

Trabajo Práctico de Aula N°5

Tema: *Catálisis Homogénea, Heterogénea y Enzimática.*

Catálisis Homogénea

En catálisis homogénea, las reacciones catalizadas por ácidos o bases son las más frecuentes. Algunos ejemplos son las esterificaciones, hidrólisis de ésteres e isomerizaciones en síntesis orgánica. De acuerdo con la teoría de Brönsted, un ácido HA es una sustancia capaz de ceder un protón para formar su base conjugada correspondiente A^- , y una base B es la sustancia capaz de recibir un protón para formar su ácido conjugado BH^+ . Por lo tanto, es necesario considerar el ácido-base como sistema y no aislados, ya que las dos especies, por lo general, catalizan la misma reacción. Por lo tanto, en solución, y con un ácido como catalizador HA , la constante de la velocidad de reacción observada estará dada por la expresión:

$$k_{aparente} = k_0 + k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-] + k_{AH}[AH] + k_{A^-}[A^-]$$

donde k_0 es la constante de la reacción espontánea sin catalizar y $k_{aparente}$ es la constante de la contribución de cada una de las especies activas, respectivamente. La constante aparente depende de la concentración de cada una de las especies catalíticas capaces de promover un cambio químico. Por ejemplo, en soluciones acuosas de $pH < 7$, donde se utiliza un ácido fuerte (totalmente dissociado), la expresión anterior se reduce a:

$$k_{aparente} = k_0 + k_{H_3O^+}[H_3O^+]$$

Por el contrario, si trabajamos en zona básica ($pH > 7$), entonces la expresión resultante es:

$$k_{aparente} = k_0 + k_{OH^-}[OH^-]$$

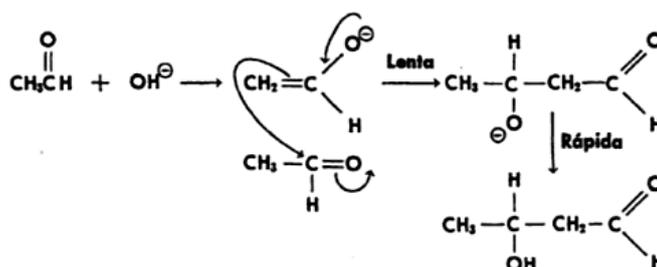
Por lo tanto, cuando alguna reacción es catalizada por el ion (H^+ o H_3O^+) se le llama una catálisis ácida, por el contrario, cuando el ion (OH^-) es el catalizador se le llama catálisis básica. Para poner en evidencia esta dependencia es suficiente llevar a cabo experimentos en los cuales se trabaje con cantidades crecientes de ácido o de base, y la reacción debe seguir un aumento de velocidad lineal con la concentración de ácido o de base.

Ejercicios

1) Brönsted y Guggenheim estudiaron el efecto de la concentración del ion hidrógeno sobre la mutrorrotación de la glucosa. Calcular el coeficiente catalítico para el $k_{H_3O^+}$ y el valor de k_0 de la reacción sin catalizar.

HClO₄ (mol/L) 10³	1,00	9,90	20,00	40,00
K_{aparente} (min⁻¹) 10³	5,42	6,67	8,00	11,26

2) Considere el mecanismo de condensación del aldol, formado por una primera etapa rápida de ionización del reactivo con una base (OH^-), seguida de una etapa lenta que conduce a los productos.



Calcular el coeficiente catalítico para el k_{OH^-} y el valor de k_0 de la reacción sin catalizar.

[OH⁻] (mol/dm³) 10³	40	60	100	125
k_{aparente} (s⁻¹) 10³	6,0	6,23	6,92	7,48

3) Se estudió la hidrólisis de etanoato de etilo a 20°C (reacción de primer orden) en un reactor discontinuo, en presencia de un ácido que actúa como catalizador. Se obtuvieron los siguientes datos de la constante cinética en función de la concentración de catalizador [H⁺]:

[H⁺] (mol/L) 10⁻³	15,75	31,62	47,3	63,05
k_{aparente} (s⁻¹) 10⁻⁴	2,99	3,99	5,19	6,17

Si la constante de velocidad viene dada por $K_{aparente} = K_0 + K_{H^+} [H^+]$, determine el tiempo necesario para alcanzar una conversión del 70% del reactivo A, si la reacción se lleva a cabo en presencia de una concentración de catalizador de $4,33 \times 10^{-2}$ mol/L y compare este valor con el obtenido para la misma conversión en ausencia de catalizador.

