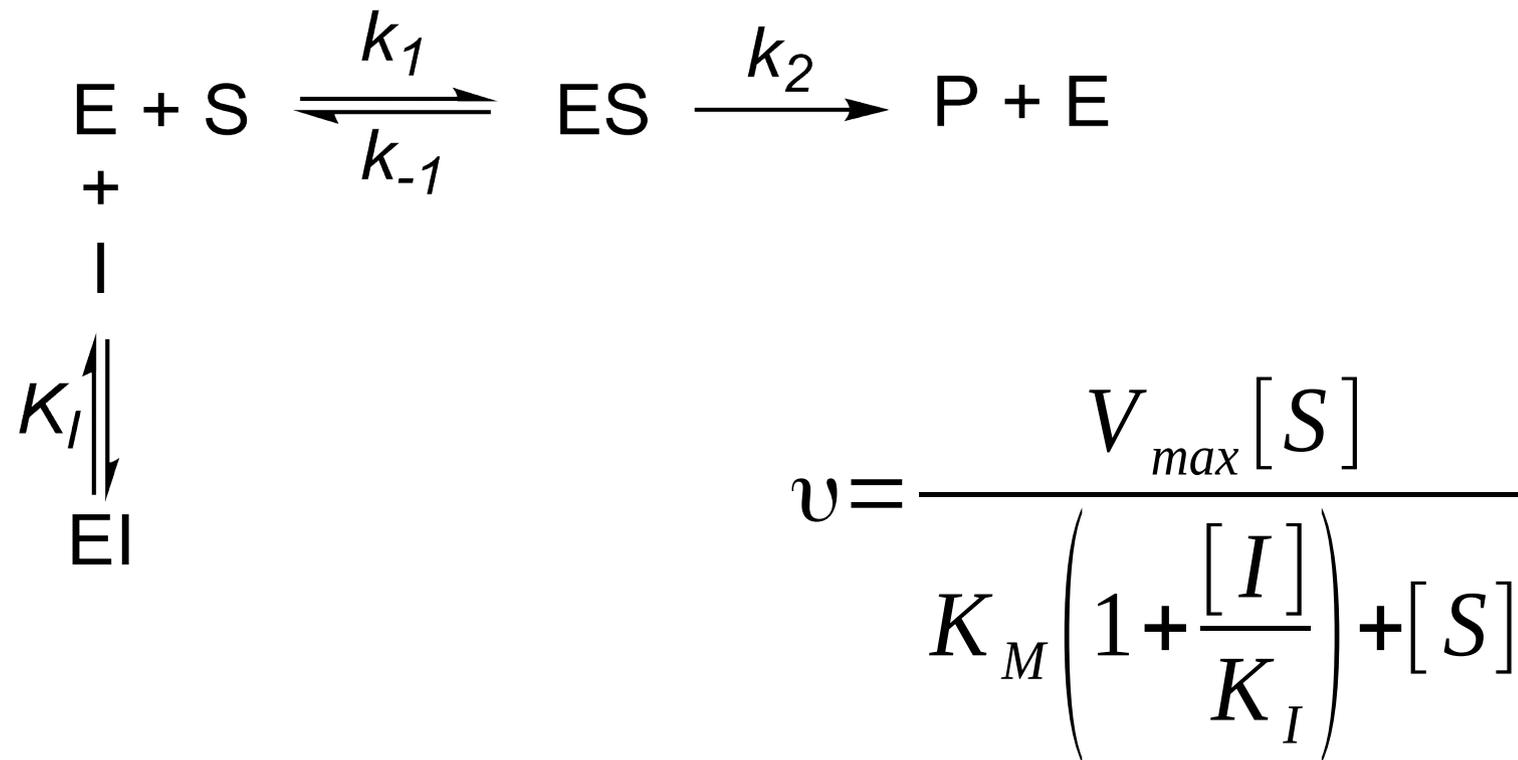
Gráfica

Lineweaver-Burk



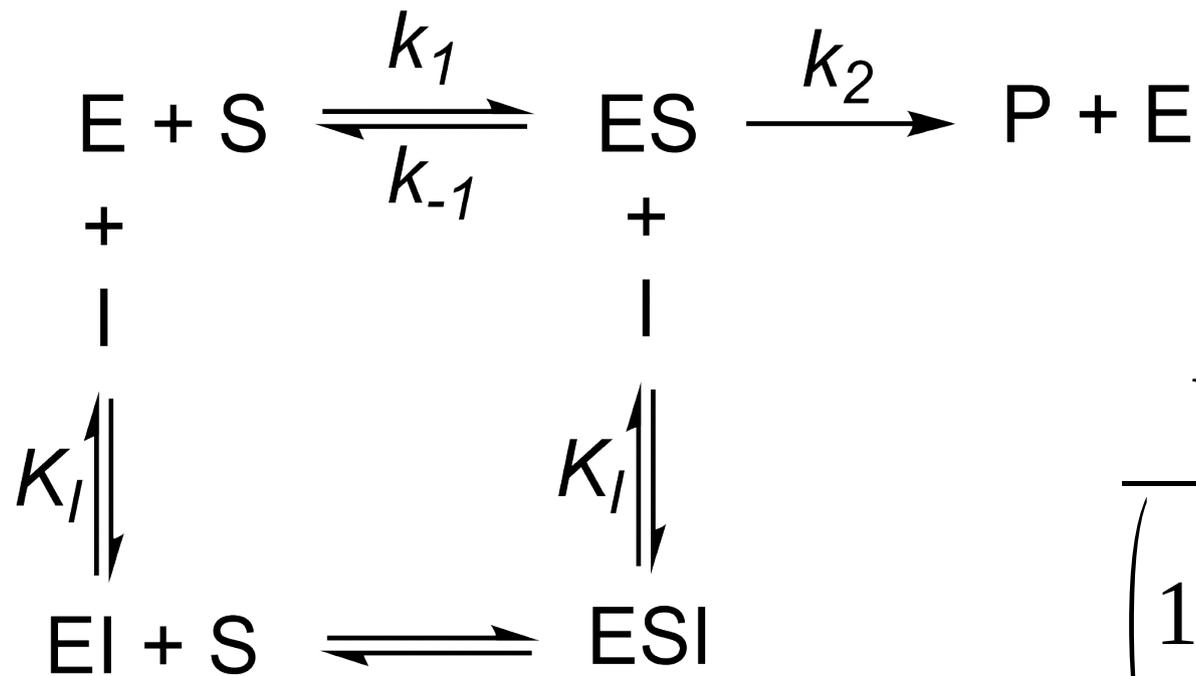
Inhibición enzimática

