

## 5) Casos avanzados

- Catálisis, ejemplos. Casos homogéneos y heterogéneos. Catálisis enzimática.
- Descomposición radiactiva y datación por  $^{14}\text{C}$

# Catalizadores

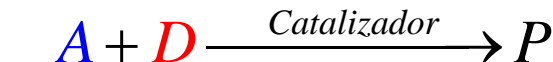
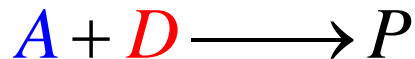
Un catalizador es cualquier sustancia que se agrega a un sistema reaccionante y que aumenta la velocidad de reacción. Un inhibidor, es una sustancia que ralentiza las reacciones.

En presencia del catalizador, la reacción sigue otro curso, con otra coordenada de reacción. El catalizador cambia el mecanismo de la reacción disminuyendo la energía de activación, tanto de la reacción directa como la inversa.

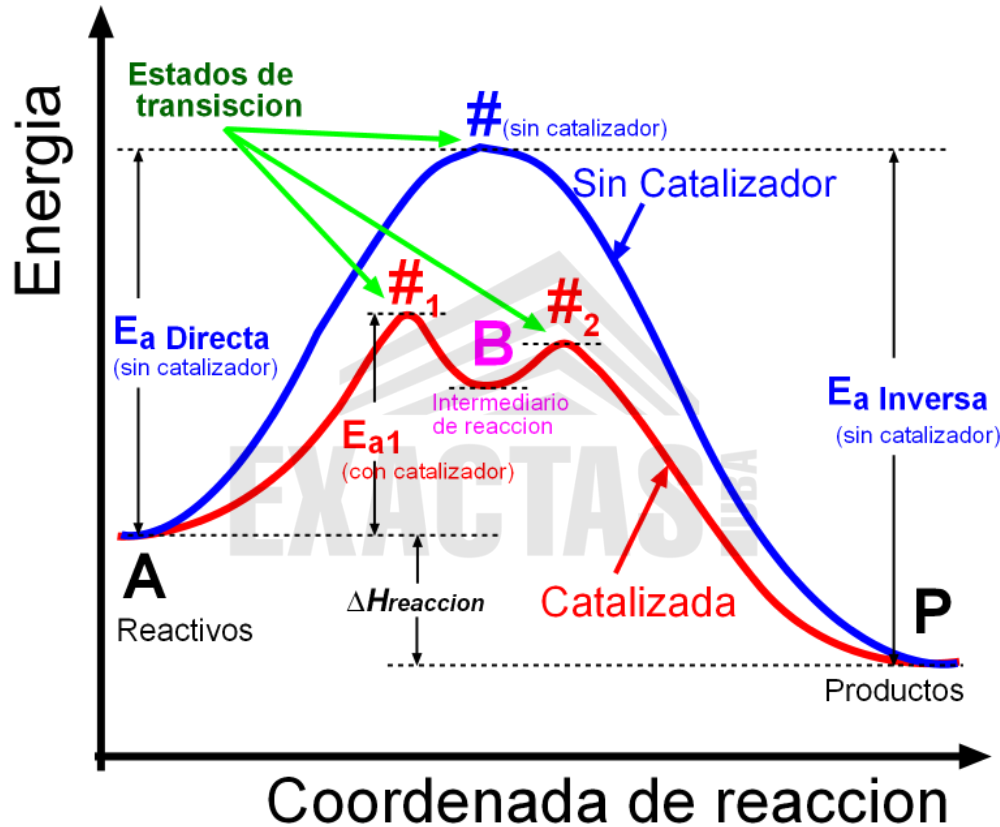
El catalizador interviene en uno o mas pasos elementales pero no es afectado ni consumido por la reacción, y por lo tanto no aparece en la reacción global.



Reacción sin catalizador



# Catalizadores



Con catalizador:

La reacción progresa por caminos distintos.

Intermediarios y estados de transición diferentes.

Reacción directa e inversa se aceleran.

No cambia  $\Delta H$  de la reacción

# Catalizadores

En presencia del catalizador la velocidad de reacción aumenta con la concentración de reactivos pero puede existir una velocidad limite cuando todo el catalizador se encuentra ocupado (saturación).

## Catálisis Homogénea:

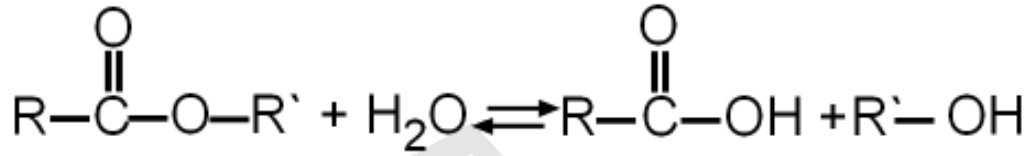
Catalizador en la misma fase que reactivos y productos. Los catalizadores son gases líquidos o sustancias solubles en el sistema reaccionante. Por ejemplo un ácido una base, iones metálicos o un gas determinado.

## Catálisis Heterogénea:

Catalizado esta en una fase separada de reactivos y productos. En su mayoría se trata de catalizadores sólidos sobre los que reaccionan gases o reactivos en solución. Por ejemplo, partículas de paladio incrustadas en cerámicas porosas, mallas de platino, pellets de pentóxido de vanadio.

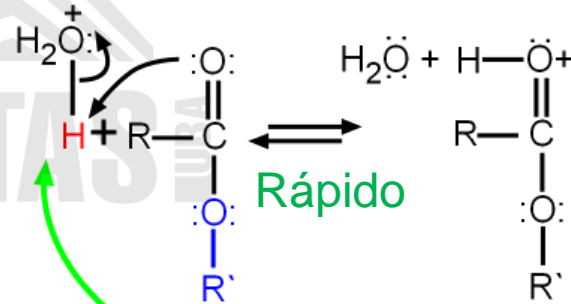
Las reacciones ocurren entre especies “**Adsorbidas**” en la superficie del catalizador

