



CINÉTICA QUÍMICA

Tema 4 - Catálisis

Contenido

- Velocidad de reacción
- Mecanismos de reacción
- Catálisis
- Teorías Cinéticas
- Reacciones en disolución

Catálisis

- Catálisis Homogénea
- Catálisis Enzimática
- Catálisis Heterogénea.

Catalizador: sustancia ajena a reactivos y productos, que participa en la reacción sin alterarse permanentemente, generalmente aumentando su velocidad.

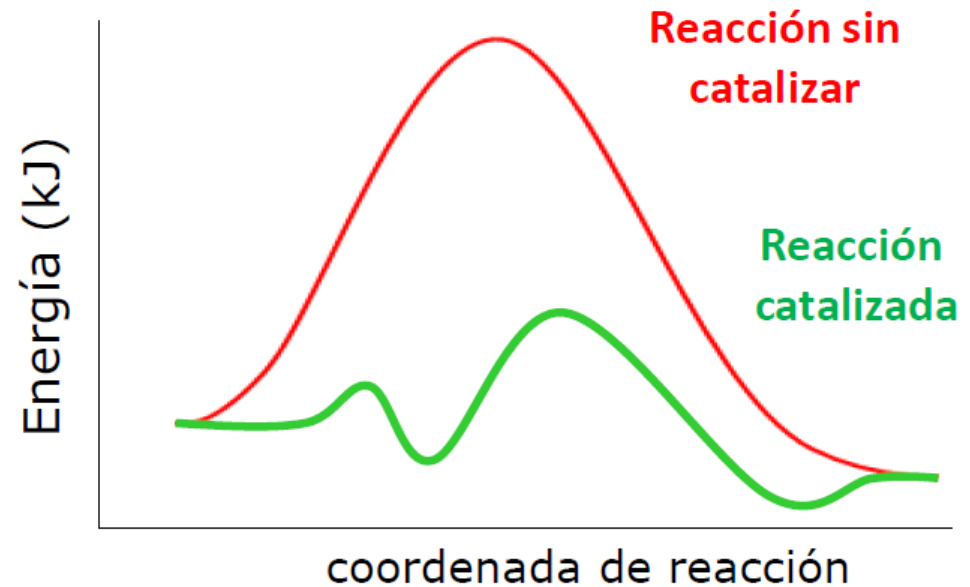
Catalizador negativo (**INHIBIDOR**) disminuye la velocidad de reacción

Modifica:

el mecanismo de reacción
la energía de activación
el estado de transición

No modifica:

la entalpía de reacción
la entropía de reacción
la espontaneidad de la reacción



La reacción global es la misma que reacción no catalizada y no se modifican los parámetros termodinámicos.

La ecuación de velocidad de una reacción catalizada generalmente adopta la forma:

$$v = \underbrace{k_o [A]^\alpha \cdots [L]^\lambda}_{\text{término general}} + \underbrace{k_{CAT} [A]^{\alpha'} \cdots [L]^{\lambda'} [cat]^\sigma}_{\text{término catalizado}}$$

k_o es k en ausencia de catalizador
Término generalmente despreciable frente al 2º

k_{CAT} es k del mecanismo catalizado

- **Catálisis Homogénea**

- El catalizador está en la misma fase que la mezcla de reactivos.
- Muy importante en fase líquida.

- **Catálisis Enzimática**

- Con unos catalizadores específicos, las **enzimas**, que son capaces de dirigir la reacción hacia determinados productos.
- Es homogénea, pero con ciertas características de la heterogénea.

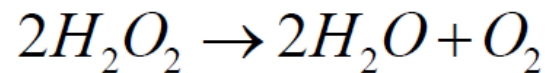
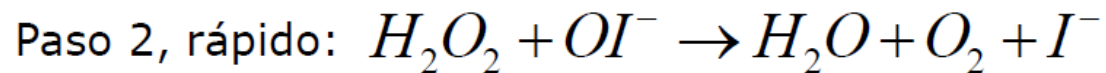
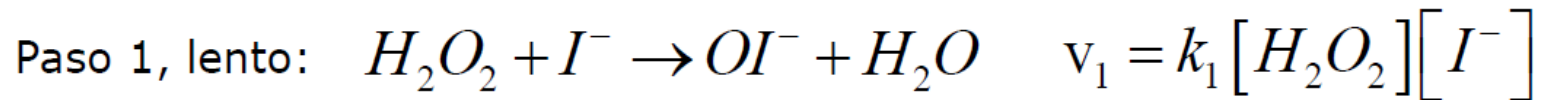
- **Catálisis Heterogénea**

- El catalizador está en una fase diferente que la mezcla de reactivos.
- La reacción tiene lugar en la interfase.

Sea cuál sea el caso, **el catalizador no puede alterar K_{eq} de la reacción**, que viene dada por ΔG° y no depende del mecanismo. El catalizador cataliza la reacción directa y la inversa.

Catálisis Homogénea

Ejemplo: descomposición del H_2O_2 catalizada con I^- $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$



Al ser el Paso 2 rápido, en cuanto desaparece I^- en el Paso 1, aparece inmediatamente en el Paso 2, por lo que la concentración de I^- es constante.

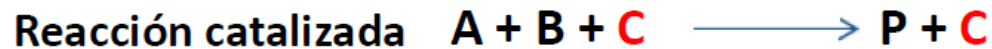
$$k_1 [I^-] = k$$

$$v = v_1 = k [H_2O_2]$$

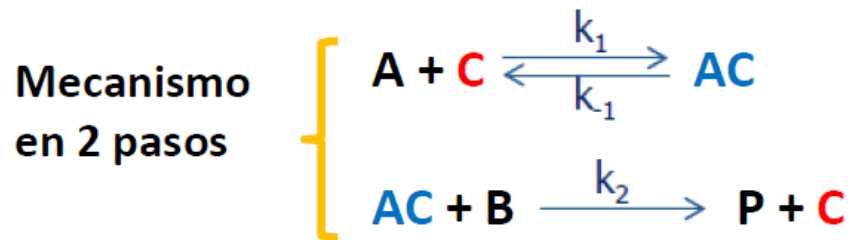
En este caso, la reacción catalizada con I^- es de primer orden, como la no catalizada, pero la constante de velocidad es mucho mayor.

Además, la reacción catalizada aumenta con la concentración de catalizador,.