Inhibición competitiva



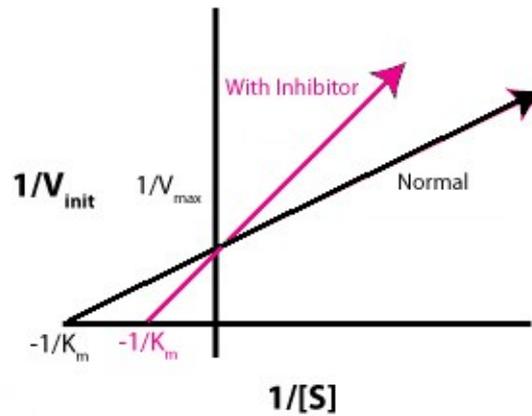
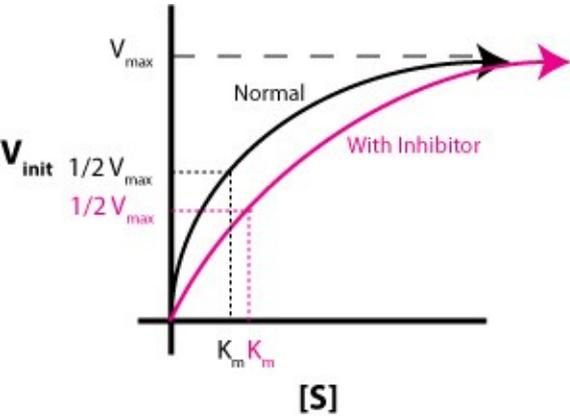
Inhibición enzimática