# Hidrolisis de esteres, catálisis homogénea



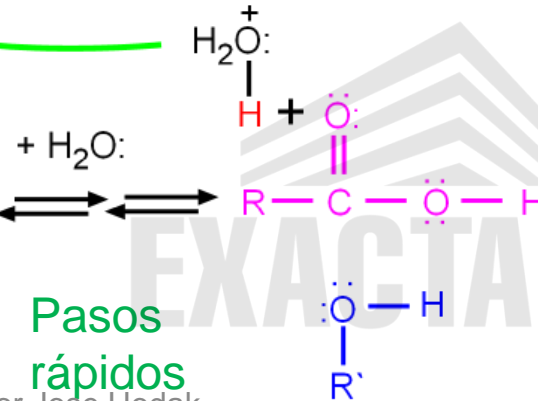
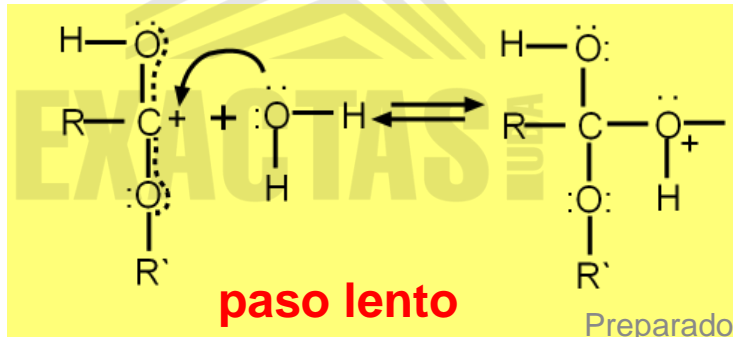
Ocurre lentamente  
sin catalizadores

## Primer Paso:



EN PRESENCIA DE UN ACIDO  
LA REACCION SE ACELERA

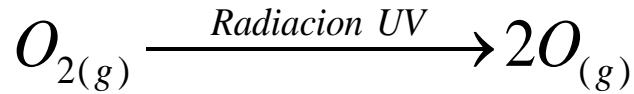
## Segundo Paso:



Productos:

Acido  
+  
alcohol

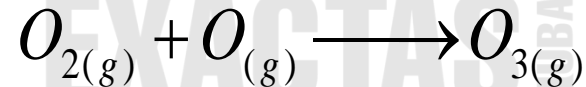
# El agujero de ozono



La absorción de radiación ultravioleta por el ozono produce átomos de oxígeno y oxígeno molecular que se recombinan para regenerar el ozono. Este proceso mantiene una concentración estable del orden de 10 microgramos por kilogramo en la parte alta de la atmósfera.

En la alta atmósfera la radiación nociva del sol convierte el oxígeno en ozono.

Este gas absorbe fuertemente la radiación ultravioleta por debajo de 200nm que es extremadamente nociva para la vida sobre nuestro planeta:

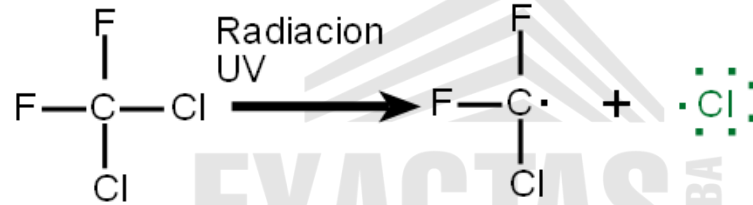



---

No hay reacción neta!

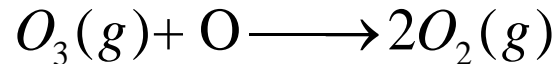
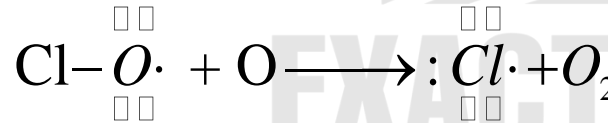
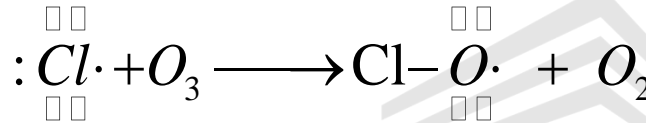
# El agujero de ozono

Las heladeras y acondicionadores de aire utilizaban dicloro-difluor-metano (freon12). Este gas alcanzó las altitudes de la capa de ozono, donde sufre descomposición por la luz ultravioleta:

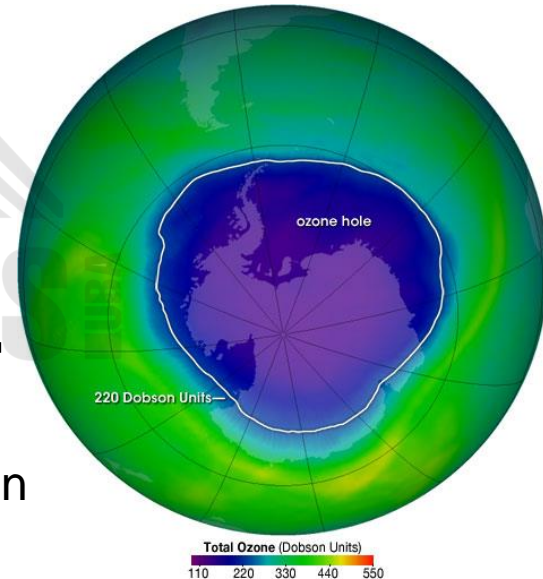


El químico Alfred Molina estudio como esta reacción generaba una especie que cataliza la destrucción de la capa de ozono

