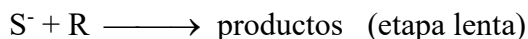
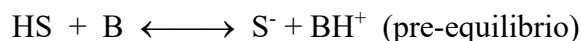


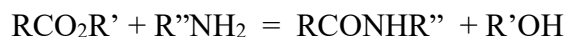
CATÁLISIS ÁCIDO-BASE

1) Deduzca la ley cinética para el siguiente mecanismo e indique qué tipo de catálisis ácido-base se observa.

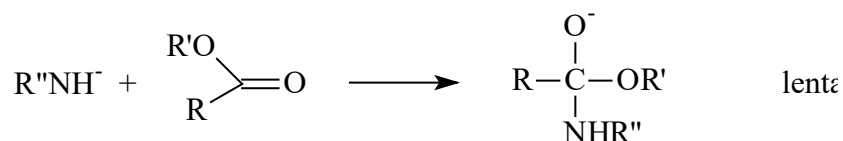
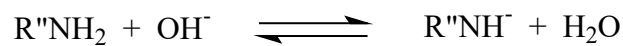


Donde SH = reactivo y B es una base general.

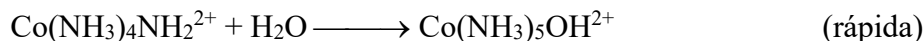
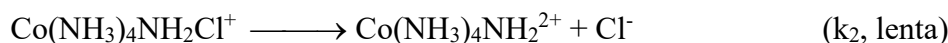
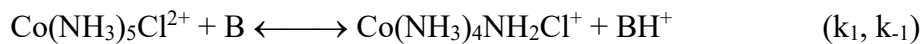
2) La catálisis ácido-base puede usarse como criterio para determinar el mecanismo de reacción. Para la reacción



Se encontró catálisis básica general. El siguiente mecanismo ¿es consistente con el tipo de catálisis encontrada?



3) La hidrólisis básica de haloaminas de Co(III) ocurre por el siguiente mecanismo:



i) Encuentre la ley cinética aplicando estado estacionario.

ii) Teniendo en cuenta que para esta reacción $k_{-1} [\text{BH}^+] \gg k_2$, ¿qué tipo de catálisis básica presenta esta reacción?

4) Los siguientes datos corresponden a la hidrólisis de acetal en buffer fórmico-formiato:

[HCO ₂ H] / M	[HCO ₂ Na] / M	NaCl / M	I	k _{cat} / 10 ⁻³ min ⁻¹
0,0296	0,0100	--	0,011	12,5
0,0592	0,0200	--	0,020	13,4
0,1480	0,0500	--	0,050	15,1
0,2220	0,0750	--	0,075	16,4
0,2960	0,1000	--	0,100	17,8
0,1776	0,0600	0,0400	0,100	17,6
0,0987	0,0333	0,0667	0,100	17,7
0,0222	0,0075	0,0925	0,100	17,8

A partir de los datos tabulados, ¿qué tipo de catálisis ácido-base se observa para esta reacción?

5) La mutarrotación de la glucosa está catalizada tanto por ácidos como por bases. A partir de los datos siguientes:

[Cat] / M	k _{exp} / 10 ⁻⁴ s ⁻¹
HCl 10 ⁻⁴	0,88
HCl 10 ⁻⁵	0,87
HClO ₄ 10 ⁻⁴ + KNO ₃ 0,1N	0,90
HClO ₄ 0,0048	1,00
HClO ₄ 0,0247	1,49
HClO ₄ 0,0325 + KNO ₃ 0,2N	1,67

[mandelato de sodio]/M	[ácido mandélico]/M	k _{exp} / 10 ⁻⁴ s ⁻¹
0,050	0,001	0,97
0,100	0,001	1,06
0,125	0,001	1,10
0,100	0,050	1,11
0,100	0,100	1,17

$$K_a \text{ mandélico} = 4,3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Encuentre los valores de las constantes catalíticas k₀, k_H y k_{AH}.

Rta:

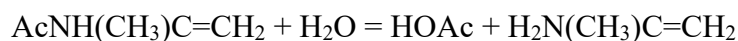
$$k_0 = 8,77 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k_H = 2,46 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_A = 1,80 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{HA} = 1,01 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

6) Formular la ley de velocidad para la siguiente reacción de hidrólisis catalizada por ácido:



y evaluar la/s constante/s de velocidad a partir de los siguientes datos cinéticos obtenidos en buffer AcOH/AcONa

pH	10^{-2} [AcOH] (M)	10^{-2} [AcONa] (M)	10^{-3} k_{obs} (s^{-1})
3,93	5,00	1,00	1,86
4,04	4,00	1,00	1,53
4,20	3,00	1,00	1,17
4,65	0,25	0,25	0,273
4,65	0,50	0,50	0,313
4,65	1,00	1,00	0,390
4,65	2,00	2,00	0,530
4,65	3,00	3,00	0,670
4,95	0,50	1,00	0,194

Rta.

$$k_0 = 3,62 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k_H = 9,91 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{HA} = 0,0143 \text{ s}^{-1}$$

$$v = (3,62 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} + 9,91 \text{ s}^{-1} [\text{H}^+] + 0,0143 \text{ s}^{-1} [\text{HA}]) [\text{A}]$$