



7154. Cinética de reacciones en disolución. Curso 05-06

Cuestiones y Ejercicios numéricos.3

1. A continuación se da el valor de las constantes observadas de hidrólisis del anhídrido cinámico en tampón carbonato/bicarbonato. El pK del bicarbonato es 10,22. Determina el valor de la constante de hidrólisis a concentración cero de tampón a cada uno de los pHs. Analiza los datos, determina si el tampón es la forma ácida o básica (o ambas) del tampón y calcula las constantes de velocidad catalíticas específicas.

pH	Concentración total de tampón. M	$k_{\text{obs}} \cdot 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
10,06	0,00250	22,6
	0,0350	24,4
	0,0500	26,5
9,76	0,0170	10,5
	0,0204	11,0
	0,0272	11,8
	0,340	12,2
9,14	0,132	2,53
	0,0220	2,73
	0,0308	3,10
	0,0440	3,40

2. A continuación se da el valor de las constantes observadas de hidrólisis del anhídrido cinámico en tampón 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol. Extrapola los valores a concentración nula de tampón y junto a los datos del problema anterior, representa el perfil pH-log k. Determina el orden de reacción con respecto al ión hidróxido y calcula la constante específica de catálisis.

pH	Concentración total de tampón. M	$k_{\text{obs}} \cdot 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
8,80	0,0105	3,95
	0,0126	4,49
	0,0168	5,77
	0,0210	6,72
8,48	0,0120	3,15
	0,0144	3,68
	0,0192	4,64
	0,024	5,74
8,17	0,0090	1,86
	0,0118	2,10
	0,0196	3,49

3. Las constantes de velocidad que se dan a continuación son las de hidrólisis del anhídrido cinámico en tampón carbonato a pH=8,45, con una concentración total de tampón de 0,024 M y en presencia de diversos catalizadores; piridina, N-metilimidazol (NMIM) y 4-dimetilaminopiridina (DMAP). En ausencia de catalizador, la constante de velocidad de la reacción tamponada es $5,24 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Asuma que solo la base conjugada de cada catalizador es la forma catalíticamente activa. Compare la efectividad catalítica de cada uno de los catalizadores empleados.

Catalizador	Concentración total del catalizador. M	$k_{\text{obs}} \cdot 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
Piridina (pK=5,29)	$1,21 \cdot 10^{-3}$	8.60
	$1,94 \cdot 10^{-3}$	10.28
	$2,00 \cdot 10^{-3}$	11.85
NMIM (pK=7,19)	$2,94 \cdot 10^{-4}$	9.06
	$4,90 \cdot 10^{-4}$	11.60
	$6,86 \cdot 10^{-4}$	14.09
DMAP (pK=9,68)	$1,17 \cdot 10^{-5}$	6.48
	$1,95 \cdot 10^{-5}$	7.42
	$2,74 \cdot 10^{-5}$	8.27