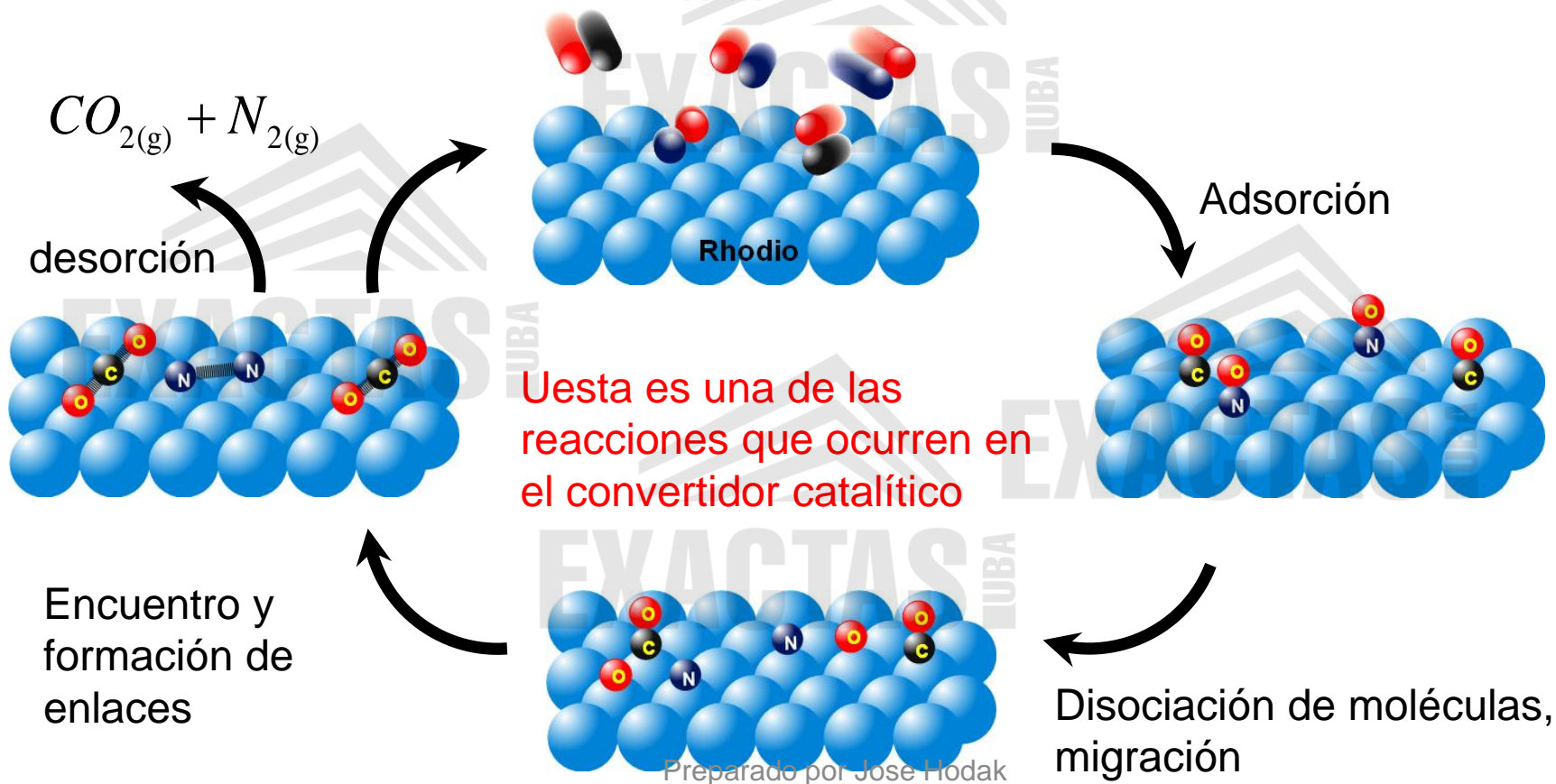
El radical Cloro reacciona con el ozono y forma un intermediario que reacciona con el oxígeno atómico que hay normalmente en la alta atmosfera. Esto produce  $\text{O}_2(\text{g})$  y regenera el radical Cloro.



La reacción neta es la destrucción del ozono para formar oxígeno.



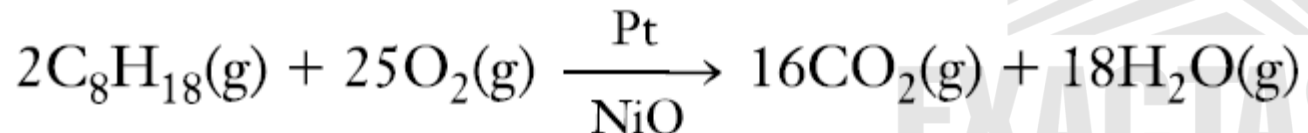
# Ejemplos de catálisis heterogénea



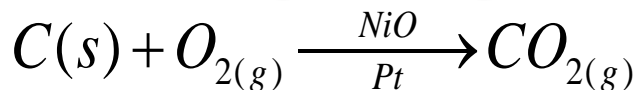
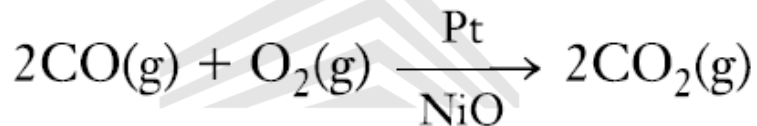


# Mas sobre el convertidor catalítico...

La combustión de alcanos en los motores no es completa, y el remanente se quema en el convertidor catalítico con el excedente de aire:



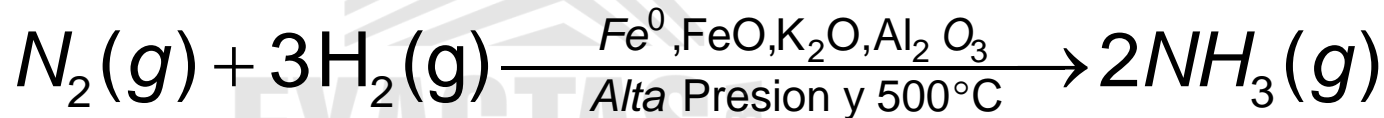
La combustión genera cantidades apreciables de carbón (hollín) y monóxido de carbono que también se oxidan catalíticamente **con** el excedente de aire:



Convertidor catalítico

# Proceso Haber (síntesis de amoniaco)

Debido a la gran estabilidad del enlace triple en el  $N_2(g)$ , la reacción entre nitrógeno e hidrogeno es extremadamente lenta a pesar de que libera calor al producirse. Fritz Haber desarrollo el primer catalizador en base a hierro y sus óxidos. La síntesis de amoniaco en forma práctica revolucionó la química industrial:



# Proceso de contacto - acido sulfúrico

La producción de acido sulfúrico consiste en la reacción del trióxido de azufre con agua. El paso mas difícil es la producción del trióxido de azufre que requiere de un catalizador:



# Catálisis Enzimática

Las enzimas son proteínas o menos frecuentemente ácidos ribonucleicos que cumplen la función de catalizar reacciones químicas vitales para las células.

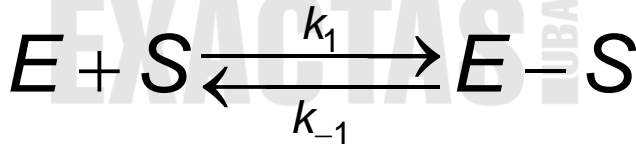
Cada enzima cataliza un grupo específico de reacciones muy relacionadas entre sí.