Inhibición no competitiva



$$v = \frac{V_{max} [S]}{\left(1 + \frac{[I]}{K_I}\right) (K_M + [S])}$$

Inhibición enzimática



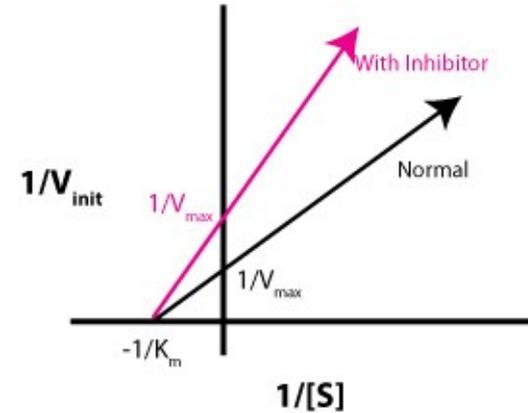
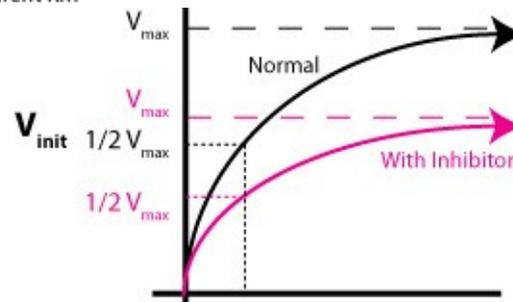
Competitiva

$$v = \frac{V_{max} [S]}{K_M \left(1 + \frac{[I]}{K_I} \right) + [S]}$$

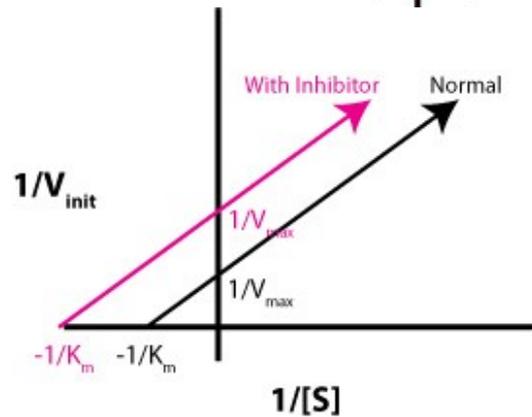
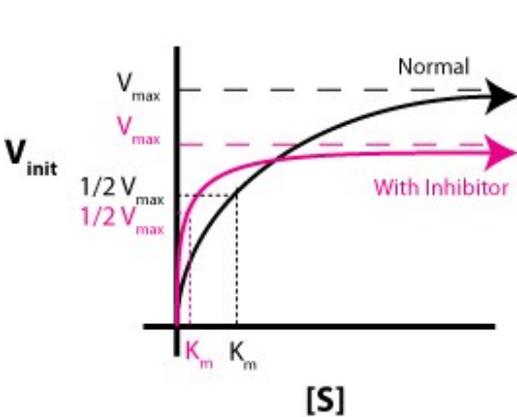
V_{max} remains the same however the inhibitor increases the apparent K_m

$$v = \frac{V_{max}}{\left(1 + \frac{[I]}{K_I} \right) \frac{K_M}{[S]} + 1} [S]$$

No competitiva



V_{max} is reduced with an inhibitor however the K_m remains the same

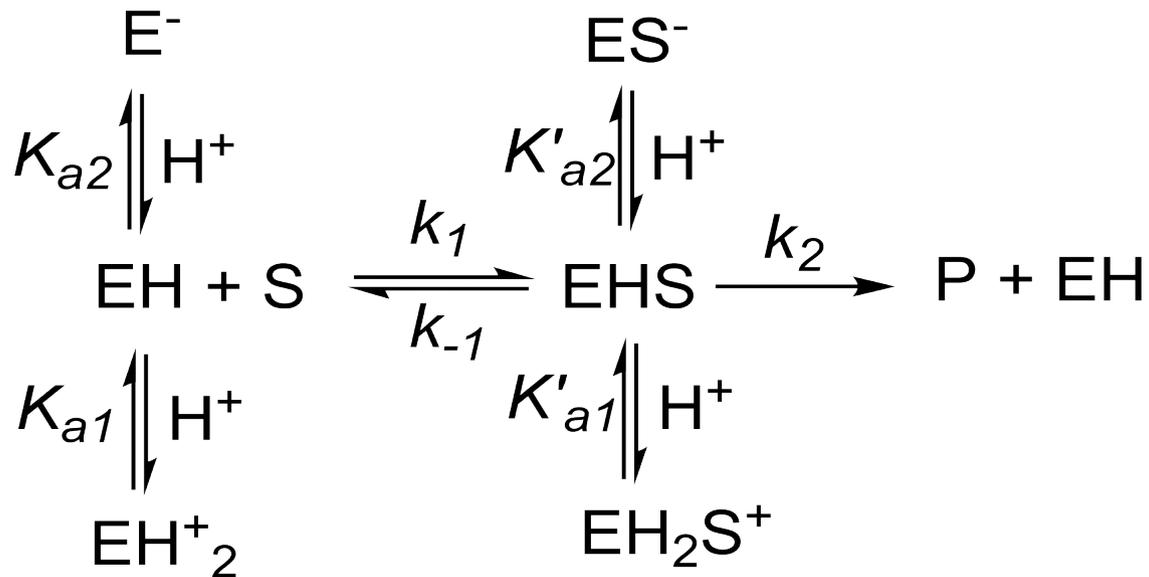


Acompetitiva

$$v = \frac{V_{max}}{\left(1 + \frac{[I]}{K_I} \right) \frac{K_M}{[S]} + 1} [S]$$