Mecanismo de catálisis homogénea



C = catalizador



Hipótesis estado estacionario

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

Velocidad de reacción catalizada

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

Cuando $k_{-1} \gg k_2[B]$

$$v = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [A][B][C] = k_2 K_1 [A][B][C]$$

Cuando $k_{-1} \ll k_2[B]$

$$v = k_1 [A][C]$$

Corresponde a

Paso 1- rápido

Paso 2- lento

Catálisis ácido-base



Catálisis ácido base específica: H^+ , OH^-

H^+ = catalizador ácido

Solución general: $v = k_2 K_1 [R][S][H^+]$

En disoluciones ácido base, el disolvente es el agua, por lo que $[R]$ es H_2O . $\rightarrow k_{H^+} = k_2 K_1 [R]$

$$v_{H^+} = k_{H^+} [S][H^+]$$

Para la reacción no catalizada



$$v = k_o [S]$$



$$v = k_o [S] + k_{H^+} [S][H^+]$$

Análogamente: $v_{OH^-} = k_{OH^-} [S][OH^-]$ \rightarrow $v = k_o [S] + k_{OH^-} [S][OH^-]$

Expresión general:

$$v = k_o [S] + k_{H^+} [S][H^+] + k_{OH^-} [S][OH^-]$$

una misma reacción puede ser catalizada por H^+ y por OH^- , ej. hidrólisis de esteres

Expresión general de la velocidad de la catálisis ácido base específica

$$v = (k_o + k_{H^+} [H^+] + k_{OH^-} [OH^-])[S]$$

Expresión general de la constante de velocidad de la catálisis ácido base específica

$$k = k_o + k_{H^+} [H^+] + k_{OH^-} [OH^-]$$

k_{H^+} k_{OH^-} Constantes catalíticas ácido base

$$K_W = [H^+][OH^-] \longrightarrow k = k_o + k_{H^+} [H^+] + \frac{k_{OH^-} K_W}{[H^+]}$$

Para pH ácido

$$k' = k_o + k_{H^+} [H^+]$$

Para pH básico

$$k' = k_o + \frac{k_{OH^-} K_W}{[H^+]} = k_o + k_{OH^-} [OH^-]$$

$$k = k_o + k_{H^+} [H^+] + \frac{k_{OH^-} K_W}{[H^+]}$$

log k vs pH \Rightarrow

A pH bajo:

$$k \cong k_{H^+} [H^+]$$

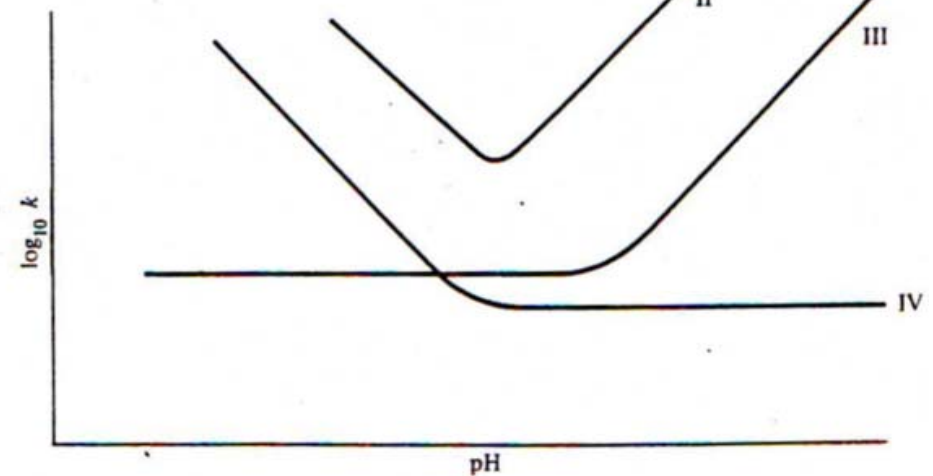
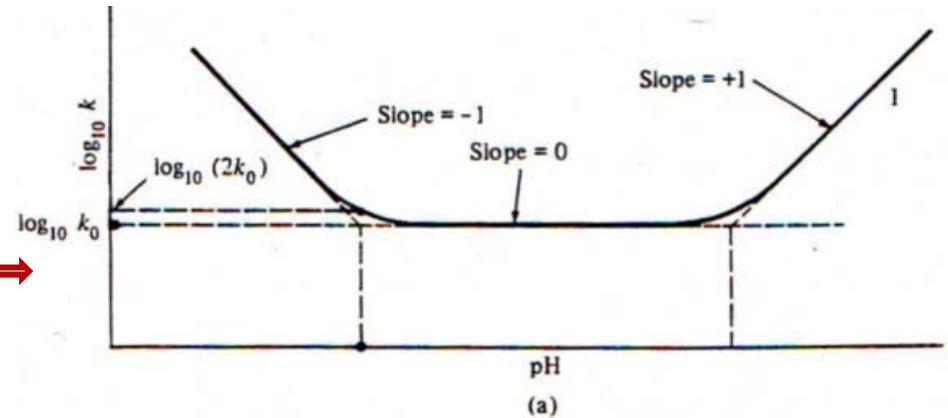
$$\log k = \log k_{H^+} - pH$$

A pH alto:

$$k \cong \frac{k_{OH^-} K_W}{[H^+]}$$

$$\log k = \log k_{OH^-} + \log K_W + pH$$

En la zona intermedia: $k \cong k_o$



- Si k_o es muy pequeña, no se aprecia la zona horizontal (tipo II).
- Si k_{H^+} es muy pequeña, la parte de pendiente -1 no aparece (tipo III).
- Si k_{OH^-} es muy pequeña, la parte de pendiente +1 no aparece (tipo IV).

Catálisis ácido-base

Catálisis ácido base general H^+ , OH^- , AH , A^- , B , BH^+

Ácido débil HA y su base conjugada A^-

$$k = k_o + k_{H^+} [H^+] + k_{HA} [HA] + k_{OH^-} [OH^-] + k_{A^-} [A^-]$$

Base débil B y su ácido conjugado BH^+

$$k = k_o + k_{H^+} [H^+] + k_{HB^+} [HB^+] + k_{OH^-} [OH^-] + k_B [B]$$

$k_o = no\ catalizada$

$$k_1 [A] = \sum_i k_i [A_i] \quad \text{ácido}$$

$$k_2 [B] = \sum_i k_i [B_i] \quad \text{básico}$$

$$k = k_o + k_1 [A] + k_2 [B]$$

Reacciones Autocatalíticas

Una reacción autocatalítica es aquella en la que un producto acelera la reacción

Ej. hidrólisis de ésteres catalizada por H^+ , donde la ionización del $RCOOH$ aumenta $[H^+]$ acelerando la reacción



Ej. en reacciones elementales del tipo:



Catálisis Enzimática

Enzimas: proteínas de alta masa molar, con cientos de aminoácidos. Muchas contienen un ion metálico como componente esencial.