Son catalizadores extremadamente eficientes.

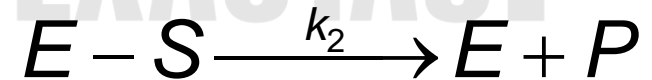


Eduard Buchner

El modelo más aceptado del funcionamiento de las enzimas se conoce como modelo de llave-cerradura. El reactivo se conoce como el sustrato de la enzima. La enzima transforma el sustrato en un producto. Para que esto ocurra el o los sustratos deben unirse a un punto específico de la molécula de enzima conocido como el sitio activo. El sitio activo posee una conformación tal que sostiene a los sustratos en la configuración óptima para su reacción.

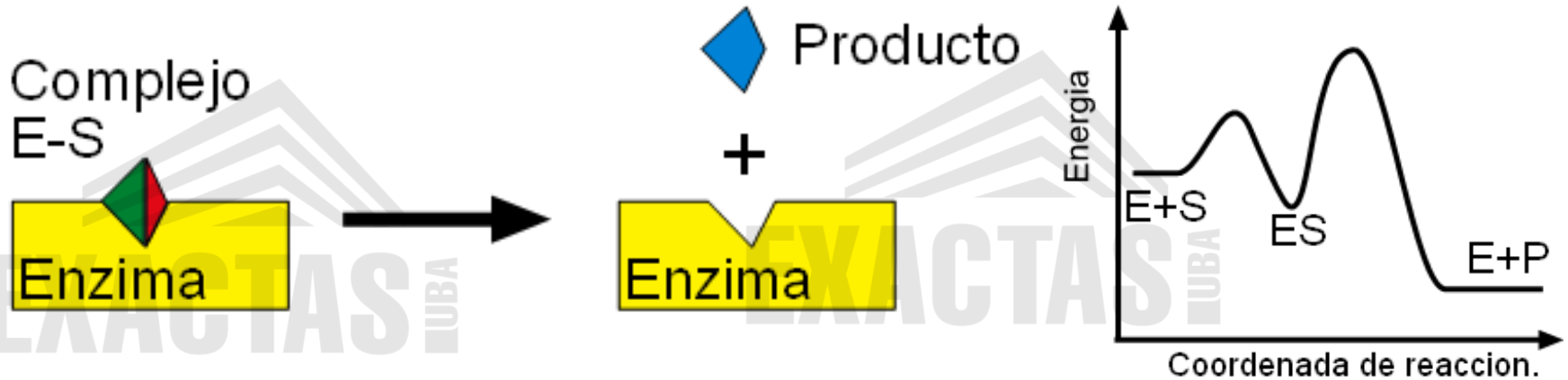


1- unión del sustrato al sitio activo

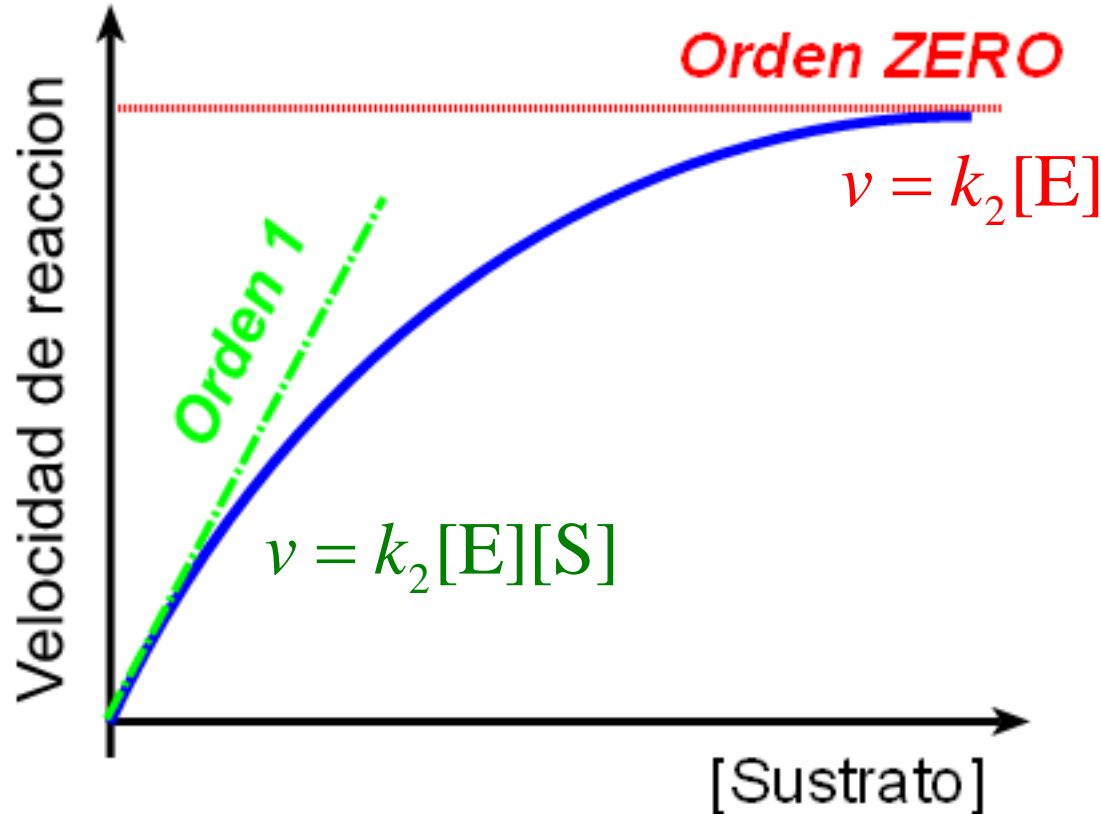


2- El complejo enzima sustrato produce la reacción y libera el producto

# Catálisis Enzimática



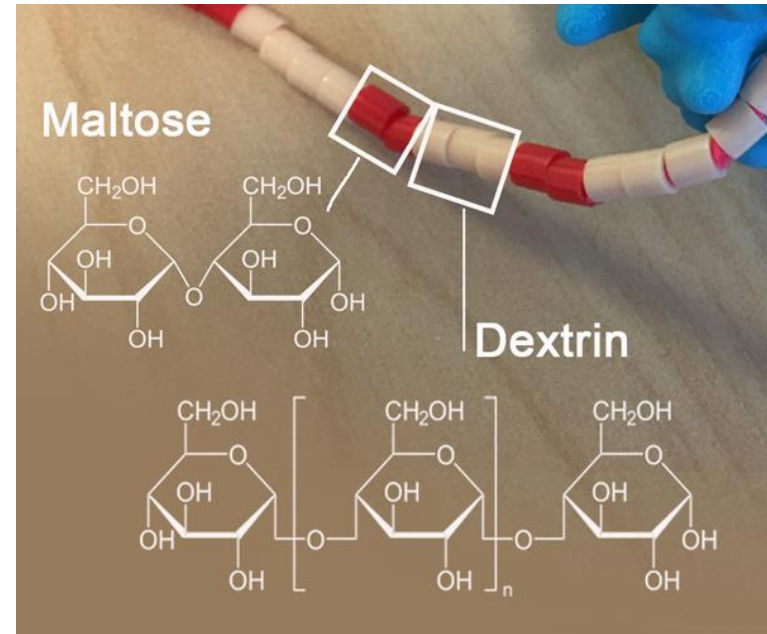
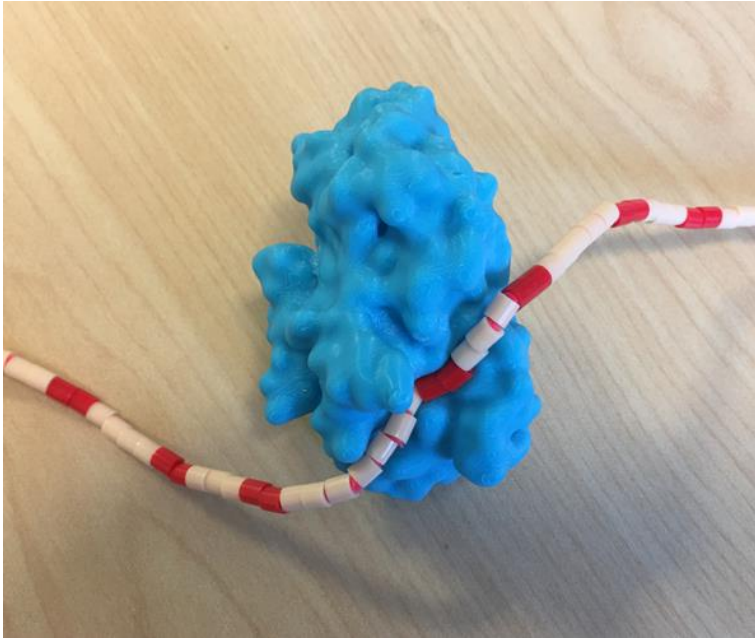