Both the effective V_{max} and effective K_m are reduced with an inhibitor

Efecto del pH



$$v = \frac{V_{max} [S]}{K_M \left(1 + \frac{K_{a2}}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_{a1}} \right) + [S] \left(1 + \frac{K'_{a2}}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K'_{a1}} \right)}$$

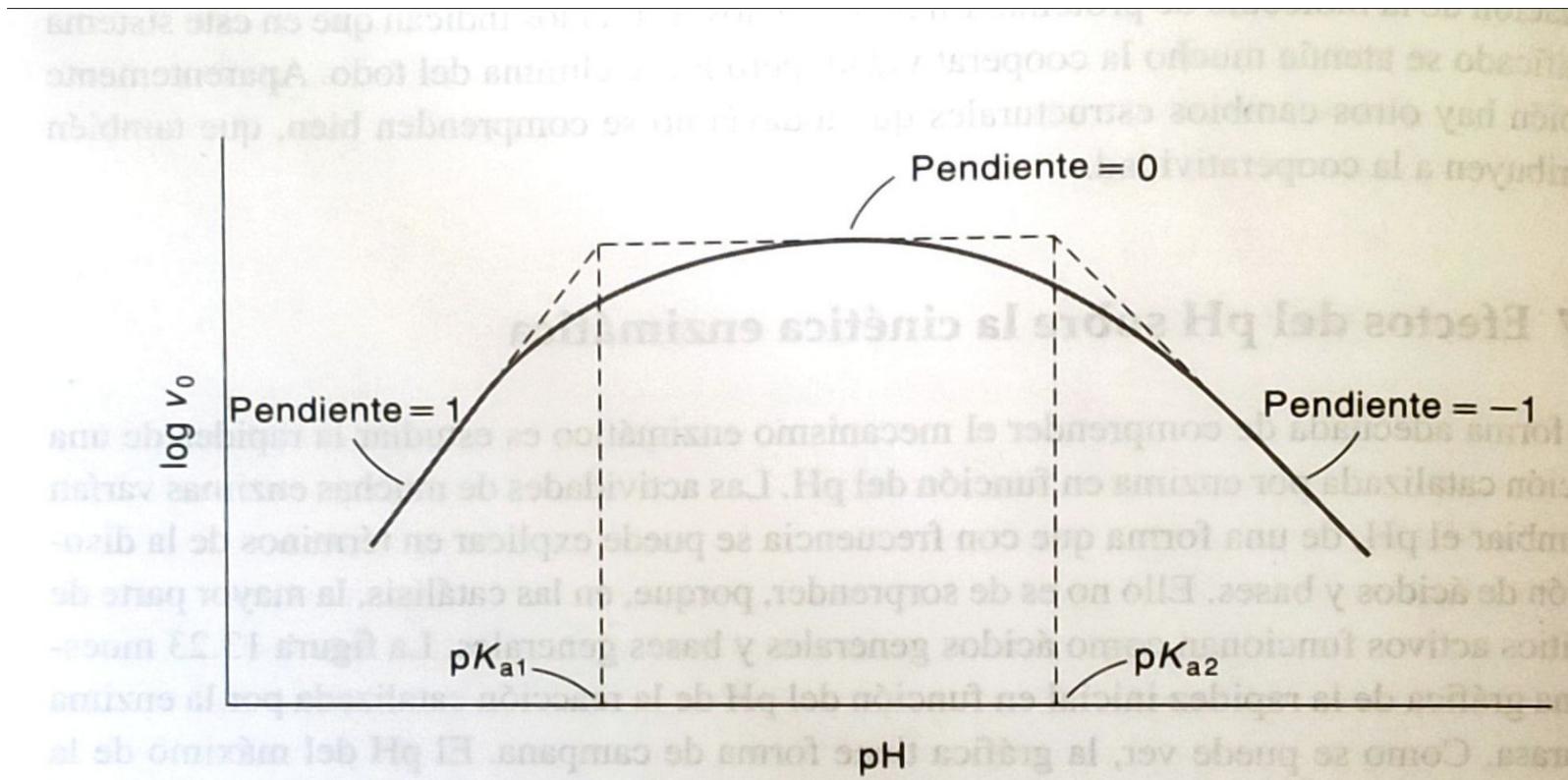
Efecto del pH

Si $[S]$ es pequeña

$$\log v = \log \frac{V_{max}[S]K_{a1}}{K_M} + pH$$

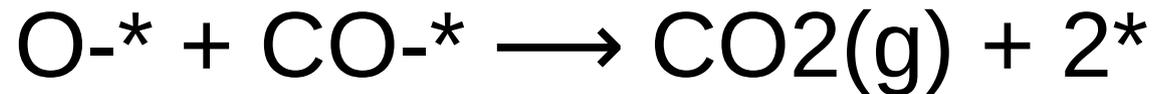
$$\log v = \log \frac{V_{max}[S]}{K_M}$$

$$\log v = \log \frac{V_{max}[S]}{K_M K_{a2}} - pH$$



Catálisis Heterogénea

- El catalizador está en una fase distinta a los reactivos.



Catálisis Heterogénea

Etapas:

1. Difusión de los reactivos hasta la superficie.
2. Adsorción de los reactivos sobre la superficie (quimiadsorción)
3. Reacción química sobre la superficie.
4. Desorción de los productos
5. Difusión de los productos hasta el seno de la disolución.

Cinética de adsorción y desorción

Adsorción: $v_a = k^a f(\theta) [B]$ donde

$$k^a = A^a e^{-E^a/RT}$$

$$\theta = V_{ads} / V_{max}$$

Utilizando la aprox. de Langmuir

Adsorción no disociativa $f(\theta) = N(1-\theta)$

Adsorción disociativa $f(\theta) = (N(1-\theta))^2$

E_a es cercana a 0 por lo que la velocidad de adsorción se tiene que medir a muy bajas presiones.