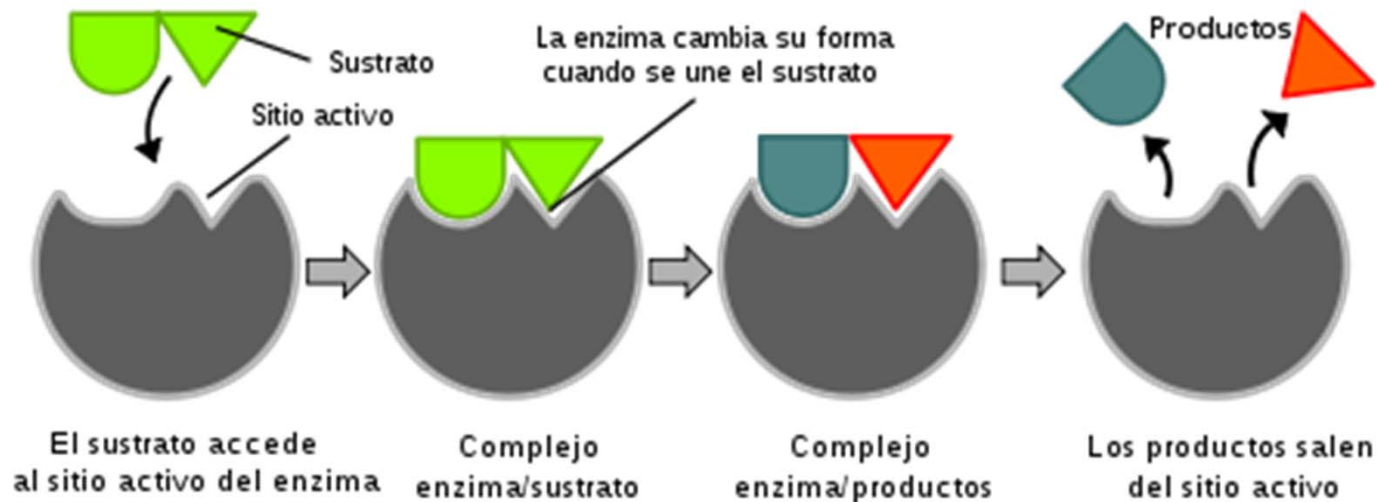
Características de esta catálisis:

- **Se aumenta la velocidad de reacción:**
 - De 10^6 a 10^{12} veces **más rápida** que sin enzimas. Aún más rápido que los catalizadores químicos.
- **Condiciones de reacción:**
 - Temperaturas suaves (generalmente 25-40°C - algunas hasta 75°C).
 - pH suave, en torno a valores neutros (6.5- 7.5 la mayoría, algunos casos 5-9).
 - ✓ Cuando se exponen a condiciones severas de temperatura o de pH tienden a desnaturalizarse, es decir, perder o modificar sus grupos funcionales y/o cambiar su conformación, alterando a desactivando centros activos.
 - Presión atmosférica normal.
- **Alta especificidad de reacción:**
 - Interacción estereoespecífica con el sustrato.
 - Muchas enzimas catalizan sólo la conversión de un determinado reactivo en productos; otras catalizan una cierta CLASE de reacciones (p. ej. hidrólisis de ésteres)
 - No hay productos colaterales.

La molécula sobre la que actúa la enzima se denomina **SUSTRATO**.

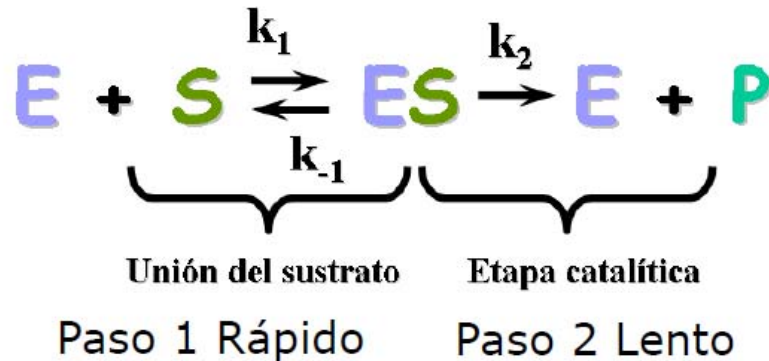
El sustrato se enlaza a un **CENTRO ACTIVO** de la enzima, que es una parte muy determinada de la misma, y forma un **COMPLEJO ENZIMA-SUSTRATO**.

Mientras está enlazado a la enzima, el sustrato se transforma en productos y, bien en ese momento o algo más tarde, se libera de la enzima

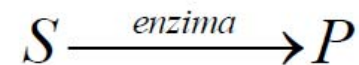


Mecanismo de Michaelis-Menten

Hay muchos esquemas posibles para la catálisis enzimática.
El más simple es el de Michaelis-Menten (1913).



Reacción global:



En la mayor parte de las reacciones enzimáticas se cumple $[E] \ll [S]$ por lo que se puede aplicar la aproximación del estado estacionario al complejo enzima-sustrato.