# Catálisis Enzimática



Es importante determinar la ley de velocidad de las reacciones enzimáticas. En general se observa una zona de orden 1 en sustrato que pasa gradualmente a orden zero cuando toda la enzima esta unida a sustrato o producto (saturacion)

# Ejemplos de Catálisis Enzimática

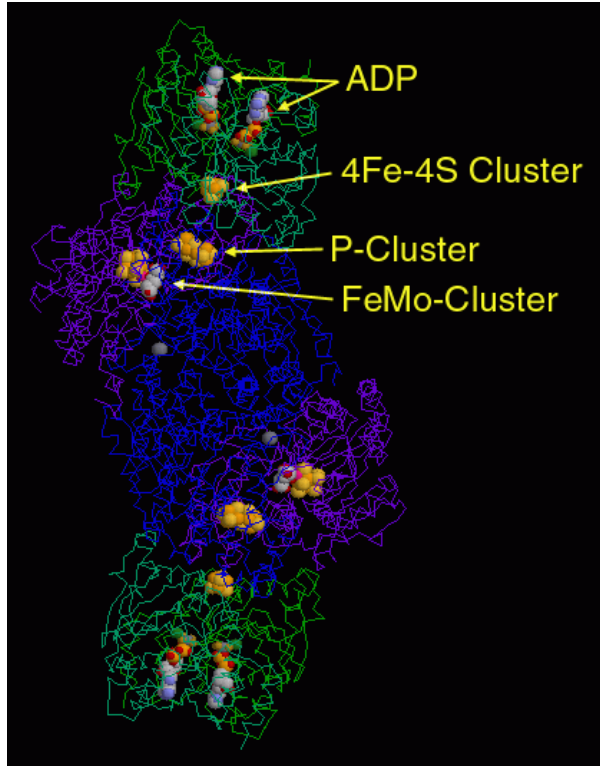
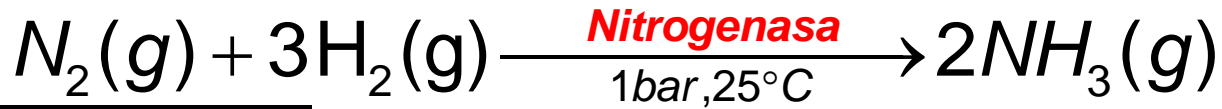
La digestión comienza en la boca... La saliva posee la enzima amilasa que hidroliza largas cadenas de almidón liberando oligosacaridos que son absorbidos en el intestino



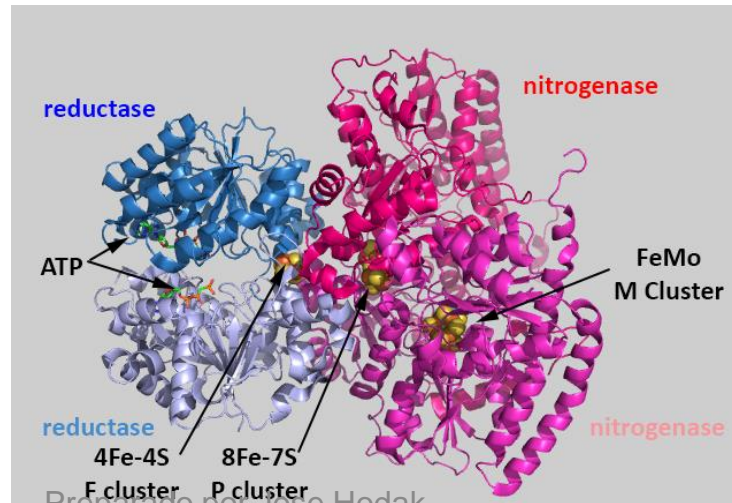
Fuente: The protein data base

<https://pdb101.rcsb.org/learn/3d-printing/3d-print-alpha-amylase>

# Ejemplos de Catálisis Enzimática



En contraste con el proceso Haber, las leguminosas poseen nódulos radiculares en los que la enzima Nitrogenasa efectúa la misma reacción a temperatura ambiente. Esta enzima posee átomos de hierro y de molibdeno en el sitio activo.



