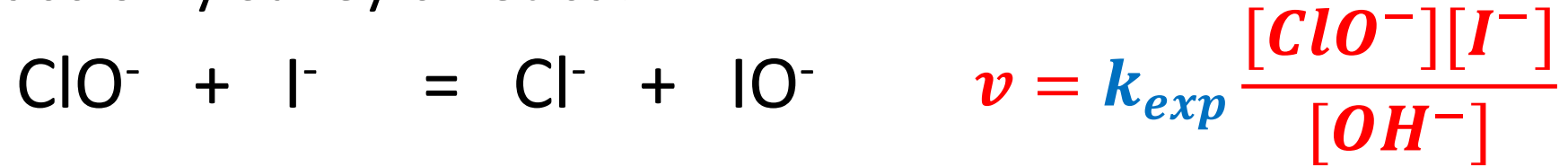


Información Mecanística a partir de la Ley cinética

- 1- Composición y carga del estado de transición que conduce a los productos en la etapa lenta
- 2- La sumatoria de las etapas de un mecanismo debe ser igual a la reacción química neta
- 3- Nro de términos \Rightarrow Nro de etapas lentas en paralelo
- 4- Nro de términos en el denominador \Rightarrow Nro de etapas en serie
- 5- a) Aumento del orden con la concentración de una especie \Rightarrow participa en etapas en paralelo
b) Disminución del orden con el aumento de la concentración de una especie \Rightarrow reacción en serie
- 6- La especie cuya concentración aparece sólo en el denominador, se forma como producto en etapas previas a la lenta
- 7- La ley cinética no permite distinguir entre mecanismos análogos (equivalentes)

1- Composición y carga del estado de transición que conduce a los productos en la etapa lenta

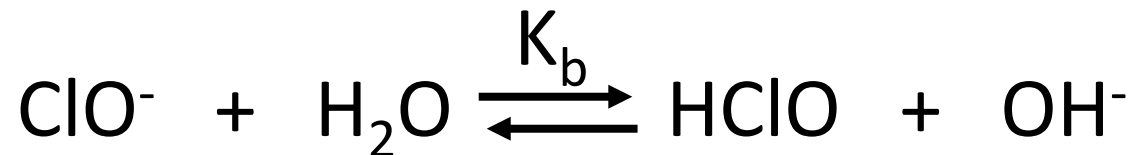
Dada la reacción y su ley cinética:



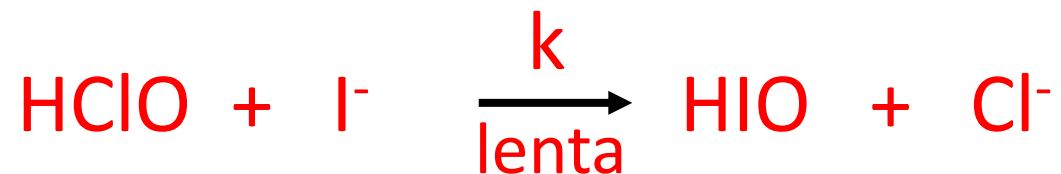
Estado de Transición $\Rightarrow [\text{ClO}^- + \text{I}^- - \text{OH}^-]^\# = [\text{ClO}^- + \text{I}^- + \text{H}^+]^\# = [\text{IClOH}]^\#$

Se suman átomos y cargas en el numerador y se le restan los del denominador

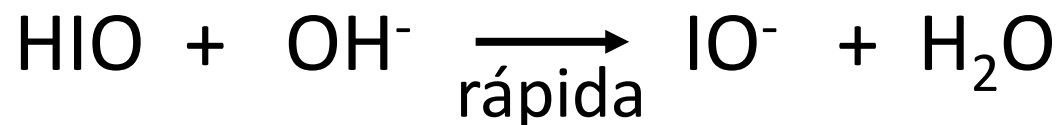
Mecanismo propuesto:



$$v = k[\text{I}^-][\text{HOCl}]$$

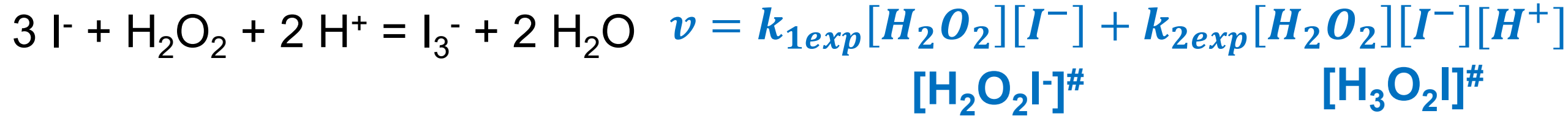


$$v = kK_b \frac{[\text{I}^-][\text{ClO}^-]}{[\text{OH}^-]}$$

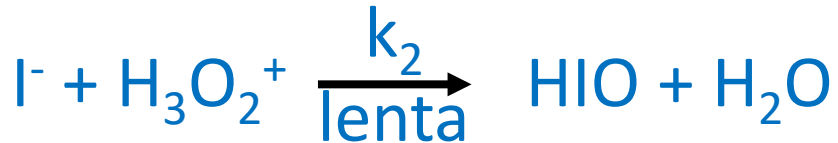
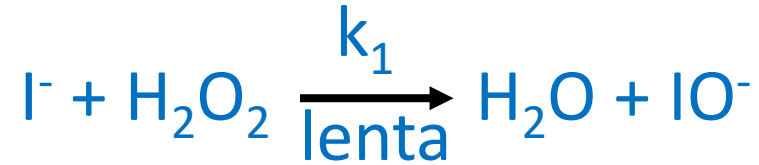
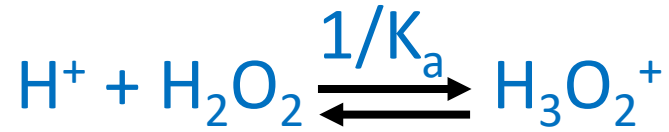


3- Nro de términos => Nro de etapas lentas en paralelo

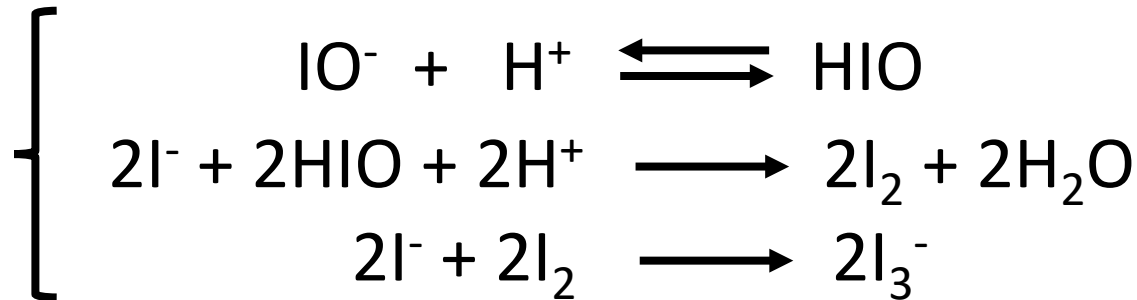
Dada la reacción y su ley cinética:



Mecanismo propuesto:



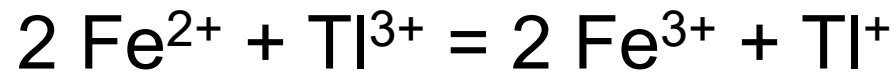
rápidas



2- La sumatoria de las etapas de un mecanismo debe ser igual a la reacción química neta

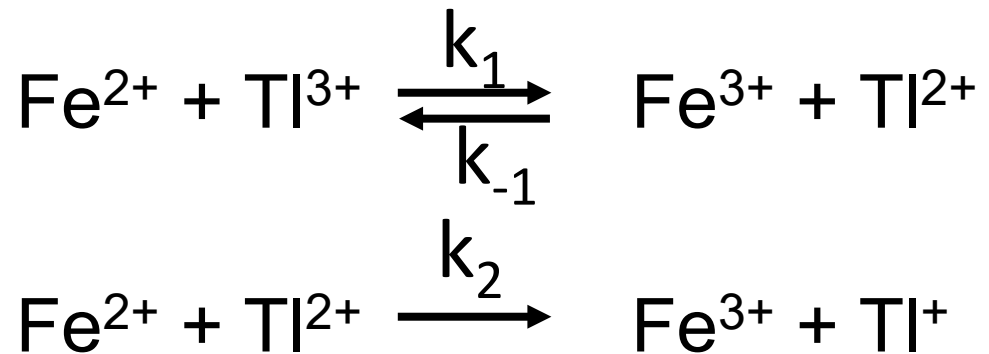
4- Nro de términos en el denominador => Nro de etapas en serie

Dada la reacción y su ley cinética:



$$v = \frac{k_{\text{exp}} [\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Tl}^{3+}]}{k'_{\text{exp}} [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}]}$$

Mecanismo propuesto:



Regla 1: dos estados de transición:

- a) $[2\text{Fe}^{2+} + \text{Tl}^{3+} - \text{Fe}^{3+}]^{\#} = [\text{FeTl}^{4+}]^{\#}$
- b) $[2\text{Fe}^{2+} + \text{Tl}^{3+} - \text{Fe}^{2+}]^{\#} = [\text{FeTl}^{5+}]^{\#}$