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0 \quad k_1[E][S] = (k_{-1} + k_2)[ES]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[ES]$$

El paso 2 (lento) es el determinante: $v = v_2 = k_2 [ES]$

No se conoce $[E]$,
pero si la inicial $[E]_0 = [E] + [ES]$

$$k_1 ([E]_0 - [ES])[S] = (k_{-1} + k_2)[ES]$$

$$k_1 [E]_0 [S] = k_1 [ES][S] + (k_{-1} + k_2)[ES]$$

$$[ES] = \frac{k_1 [E]_0 [S]}{(k_{-1} + k_2) + k_1 [S]}$$

$$v = \frac{k_2 k_1 [E]_0 [S]}{(k_{-1} + k_2) + k_1 [S]}$$

Ecuación de Michaelis-Menten

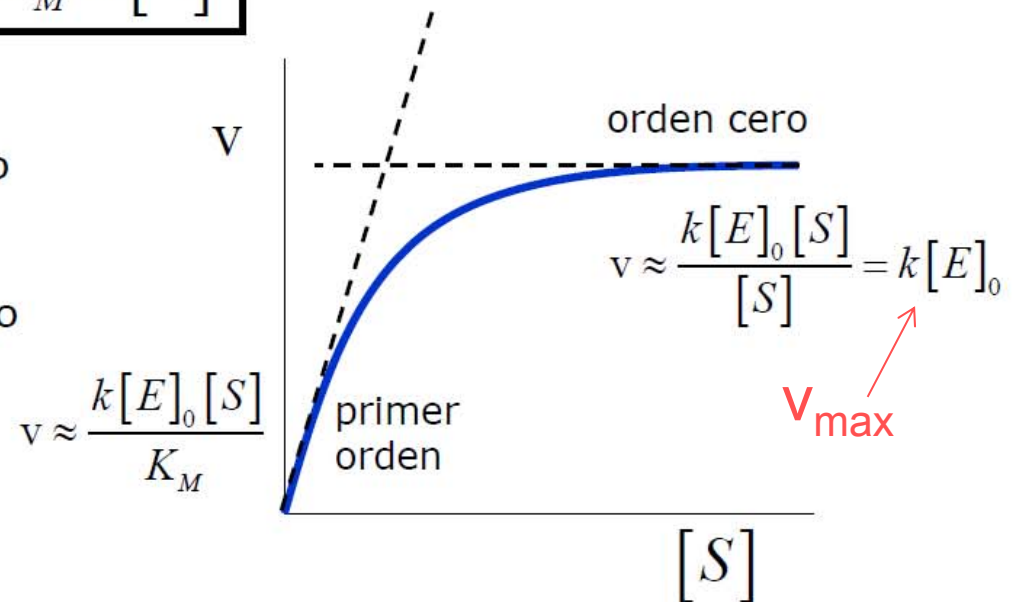
$$v = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K_M + [S]}$$

Constante de Michaelis

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

Si $K_M \gg [S]$: orden uno respecto al sustrato

Si $K_M \ll [S]$: orden cero respecto al sustrato



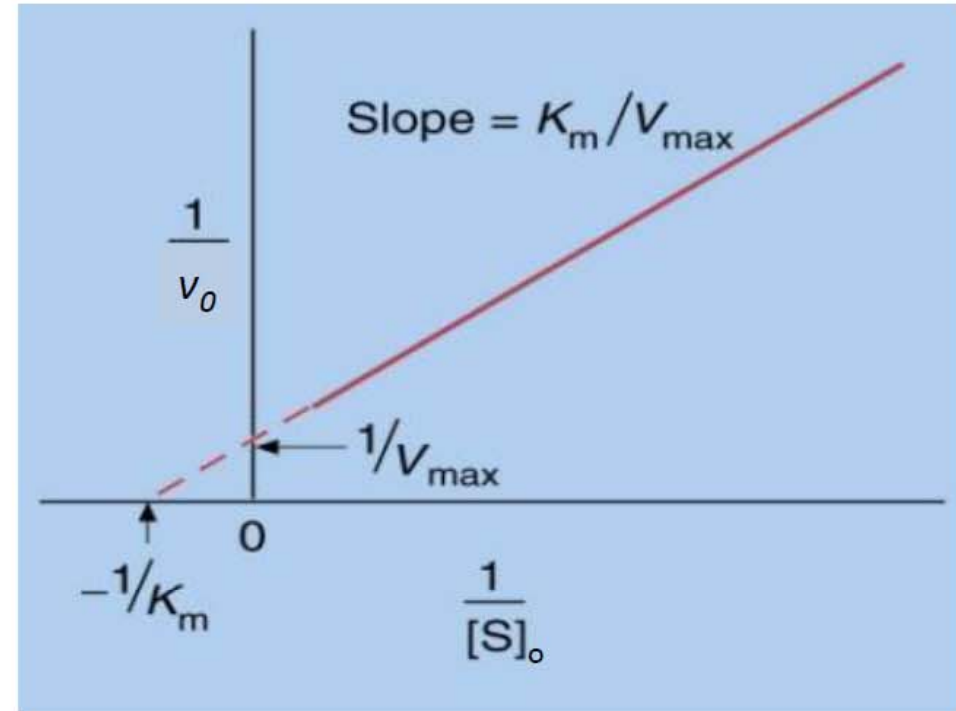
Ecuación de Lineweaver-Burk

$$v_o = \frac{k_2[E]_o[S]_o}{[S]_o + K_M}$$

$$\frac{1}{v_o} \text{ vs } \frac{1}{[S]_o}$$

$$\frac{1}{v_o} = \frac{1}{k_2[E]_o} + \frac{K_M}{k_2[E]_o[S]_o}$$

$[S]_o$



$$\frac{1}{v_o} = \frac{[S]_o + K_M}{k_2[E]_o[S]_o} = \frac{1}{V_{max}} + \frac{K_M}{V_{max}} \frac{1}{[S]_o}$$

$$k_2 = \frac{V_{max}}{[E]_o}$$

Frecuencia de recambio o nº de vuelco

Número máximo de moléculas producidas en la unidad de tiempo por cada molécula de enzima ($10^{-2} - 10^6 \text{ s}^{-1}$).

$$\frac{V_{max}}{[E]_o K_M} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2} \quad \text{Eficiencia catalítica}$$

Comportamiento de diferentes enzimas, o de la misma enzima con distintos sustrato ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

Catálisis Heterogénea

Reactivos y catalizador en distinta fase

La mayoría de los procesos catalíticos a gran escala pertenece a esta categoría.

La reacción química se produce en una interfase

Lo más habitual es **catalizador sólido**: reacción sobre su superficie. La naturaleza y propiedades de la superficie son de importancia crucial para la catálisis.