Preparado por Jose Hodak

Fuente: The protein data base

<https://pdb101.rcsb.org/motm/26>



# Cinética de decaimiento radiactivo

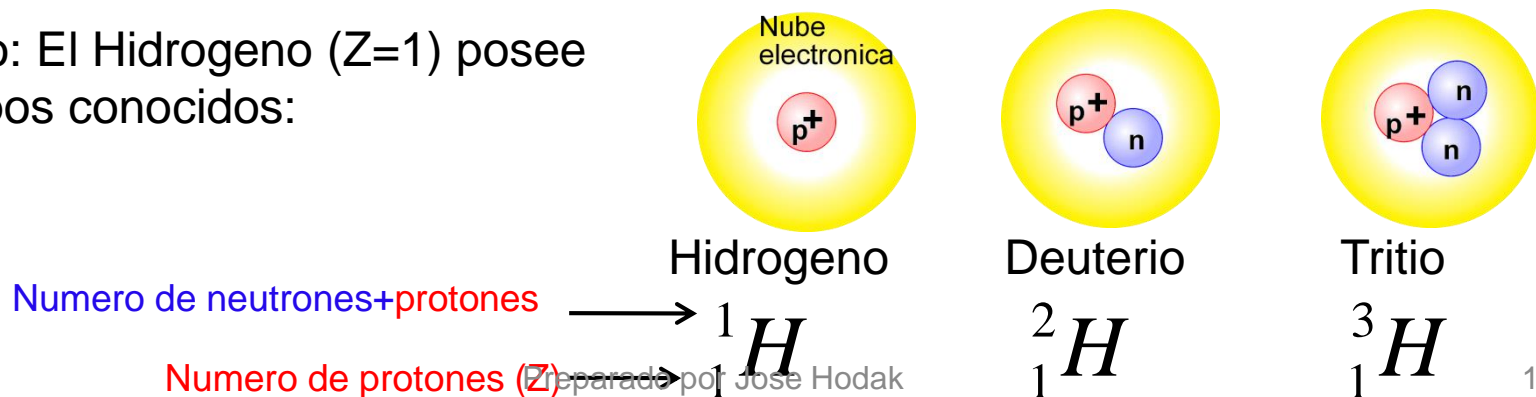
Los elementos químicos están definidos por el numero atómico (Z), que es el numero de protones que llevan en el núcleo.

La mayoría de los átomos también poseen neutrones sin los cuales no seria posible mantener la cohesión del núcleo. Para un dado numero de protones pueden existir núcleos con distinto numero de neutrones, y por lo tanto con distinta estabilidad frente a una ruptura nuclear.

Los átomos con igual numero de protones pero distinto numero de neutrones se llaman isotopos.

Los isotopos tienen las mismas propiedades químicas, pero poseen diferentes propiedades físicas.

Ejemplo: El Hidrogeno (Z=1) posee 3 isotopos conocidos:





# Cinética de decaimiento radiactivo

Los núcleos de ciertos isotopos son inestables y sufren una fractura o (reacción nuclear) produciendo un núcleo mas liviano y emitiendo partículas subatómicas o radiación gama. El resultado de esta reacción nuclear es la producción de un núcleo mas estable. El tritio es inestable y sufre la siguiente reacción nuclear:



Un neutrón emite un electrón y un neutrino y se convierte en un protón (*decaimiento beta*)

Dada una población de átomos radiactivos, el numero de átomos "decae" con el tiempo siguiendo una **cinética de primer orden**, es decir que si  $N(t)$  es el numero de átomos radiactivos que aun no ha decaído, la velocidad de decaimiento es:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -kN(t) \quad \text{integrando} \quad N(t) = N_0 e^{-kt} = N_0 e^{-\frac{\ln(2)}{t_{1/2}} t}$$

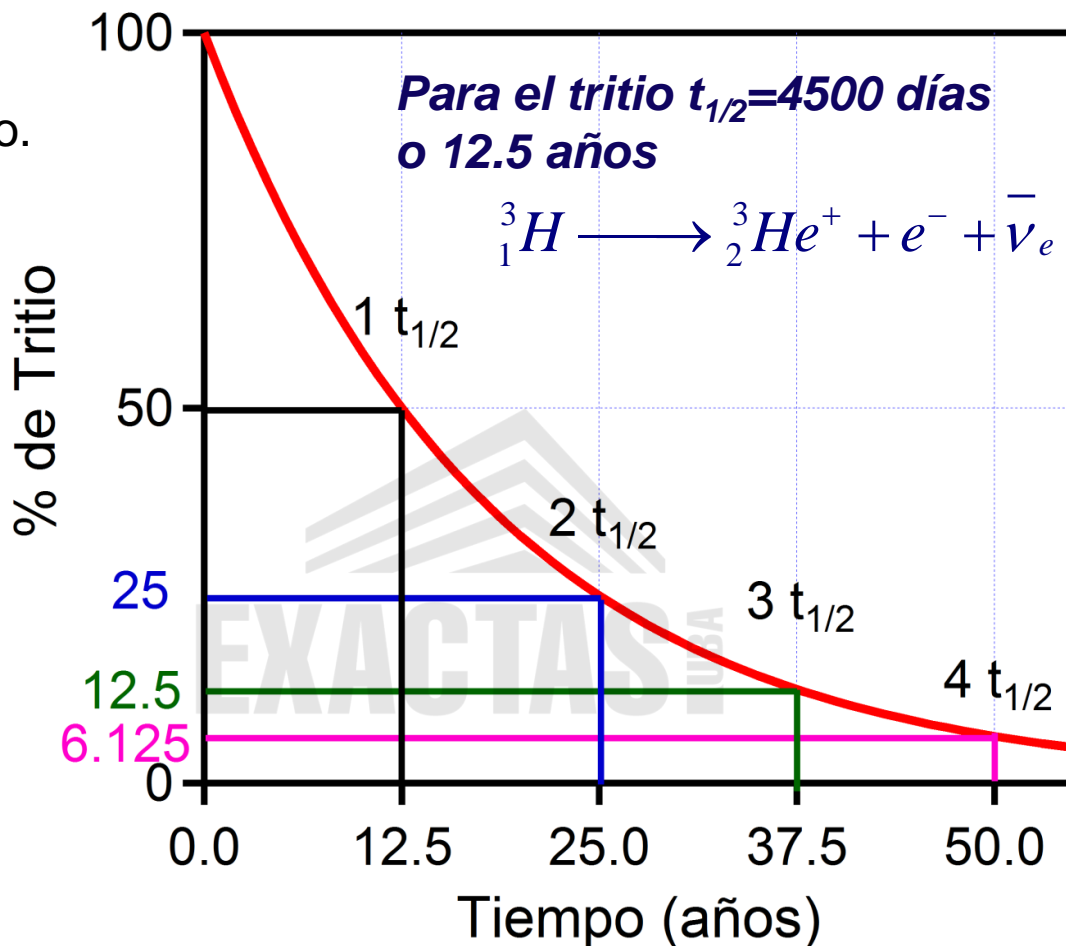
$N_0$  es el numero inicial de átomos radiactivos y  $t_{1/2}$  es la vida media