Catálisis Heterogénea

La cinética y el transporte de materia están influidos por las propiedades físicas de las partículas individuales del catalizador, por lo cual es muy relevante en catálisis heterogénea conocer las propiedades físicas del catalizador. Será necesario conocer la porosidad de las partículas y del lecho, el radio medio de poros y la superficie específica.

A continuación, se muestra un cuadro resumen con las principales características físicas de los catalizadores:

PROPIEDAD	FÓRMULA	PROPIEDAD	FÓRMULA
Densidad aparente	$\rho_p = \frac{\text{masa}_{\text{sólido}} (g)}{\text{volumen}_{\text{pastilla}} (cm^3)}$	Densidad aparente de un lecho	$\rho_b = \frac{\text{masa}_{\text{sólido}} (g)}{\text{volumen}_{\text{lecho}} (cm^3)}$
Densidad real	$\rho_s = \frac{\text{masa}_{\text{sólido}} (g)}{\text{volumen}_{\text{sólido}} (cm^3)}$	Volumen específico del lecho	$\bar{V}_b = \frac{1}{\rho_b}$
Volumen específico aparente	$\bar{V}_p = \frac{1}{\rho_p}$	Volumen hueco del lecho (macroporo)	$\bar{V}_L = \bar{V}_b - \bar{V}_p$
Volumen específico real	$\bar{V}_s = \frac{1}{\rho_s}$	Porosidad del lecho (macroporos)	$\delta\% = \left(\frac{\bar{V}_L}{\bar{V}_b}\right) \times 100$
Volumen específico de microporos	$\bar{V}_g = \bar{V}_p - \bar{V}_s$	Fracción de espacio hueco en el lecho (microporos)	$\varepsilon_1 = \frac{\bar{V}_g}{\bar{V}_b}$
Porosidad (microporos)	$\varepsilon\% = \left(\frac{\bar{V}_g}{\bar{V}_p}\right) \times 100$	Fracción de sólido del lecho	$\varepsilon_s = \frac{\bar{V}_s}{\bar{V}_b}$
Radio medio de poro (modelo de Wheeler)	$\bar{r} = 2 \times \left(\frac{\bar{V}_g}{S_g}\right)$	Composición del lecho	$1 = \varepsilon_s + \varepsilon_1 + \delta$

Ejercicios

1) Se prepara un catalizador de hidrogenación por impregnación de partículas de alúmina con una solución acuosa de NiNO₃. Después del secado y reducción las partículas del catalizador se disponen en "pellets" (pastillas cilíndricas alargadas) de aproximadamente las siguientes medidas: diámetro 2,54 cm; volumen: 3,22 cm³; masa: 3,15 g.

Mediante determinaciones experimentales se obtuvo que el volumen de macroporos tiene un valor de 0,645 cm³ y la densidad real del sólido es 2,39 g/cm³. Determine:

- La densidad del pellet.
- La fracción de macroporos del pellet (volumétrica).
- La fracción sólida en el pellet.
- El volumen de microporos (total).
- La fracción de microporos del pellet (volumétrica).

- f) La densidad de las partículas.
- g) La porosidad de las partículas.

2) En la siguiente Tabla, se presentan los valores obtenidos para un catalizador de fosfato de calcio y cobre empleado en la obtención de fenol por hidrólisis de clorobenceno, utilizando un porosímetro de Hg que trabaja a una presión máxima de 15.000 psi. Previamente se determinan las densidades reales y aparentes con agua y mercurio que dieron 3,144 g/cm³ y la densidad aparente, 1,307 g/cm³.