Un catalizador sólido suele estar formado por tres componentes:

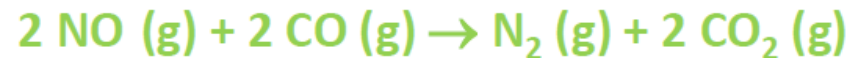
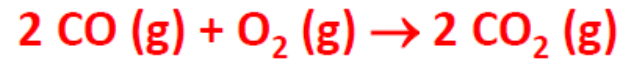
Una **fase ACTIVA**, el catalizador propiamente dicho, suele ser costoso y muy sensibles a la temperatura.

Un **PROMOTOR**, que incrementa la actividad, selectividad y/o la estabilidad. Suele ser una pequeña cantidad de aditivo.

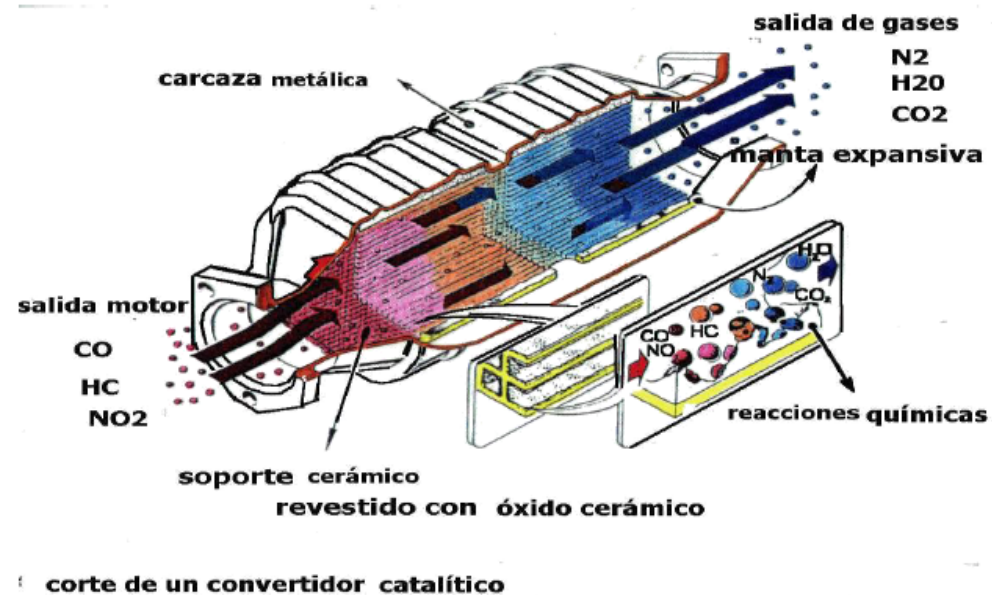
Un portador de elevada área superficial, **SOPORTE**, que sirve para facilitar la dispersión y estabilidad de la fase catalítica.



En los catalizadores de los coches hay una mezcla de Pt y Rh sobre las que se producen las siguientes reacciones:

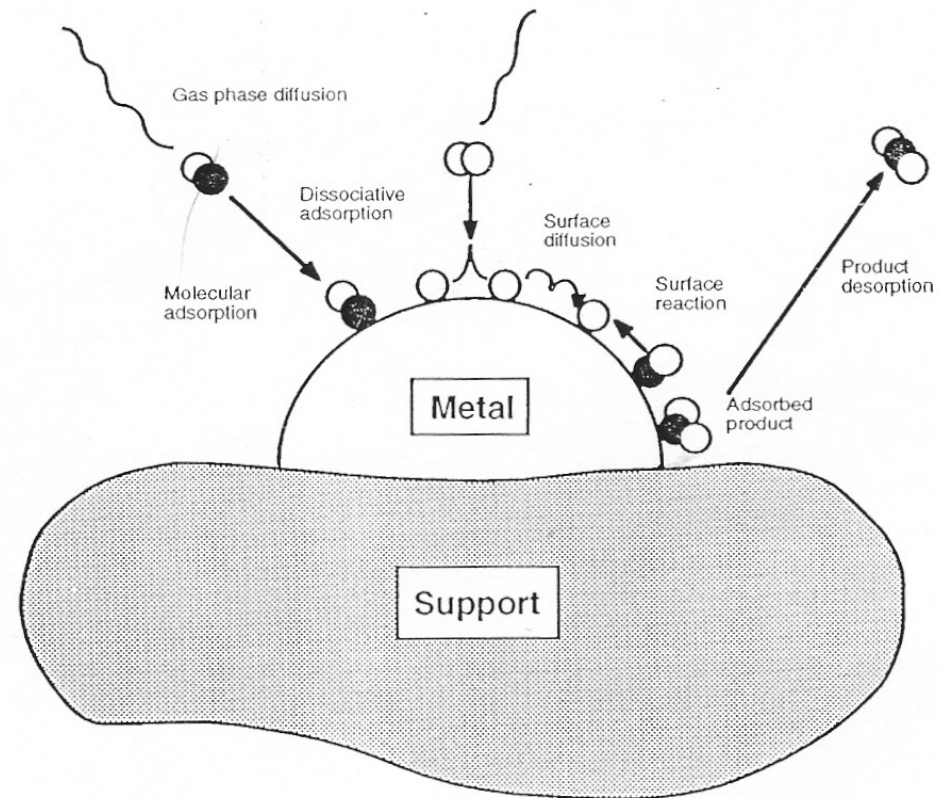
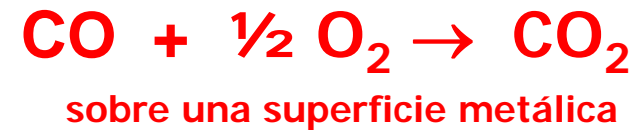


con objeto de eliminar los gases tóxicos CO y NO, así como hidrocarburos que no se hayan quemado del todo.