# Cinética de decaimiento del Tritio

Es posible registrar esta curva contando el número de electrones emitidos por segundo.

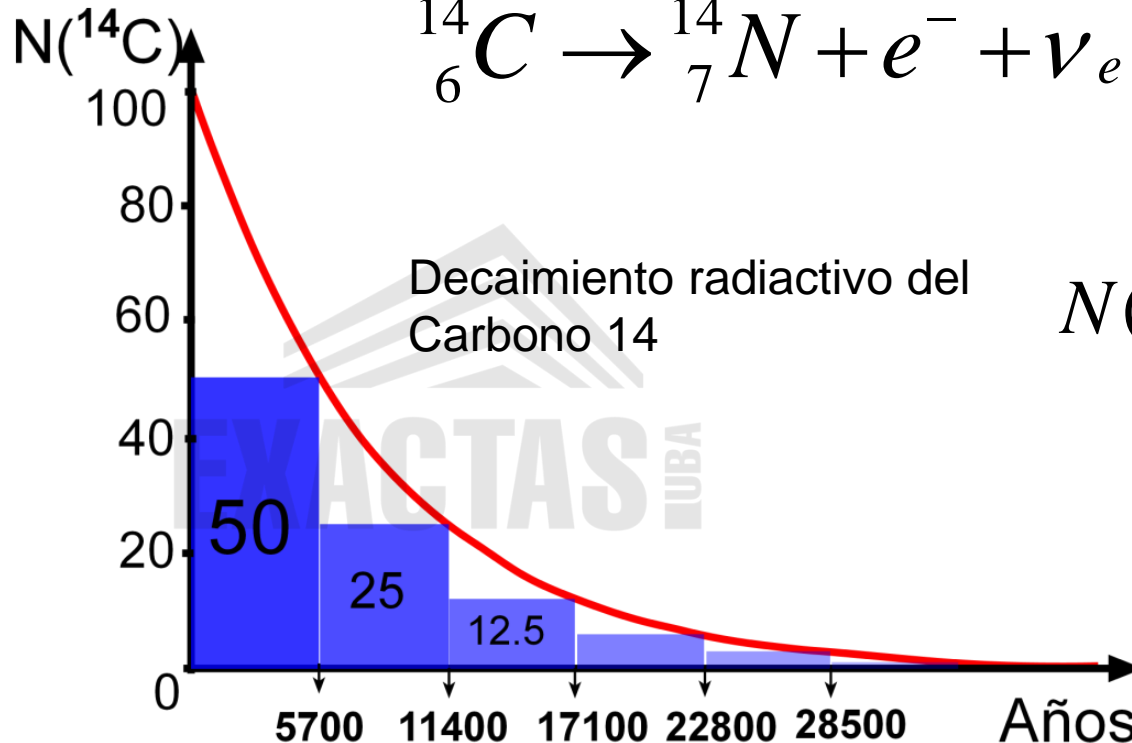
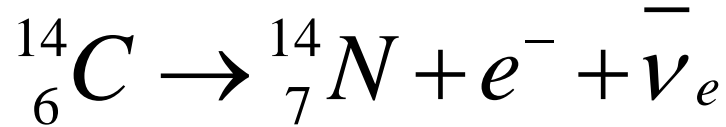
$$\%_{\text{Tritio}}(t) = 100 \cdot e^{-\frac{\ln(2)}{12.5}t}$$

El decaimiento exponencial en la cinética de primer orden tiene un tiempo de vida medio que es independiente de la concentración inicial. Por eso el % de  ${}^3\text{H}$  se reduce a la mitad cada intervalos de tiempo regulares



# Datación por carbono-14

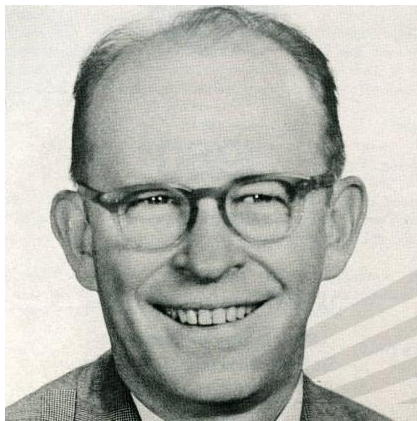
Hay 3 isótopos de carbono  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$  de los cuales los dos primeros son estables y en consecuencia mucho más abundantes que el  $^{14}\text{C}$  que es radiactivo y decae según:



$$N(t) = N_0 e^{-kt} = N_0 e^{-\frac{\ln(2)}{t_{1/2}} t}$$

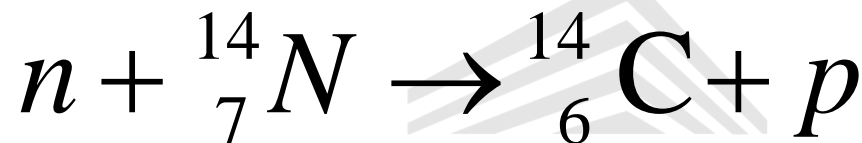
$N_0$  es el número inicial de átomos radiactivos y  $t_{1/2}$  5700 años para el  $^{14}\text{C}$

# Datación por carbono-14



Willard Frank Libby 1908-  
1980 Nobel de Química 1960

La incidencia de rayos cósmicos en la parte alta de la troposfera genera neutrones que cuando impactan en los átomos de nitrógeno les arrancan un protón:



La mayor producción de carbono 14 tiene lugar a altitudes de 9 a 15 km y en latitudes geomagnéticas altas. La velocidad de producción de  ${}^{14}\text{C}$  es relativamente constante y se encuentra entre 16,400 -18,800 átomos de  ${}^{14}\text{C}$  por segundo por metro cuadrado de superficie terrestre. Prácticamente todo el  ${}^{14}\text{C}$  termina incorporado al  $\text{CO}_2$  atmosférico.