- a) A partir de los datos de la tabla grafique la distribución de tamaño de poros.
- b) Calcule la porosidad total y la porosidad debida a radios de poros iguales o mayores a 71 Å.
- c) Calcular el radio medio de macroporos.

P(psi)	60	1500	2000	2500	3000	3500	4000	5000	7000	10000	15000
V (cm ³)	0,014	0,028	0,062	0,118	0,222	0,319	0,369	0,403	0,42	0,431	0,435

Catálisis heterogénea. Isotermas de adsorción

Los estudios experimentales y teorías desarrolladas han permitido encontrar en la adsorción física la mejor herramienta para el conocimiento de las propiedades físicas de los catalizadores. Así, a partir de las isotermas de adsorción, se pudieron desarrollar métodos que permitieron evaluar la superficie específica de éstos.

Ecuación	Tipo de adsorción
Langmuir $\frac{v}{v_m} = \theta = \frac{K P_A}{1 + K P_A} \Rightarrow \frac{p}{v} = \frac{1}{K v_m} + \frac{p}{v_m}$	UNIMOLECULAR $\Delta H_a \neq f(\theta)$
Freundlich $\frac{v}{v_m} = \theta = C P_A^{1/n}$	UNIMOLECULAR $\Delta H_a = \Delta H_0 \ln(\theta)$

Ejercicios

1) La tabla indica los valores experimentales obtenidos a 50°C en la adsorción física de n-butano sobre gel de sílice, de superficie específica Sg= 832 m²/g. Calcular:

- a) Los parámetros de la isoterma de Freundlich.
- b) Los parámetros de la isoterma de Langmuir.
- c) El máximo volumen de gas adsorbidos (en condiciones CNTP) y el que se podría obtener cuando se cubre la gel de sílice con una monocapa de n-butano.
- d) La máxima fracción cubierta obtenida a, θ según los datos experimentales.
- e) La cantidad máxima adsorbida por m² de superficie (experimental).

Concentración de equilibrio n-butano gaseoso puro (mol/cm ³)	Concentración de n-butano adsorbido en gel de sílice (mol/g)
0	0
3,92 x 10 ⁻⁷	1,19 x 10 ⁻⁴
5,60 x 10 ⁻⁷	1,60 x 10 ⁻⁴
9,10 x 10 ⁻⁷	2,30 x 10 ⁻⁴
1,23 x 10 ⁻⁶	2,90 x 10 ⁻⁴
1,55 x 10 ⁻⁶	3,30 x 10 ⁻⁴
1,85 x 10 ⁻⁶	3,60 x 10 ⁻⁴
2,00 x 10 ⁻⁶	3,70 x 10 ⁻⁴

Catálisis Enzimática

1- Los siguientes datos se obtuvieron del análisis cinético de una enzima aislada de las hojas de la mora azul. La enzima cataliza la hidrólisis de ésteres como el benzoato de metilo. Utilice las gráficas de Michaelis-Menten y de Lineweaver-Burk para determinar K_M y $V_{m\acute{a}x}$. Asegúrese de incluir las unidades correctas en cada constante. Compare los resultados obtenidos con cada método. Los datos se obtuvieron midiendo la desaparición del sustrato.

[Benzoato de metilo] ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	V_0 ($\text{nmol L}^{-1}\text{min}^{-1}$)
3,7	10
13,0	30
39,0	63
79,0	87
230,0	116
400,0	122

2- En el problema anterior se probó la acetofenona como inhibidor de la estearasa. Utilice los datos de velocidad del problema 1 y los siguientes datos de inhibición para evaluar el efecto de la acetofenona. Utilice la gráfica de Lineweaver-Burk para analizar los datos. Los datos de velocidad se dan para dos concentraciones del inhibidor.