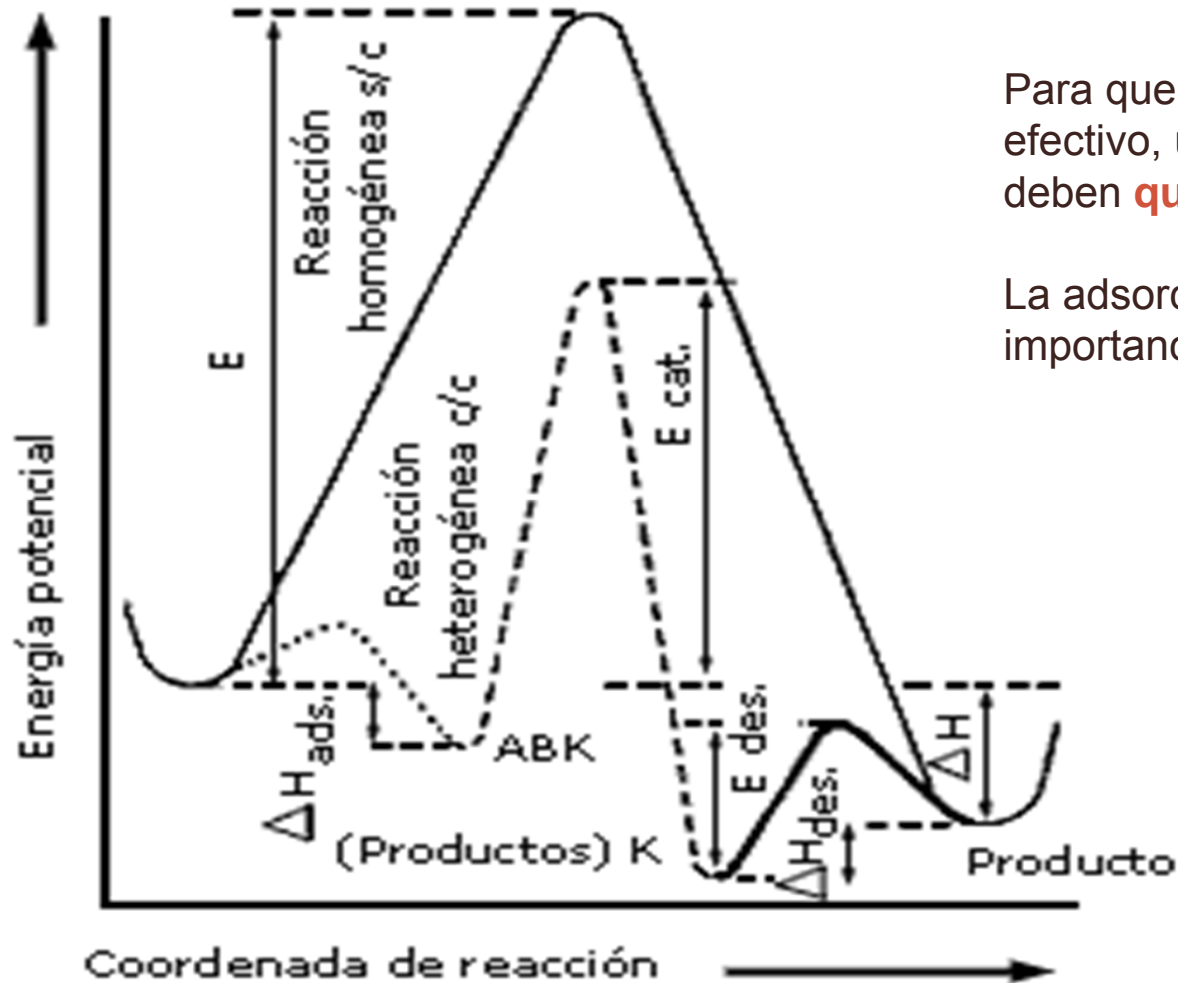


CICLO CATALÍTICO

1. **Difusión** de los reactivos desde la fase gaseosa a la superficie del metal (rápido)
2. **Adsorción** de reactivos sobre la superficie (asociativa, disociativa). Los adsorbatos tienen cierta capacidad para difundirse sobre la superficie, hasta que tiene lugar un **ENCUENTRO** entre reactivos (CO y O).
3. **Reacción superficial**: producto adsorbido (lento).
4. **Desorción** de productos.
5. **Difusión** en fase gaseosa de los productos (rápido).



El **paso determinante de la velocidad** es por lo general la reacción química superficial.



Para que un catalizador sólido sea efectivo, uno o más de los reactivos deben **quimiadsorberse**.

La adsorción física es de poca o nula importancia en catálisis heterogénea.

ADSORCIÓN QUÍMICA Y FÍSICA

QUIMISORCIÓN

Específica (gas en un determinado metal)
Enlace químico

100-500 KJ / mol

Sí

Dependen de la E_a

Una

Propiedades

Calor de adsorción

Energía de activación

Temperatura

Número de capas formadas

FISISORCIÓN

No hay reacción

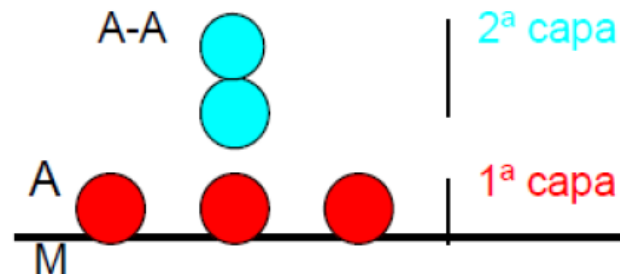
Fuerzas Van der Waals

20 - 40 KJ / mol

No

Dependen del punto ebullición

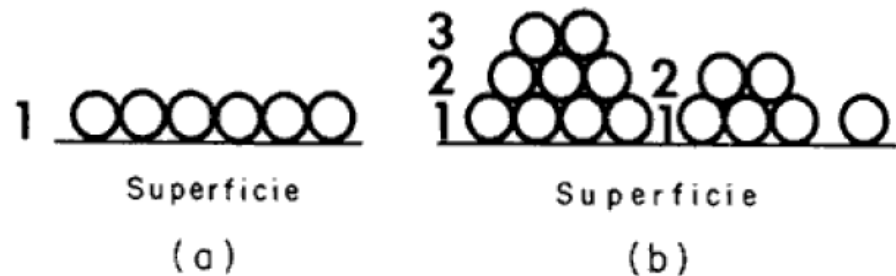
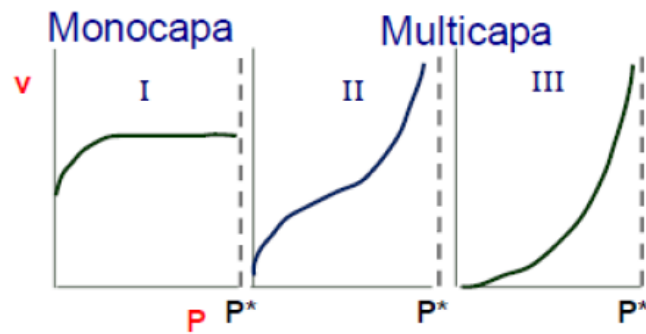
Multicapas



Tipo I: denominado isoterma de Langmuir, corresponde a una adsorción en monocapa. La cantidad adsorbida aumenta con P hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa. Es la isoterma característica de un proceso únicamente de quimisorción.

