

CINÉTICA QUÍMICA

Catálisis

“Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad (rapidez), de una reacción y que puede recuperarse al final de una reacción sin sufrir modificación”.

(Permanente).

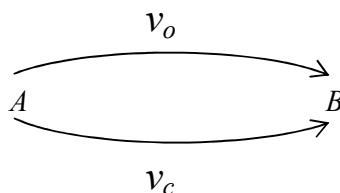
“Si una sustancia disminuye la velocidad (rapidez), de una reacción, se denomina inhibidor o catalizador negativo”.

Castellan

La rapidez de una reacción está determinada por las “rapideces” (velocidades), de las diferentes reacciones que componen el mecanismo.

“La función general de un catalizador consiste simplemente en suministrar un mecanismo adicional por medio del cual los reactivos puedan transformarse en productos. Este mecanismo alterno tiene una energía de activación menor que la energía de activación del mecanismo en ausencia del catalizador, de manera que la reacción catalizada es más rápida”.

Castellan



La rapidez total de formación de “B” es la suma de las rapideces de formación en cada trayectoria:

$$v = v_o + v_c \quad ^1$$

Con frecuencia la reacción ausencia de un catalizador es tan lenta que $v_o \ll v_c$ y entonces:

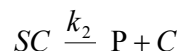
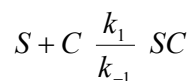
$$v = v_c$$

Para que un catalizador funcione debe entrar al menos en combinación química con uno o más de los reactivos o al menos con una de las especies intermedias.

¹ Bajo esta apreciación, la rapidez de una reacción necesariamente es mayor en presencia de un catalizador que en su ausencia de él, en consecuencia no existe la catálisis negativa.

La acción de los inhibidores no es fácil de describir, ya que pueden actuar de diferentes maneras. Un inhibidor puede desacelerar una reacción en cadena de radicales combinándose con los radicales. En otros casos el inhibidor se consume al combinarse con uno de los reactivos y sólo retrasa la reacción hasta agotarse. Algunos inhibidores pueden simplemente “envenenar” un vestigio de un catalizador cuya presencia no se sospechaba.

Un mecanismo simple para la acción de un catalizador es el siguiente:



S = Sustrato
 C = Catalizador
 P = Producto
 SC = Compuesto intermediario

Aplicando la ley del estado estacionario para el complejo intermediario SC, en la etapa inicial se tiene que:

$$v_o = \frac{k_2[S]_o[C]_o}{[S]_o + [C]_o + K_m}$$

Donde:

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k}$$

Caso 1: $[C]_o \ll [S]_o$. En este caso $[C]_o$ se elimina del denominador

$$v_o = \frac{k_2[S]_o[C]_o}{[S]_o + K_m}$$

La rapidez inicial es proporcional a la concentración de catalizador

$$\frac{1}{v_o} = \frac{1}{k_2[C]_o} + \left(\frac{K_m}{k_2[C]_o} \right) \frac{1}{[S]_o}$$

Una gráfica de $1/v_o$ en función de $1/[S]_o$ es lineal y permite calcular $k_2[C]_o$ y K_m a partir de la ordenada al origen y la pendiente

Si $[S]_o \ll K_m$ entonces: $[S]_o + K_m \approx K_m$

y la rapidez es de primer orden en $[S]_o$

$$v_o = \frac{k_2[S]_o[C]_o}{K_m} = k_{cat}[S]_o$$

Donde

$$k_{cat} = \frac{k_2[C]_o}{K_m} = k_c[C]_o$$

La constante k_c se denomina coeficiente catalítico del catalizador C

Sin embargo, si $[S]_o \gg K_m$, entonces: $[S]_o + K_m \approx [S]_o$

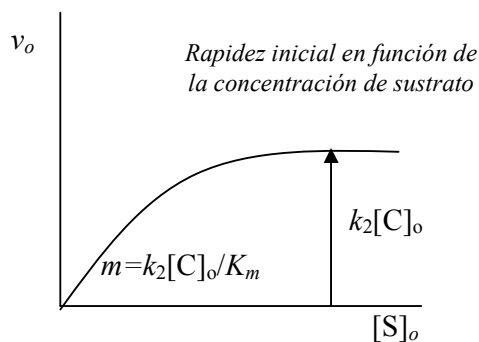
y la rapidez es de orden cero en $[S]_o$

$$v_o = k_2[C]_o$$

Caso 2: $[S]_o \ll [C]_o$: en este caso la rapidez inicial queda:

$$v_o = \frac{k_2[S]_o[C]_o}{[C]_o + K_m}$$

La reacción en este caso es siempre de primer orden en $[S]_o$, pero puede ser de primer orden o de orden cero en $[C]_o$, dependiendo del valor de $[C]_o$.