[Acetofenona] = $3,7 \times 10^{-4}$ M V_0 ($\text{nmol L}^{-1}\text{min}^{-1}$)	[Benzoato de metilo] ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	[Acetofenona] = $1,58 \times 10^{-3}$ M V_0 ($\text{nmol L}^{-1}\text{min}^{-1}$)
5	3,7	-
20	13,0	-
45	39,0	20
70	79,0	40
102	230,0	80
122	400,0	110

3- En un experimento realizado en un laboratorio de bioquímica, se encuentra que una solución de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de la enzima acetilcolinesterasa catalizó la ruptura de acetilcolina $0,5 \text{ M}$ en un tiempo de reacción de un minuto. Calcule el número de recambio de la acetilcolinesterasa en s eq^{-1} .

4- El alcohol etílico se usa a veces en las salas de emergencias de los hospitales para tratar pacientes que han ingerido anticongelante para el radiador o gas de las tuberías, cuyo principal componente es metanol. Por sí mismo, el metanol no es nocivo, sin embargo, es transformado por la enzima deshidrogenasa en formaldehído y ácido fórmico, que son sustancias muy tóxicas. Explique los principios subyacentes a este tratamiento médico.

5- Describa las diferencias que existen entre los efectos de los tres diferentes tipos de inhibidores reversibles. Comience por identificar el sitio de la enzima donde se une cada inhibidor. Su respuesta deberá incluir una comparación de la estructura química de cada tipo de inhibidor con el sustrato natural, así como la discusión del efecto de cada inhibidor sobre las constantes K_M y $V_{m\acute{a}x}$ de la reacción.

6- Suponga que una enzima tiene las siguientes constantes cinéticas: $V_{r\acute{m}\acute{a}x} = 50 \mu\text{mol}$ de sustrato transformado por minuto y por miligramo de enzima y, $K_M = 0,001 \text{ M}$. Determine la concentración de sustrato que dará una velocidad de reacción de: a- $1/2 V_{r\acute{m}\acute{a}x}$; y b- $1/3 V_{r\acute{m}\acute{a}x}$

7- En un experimento de laboratorio se completó un estudio de cinética enzimática, obteniendo los siguientes datos:

[Sustrato] ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	V_0 ($\mu\text{mol L}^{-1}\text{min}^{-1}$)
50	10
100	19
150	31
200	38
300	55
400	62
800	68
1000	70

Determine el valor de K_M para este par enzima-sustrato sin trazar la gráfica de los datos.

8- Indique cuál de los siguientes factores van a influir en la velocidad de reacción de una enzima típica. En cada caso consigne si el cambio enunciado aumenta, disminuye o no tiene efecto sobre la velocidad de reacción.

- a- Incremento de la concentración de sustrato.
- b- Aumento de la temperatura de 25°C a 37°C.
- c- Adición de un inhibidor competitivo.
- d- Elevación de la presión desde 1 atm hasta 1,5 atm.
- e- Cambio en el pH de 7 a 1.
- f- Aumento de la temperatura de 37°C a 150°C.
- g- Incremento en la concentración de la enzima.

9- De Voe y Kistiakowsky [J. American Chemical Society 83 (1961), 274], estudiaron la cinética de la hidratación del CO_2 catalizada por la enzima carbónico anhidraza:



En esta reacción, el CO_2 se convierte en ión bicarbonato. El bicarbonato es transportado por el flujo sanguíneo y se vuelve a convertir en CO_2 en los pulmones, una reacción que también está catalizada por la carbónico anhidraza. Se obtuvieron las siguientes velocidades de reacción inicial para la reacción de hidratación con concentración 2,3 nM y temperatura de 0,5°C. Determine K_M .

V_0 ($\text{nmol l}^{-1}\text{min}^{-1}$)	$[\text{CO}_2]$ (nmol l^{-1})
$2,78 \times 10^{-2}$	1,25
$5,00 \times 10^{-2}$	2,50
$8,33 \times 10^{-2}$	5,00
$1,67 \times 10^{-1}$	20,00

10- Indica cuál de los siguientes enunciados que se refieren un análogo del estado de transición es falso:

- a- Por lo general, es un inhibidor fuerte de la enzima.
- b- Se ajusta mejor que el sustrato en el sitio activo.
- c- Es una molécula estable y su estructura se asemeja a la del supuesto estado de transición.
- d- Posiblemente funciona como inhibidor no competitivo de la enzima.