Tipo II: es indicativo de una adsorción física en multicapa. El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa, que tiene en este caso una constante de formación mayor que para el resto de capas (la entalpía de formación de la primera capa es más negativa que para el resto de capas). Al seguir aumentando la presión se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otras más.

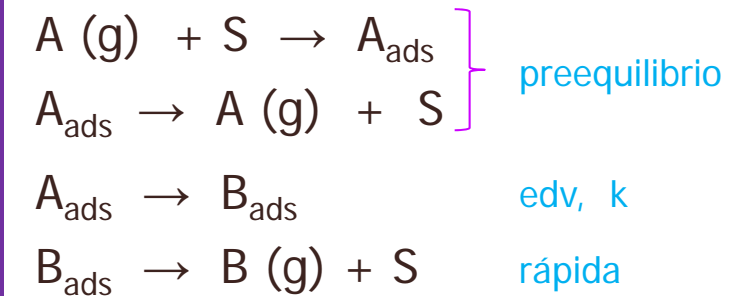
Tipo III: corresponde también a una adsorción física en multicapas pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes (no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto).



(a) Adsorción de una monocapa. (b) Adsorción en multicapas

ESQUEMAS DE REACCIÓN

Reacción **UNIMOLECULAR** en la superficie



$$\begin{aligned}
 [A] &\sim P_A \\
 [S] &= n (1 - \theta) \quad \text{conc. sitios vacíos} \\
 [A_{\text{ads}}] &= n \theta
 \end{aligned}$$

$$\theta = \frac{n^\circ \text{ moléculas adsorbidas}}{n^\circ \text{ posiciones de adsorción}}$$

La velocidad de reacción es proporcional a la cantidad de moléculas de **A** adsorbidas:

$$v = k \theta_A$$

Equilibrio: $V_{\text{ad}} = V_{\text{de}}$

$$k_a P_A n (1 - \theta) = k_d n \theta$$

$$K_A = \frac{k_a}{k_d}$$

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)} = \frac{1}{\frac{1}{\theta} - 1} = K_A P_A$$

$$\left(\frac{1}{\theta} - 1 \right) = \frac{1}{K_A P_A}$$

$$\frac{1}{\theta} = 1 + \frac{1}{K_A P_A} = \frac{K_A P_A + 1}{K_A P_A}$$

$$\theta = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

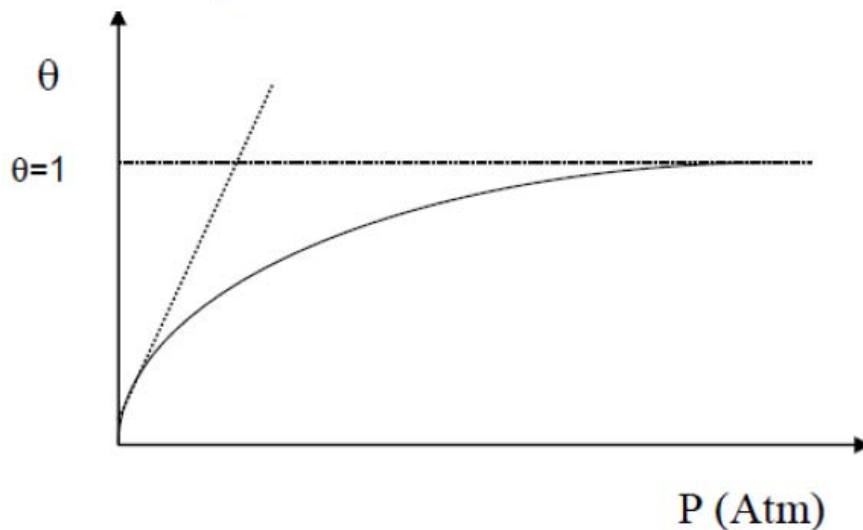
Isoterma de Lagmuir

Modelo de Lagmuir

$$v = k\theta_A = \frac{kK_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

En el límite de **baja presión**: $v = k K_A P_A$ (primer orden)
 En el límite de **alta presión**: $v = k$ (orden cero)

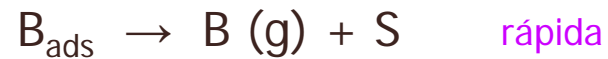
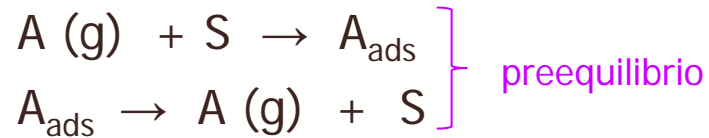
Experimentalmente, el **grado de recubrimiento** puede obtenerse por la relación entre el volumen de gas adsorbido a la presión P y el volumen adsorbido cuando la monocapa esta sobresaturada, es decir, cubre totalmente la superficie: $\theta = V / V_{\text{mon}}$



$$\theta = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

- $P_A = 0$ $\theta = 0$
- $P_A \downarrow$ $\theta \approx K_A P_A$
- $P_A \uparrow$ $\theta \rightarrow 1$

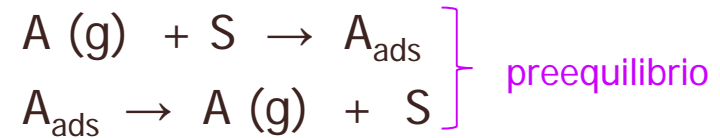
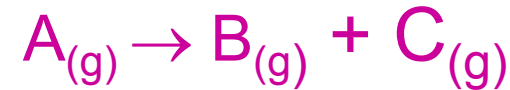
Reacción **UNIMOLECULAR** en la superficie



$$v = k \theta_A$$

✓ Si las condiciones de la isoterma de Langmuir son aplicables y la única especie adsorbida es **A**:

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}$$



✓ Si los productos **B** y **C** ocupan centros de adsorción:

$$v_{ads} \propto (1 - \theta_{TOTAL}) = 1 - \theta_A - \theta_B - \theta_C$$

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C}$$

Si **B** y **C** se desorben rápido, no ocuparán sitios de adsorción

$K_i = k_{ads,i}/k_{desor,i}$
adsorciones no disociativas

Extensiones de la Isoterma de Langmuir

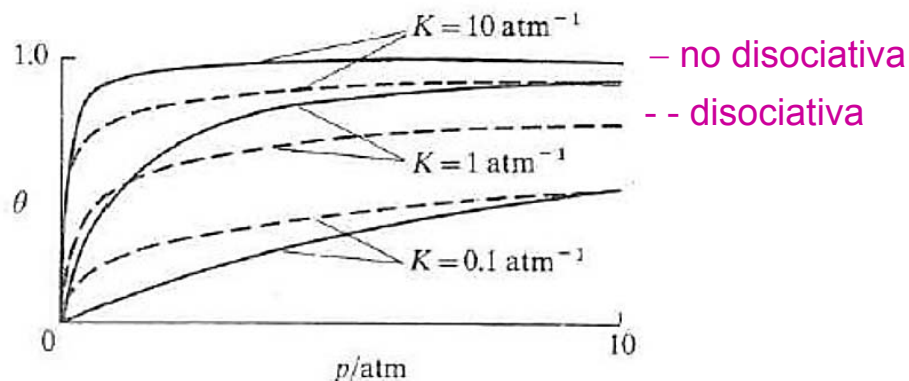
- i) **Adsorción competitiva entre dos gases A y B:** Cuando dos gases compiten por los mismos centros de adsorción, entonces hemos de resolver los dos equilibrios simultáneamente para obtener las fracciones de recubrimiento del gas A y del B.

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

$$\theta_i = \frac{K_i P_i}{1 + \sum_i K_i P_i}$$

- ii) **Adsorción disociativa:** cuando un gas se disocia al quimiadsorberse entonces necesitamos dos posiciones de adsorción para fijar los fragmentos producidos.



$$v_a = k_a P [N(1 - \theta)]^2$$

$$v_d = k_d (N\theta)^2$$

$$\theta = \frac{(KP)^{1/2}}{1 + (KP)^{1/2}}$$

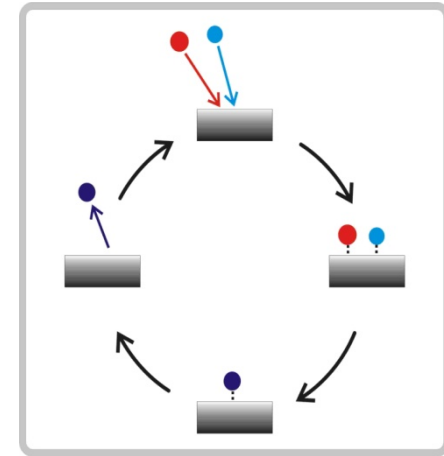
$$v = k \frac{\sqrt{K_A P_A}}{1 + \sqrt{K_A P_A}}$$

Reacción **BIMOLECULAR** en la superficie

a) Las dos especies están adsorbidas



$$v = k\theta_A\theta_B$$



Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LH)

Si las adsorciones de todos los reactivos y de todos los productos se pueden describir por isotermas de Langmuir no disociativas:

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C + K_D P_D}$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C + K_D P_D}$$

$$v = \frac{kK_A K_B P_A P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C + K_D P_D)^2}$$

Si los productos se adsorben débilmente:

$$v = \frac{kK_A K_B P_A P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2}$$

$$v = \frac{kK_A K_B P_A P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2}$$

- Si una de las dos especies (p. ej. **A**) se adsorbe mucho más fuertemente que la otra:

$$K_A P_A \gg 1 + K_B P_B$$

$$v = \frac{kK_A K_B P_A P_B}{(K_A P_A)^2} = k \frac{K_B P_B}{K_A P_A}$$

El reactivo **A** INHIBE la reacción

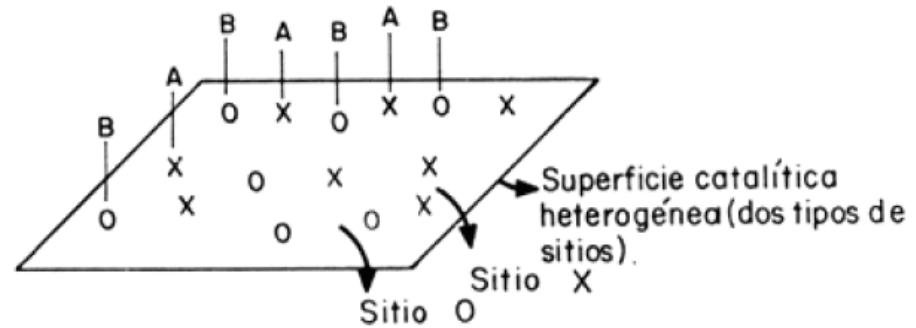
- Si tanto **A** como **B** se adsorben débilmente (pero más que los productos):

$$1 \gg K_A P_A + K_B P_B$$

$$v = kK_A K_B P_A P_B = k' P_A P_B$$

- Si la adsorción de los reactivos **A** y **B** tiene lugar sobre **sitios superficiales diferentes**:

No competitiva



$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_B P_B}$$

$$v = \frac{k K_A K_B P_A P_B}{(1 + K_A P_A)(1 + K_B P_B)}$$

b) Reacción entre una especie adsorbida y otra en fase gas (o disolución)



Mecanismo de Rideal-Elay (RE)

Si la adsorción de productos es muy débil:

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad \quad v = \frac{kK_A P_A P_B}{1 + K_A P_A}$$

Si $K_A P_A \gg 1$: $v = kP_B$

Si $K_A P_A \ll 1$: $v = kK_A P_A P_B$

Otras isothermas

Isoterma BET:

Incluye la fisisorción. La isoterma mas usada para analizar la adsorción en multicapas se debe a S. Brunauer, P. Emmett y E. Teller (1938) denominada isoterma BET.

Isoterma de Freundlinch:

Una de las isothermas empíricas más utilizadas es la propuesta por Freundlich a finales del siglo XIX:

$$\Theta = k P^{1/n}$$

Isoterma de Temkim:

Se utiliza para sistemas cuya entalpía de adsorción decrece linealmente con Θ .

$$\Theta = \alpha \ln(\beta P)$$