En realidad la velocidad es mayor a lo predicho por Langmuir

Cinética de adsorción y desorción

Desorción: $v_d = k^d \theta_i^n$ donde

$$k^d = A^d e^{-E^d/RT}$$

y n corresponde a la molecularidad.

E^d es mucho mayor a E^a y también a la energía de migración.

Catálisis Heterogénea

Si la etapa lenta es la reacción química sobre la superficie del catalizador, existen dos posibles mecanismos:

- Langmuir-Hinshelwood. Reacción entre especies quimiadsorbidas
- Rideal-Eley. Reacción entre una especie quimiadsorbida y una en la otra fase.

Catálisis Heterogénea

Solo los reactivos que están en la superficie reaccionan. Por lo que hay que medir la velocidad por unidad de área

$$v_s = 1/(A v_B) dn_B/dt$$

En el caso de una reacción unimolecular v_s es proporcional a la fracción de centros de adsorción ocupados por el reactivo, θ .

$$v_s = k\theta_B$$

Aprox. con isoterma de Langmuir

Si la etapa lenta es la reacción química entonces las velocidades de adsorción y desorción de cada especie están en equilibrio y se puede utilizar la **isoterma de Langmuir** (simplificación extrema).

$$\theta_B = \frac{b_B P_B}{1 + \sum_i b_i P_i}$$

Aprox. con isoterma de Langmuir

Si los productos se unen muy débilmente entonces:

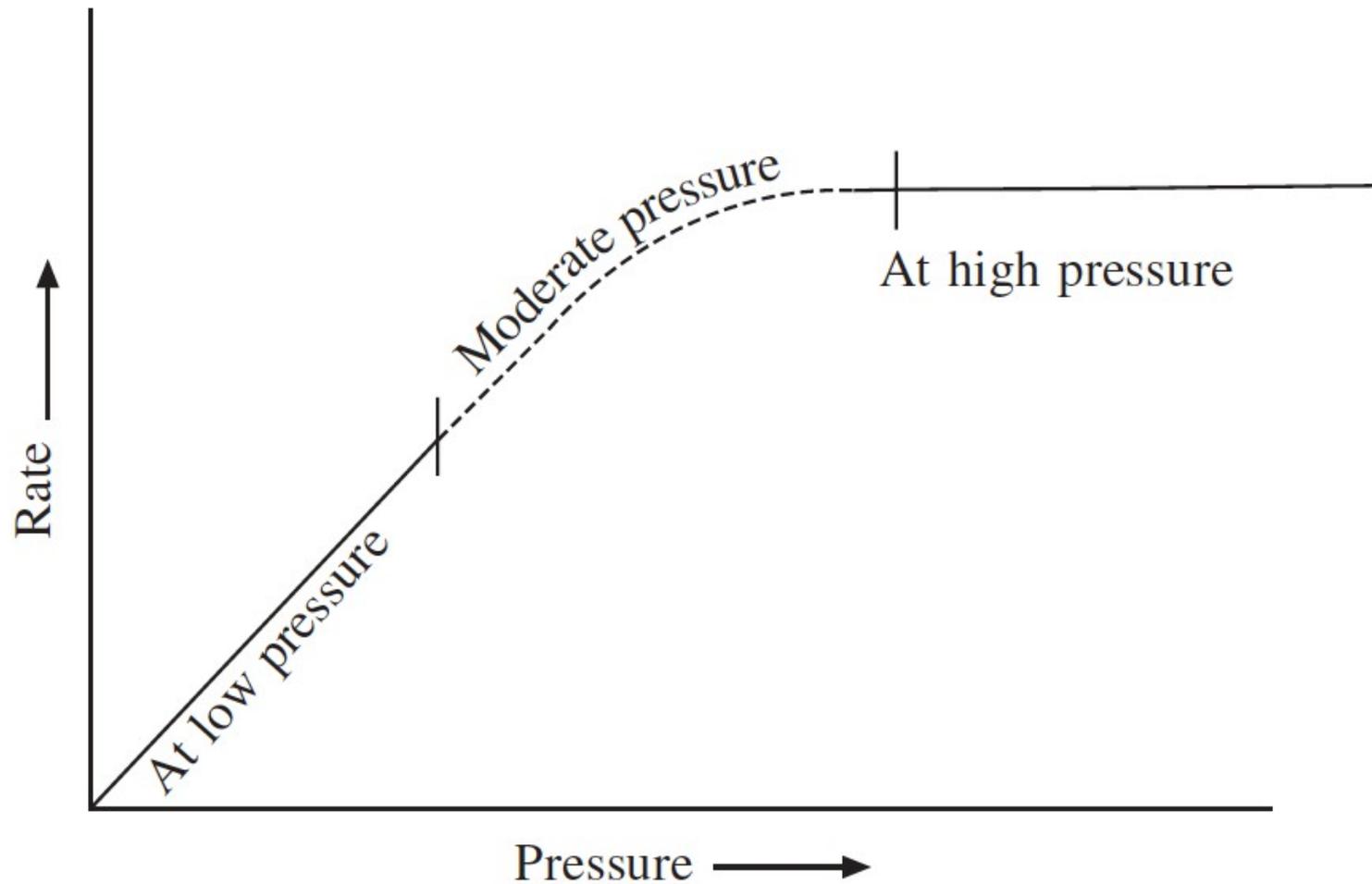
$$v_s = k \frac{b_B P_B}{1 + b_B P_B}$$

Si b_B o P_B pequeñas entonces: $v_s = k b_B P_B$

Si b_B o P_B grandes entonces: $v_s = k$

Para casos intermedios: $v_s = k' P_B^n$ $0 < n < 1$

Aprox. con isoterma de Langmuir



Reacciones bimoleculares

Langmuir-Hinshelwood : v_s es proporcional al producto de las fracciones de centros de adsorción ocupados por los reactivos.

$$v_s = k\theta_A\theta_B$$

Si la adsorción de los productos es despreciable.

$$v_s = k \frac{b_A b_B P_A P_B}{(1 + b_A P_A + b_B P_B)^2}$$

Reacciones bimoleculares

Si los dos gases son débilmente adsorbidos

$$v_s = k b_A b_B P_A P_B$$

Si los B es mas fuertemente adsorbido

$$v_s = k \frac{b_A P_A}{b_B P_B}$$

B inhibe la reacción!!!!

Reacciones bimoleculares

Rideal-Eley : v_s es proporcional al producto de la fracción de centros de adsorción ocupados por el reactivo adsorbido y a la concentración del no adsorbido.

$$v_s = k\theta_B P_A$$

Si la adsorción de los productos es despreciable.

$$v_s = k \frac{b_B P_B P_A}{1 + b_B P_B}$$

Reacciones bimoleculares

Si b_B o P_B pequeñas entonces: $\nu_s = k b_B P_B P_A$

Si b_B o P_B grandes entonces: $\nu_s = k P_A$