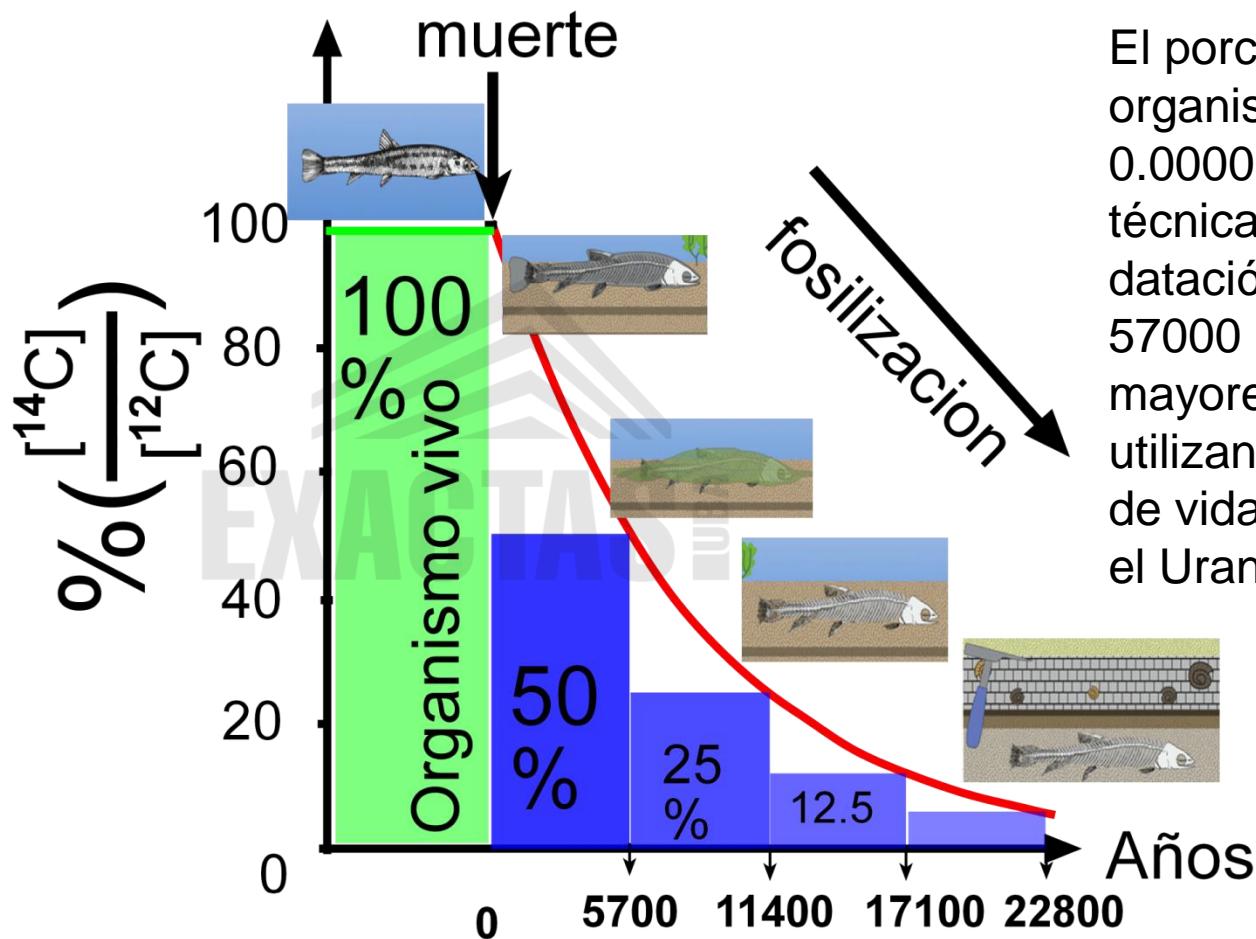
# Datación por carbono-14

Es sencillo medir cuanto  $^{14}\text{C}$  posee un fósil, pero es imposible saber cuanto tenía cuando estaba vivo, cuanto decayó radiactivamente y cuanto se perdió a través de cambios químicos. Pero hay maneras de evadir este problema.

Libby razonó que las plantas absorben  $^{14}\text{C}$  a través de la fotosíntesis. Los animales comen las plantas, incorporando  $^{14}\text{C}$  en sus tejidos. El  $^{14}\text{C}$  se descompone constantemente con una vida media de 5720 años. Mientras el organismo esté vivo, la cantidad de  $^{14}\text{C}$  permanece en un estado estacionario. Sin embargo, cuando el organismo muere, deja de incorporar  $^{14}\text{C}$  y su la cantidad disminuirá con el tiempo. Todas las formas de carbono son susceptibles de caer debido a procesos de mineralización de un fósil, pero  $^{12}\text{C}$  solo cae por reacciones químicas porque no es radiactivo. Por lo tanto la relación de concentraciones de  $[\text{}^{14}\text{C}]/[\text{}^{12}\text{C}]$  decae desde la relación estacionaria que tiene cualquier ser vivo hasta el valor que presenta el fósil cuando lo analizamos.

**Se toma el % de la relación  $[\text{}^{14}\text{C}]/[\text{}^{12}\text{C}]$  que hay en un ser vivo como una medida de la edad de un objeto o un fósil**

# Datación por carbono-14



El porcentaje de C-14 en un organismo vivo es de 0.0000000001% por lo que esta técnica solo sirve para la datación hasta  $10 t_{1/2}$  o unos 57000 años. Para antigüedades mayores a 57000 años se utilizan otros isotopos de tiempo de vida media mas larga como el Uranio-235.

Figura construida usando partes de:  
**Deciphering Exceptional Preservation of Fossils Through Trace Elemental Imaging.** *Microscopy Today* Vol. 23, 3 (2015) , p20 Pierre Gueriau and Loïc Bertrand