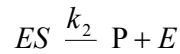
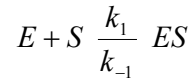


Catálisis Enzimática

Las enzimas son proteínas que catalizan muchas reacciones químicas. La característica más importante de la catálisis enzimática es la especificidad de la enzima sobre una reacción particular. No todas las enzimas se restringen a una reacción; algunas catalizan a una clase de reacciones; por ejemplo, las fosfatasa catalizan la hidrólisis de muchos ésteres fosfatados diferentes.

La especificidad de la enzima llevó a postular un mecanismo del tipo de “cerradura y llave”. La molécula de sustrato, combinándose de forma especial con el sitio activo de la enzima, es activada para la reacción que ha de llevarse a cabo. El sitio activo sobre una enzima puede consistir en más de un sitio sobre la molécula proteica; un sitio que puede atacar una parte de la molécula de sustrato. En general, el modelo de cerradura y llave parece correcto, pero los detalles de la acción son diferentes para diferentes enzimas.

El mecanismo enzimático más sencillo es el mismo que el mecanismo simple descrito anteriormente.



E = catalizador enzimático

S = sustrato

P = producto

$$v_o = \frac{k_2[S]_o[E]_o}{[S]_o + K_m} \quad (\text{Ec. de Michaelis Menten})$$

K_m = constante de Michaelis

Cuando $[S]_o$ se vuelve muy grande, la rapidez alcanza el valor límite, v_{max} :

$$v_{max} = k_2[E]_o$$

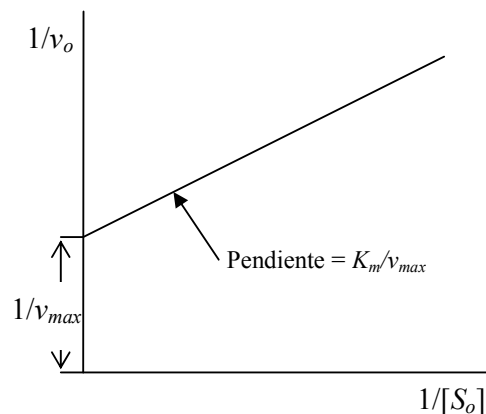
Sustituyendo:

$$v_o = \frac{v_{max}[S]_o}{[S]_o + K_m}$$

Tomando el recíproco de ambos lados:

$$\frac{1}{v_o} = \frac{1}{v_{max}} + \left(\frac{K_m}{v_{max}} \right) \frac{1}{[S]_o} \quad \text{Ec de Lineweaver-Burk}$$

La gráfica de esta ecuación da una línea recta con ordenada al origen $1/v_{max}$ y pendiente igual a K_m/v_{max} .



Si se conoce $[E]_o$ se puede calcular k_2 a partir de v_{max} . La constante k_2 se conoce como número de inversión de la enzima. El número de inversión es el número de moléculas que se convierten por unidad de tiempo por una molécula de enzima (100 a 10^6 por segundo).

La actividad de una enzima generalmente pasa por un máximo a un valor de pH particular, lo que hace suponer que hay tres formas de la enzima en equilibrio.



de las que solo EH puede combinarse con un sustrato para dar un intermediario EHS, que se puede descomponer para dar productos. Los otros intermediarios (si se forman), no forman productos. Como la concentración de EH pasa por un máximo a un valor particular de pH, la actividad de la enzima también presenta un máximo.

Catálisis Ácido Base:

Muchas reacciones químicas son catalizadas por ácidos, por bases o por ambos. El catalizador ácido más común en solución acuosa es el ión hidronio en tanto que el básico es el ion hidroxilo.

Si cualquier ácido cataliza la reacción se dice que es objeto de una **catálisis ácida general**. De igual manera, si cualquier base cataliza la reacción se dice que se trata de una **catálisis básica general**.

Si sólo son efectivos ciertos ácidos o bases se le denomina **catálisis específica** ácida o básica.

La hidrólisis de ésteres es un ejemplo típico de catálisis ácido-base específica, (H_3O^+ y OH^-). En ausencia de catalizadores la reacción es extremadamente lenta

La rapidez de reacción es:

$$v = \{k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-]\}[RCOOR']$$

Bibliografía

Fisicoquímica
Castellan, G. W. 2° Ed
SITESA
1987

Fisicoquímica
Laidler, K. J.
CECSA
1997

Physical Chemistry
Atkins – De Paula 7a Ed
Oxford Press
2004
www.oup.com/uk/orc/bin/0198792859/