Aplicando EE:

$$[\text{Tl}^{2+}] = \frac{k_1 [\text{Fe}^{2+}] [\text{Tl}^{3+}]}{k_{-1} [\text{Fe}^{3+}] + k_2 [\text{Fe}^{2+}]}$$

$$v = \frac{\cancel{k_2} k_1 [\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Tl}^{3+}]}{\frac{k_{-1} [\text{Fe}^{3+}]}{\cancel{k_2}} + [\text{Fe}^{2+}]}$$

$$v = k_2 [\text{Tl}^{2+}] [\text{Fe}^{2+}] = \frac{k_2 k_1 [\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Tl}^{3+}]}{k_{-1} [\text{Fe}^{3+}] + k_2 [\text{Fe}^{2+}]}$$

5- a) Aumento del orden con la concentración de una especie => participa en etapas en paralelo

$$v = k_{1exp}[H_2O_2][I^-] + k_{2exp}[H_2O_2][I^-][H^+]$$

Baja $[H^+]$ => orden cero; Alta $[H^+]$ => orden uno

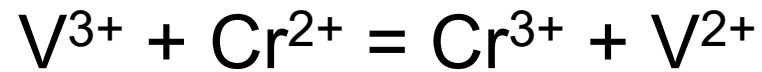
5- b) Disminución del orden con el aumento de la concentración de una especie => reacción en serie

$$v = \frac{k_{exp}[Fe^{2+}]^2[Tl^{3+}]}{k'_{exp}[Fe^{3+}] + [Fe^{2+}]}$$

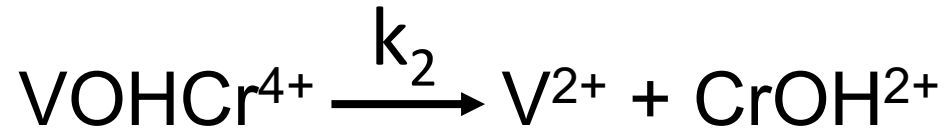
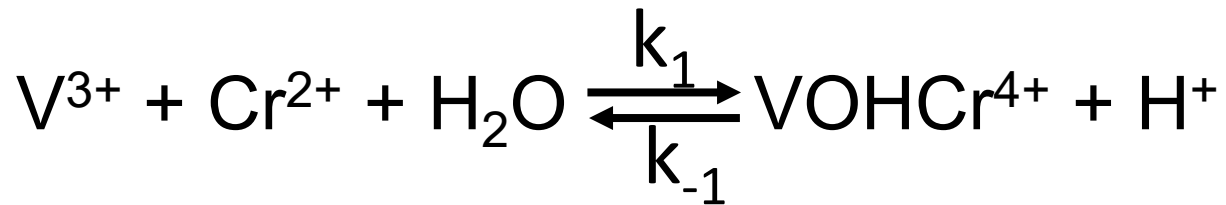
Baja $[Fe^{2+}]$ => orden dos; Alta $[Fe^{2+}]$ => orden uno

6- La especie cuya concentración aparece sólo en el denominador, se forma como producto en etapas previas a la lenta

Dada la reacción y su ley cinética:

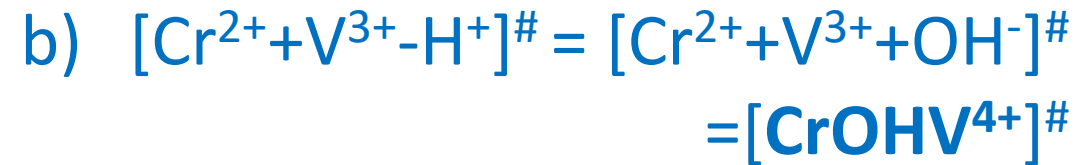
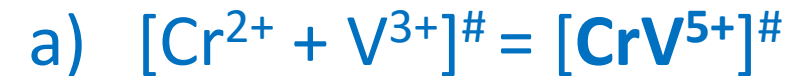


Mecanismo propuesto:



$$v = \frac{k_{exp} [V^{3+}] [Cr^{2+}]}{k'_{exp} + [H^+]}$$

Regla 1: dos estados de transición:



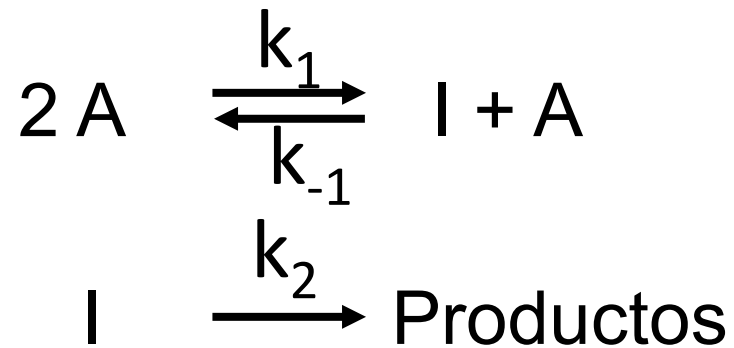
$$v = \frac{\frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [V^{3+}] [Cr^{2+}]}{\frac{k_2}{k_{-1}} + [H^+]}$$

7- La ley cinética sola no permite distinguir entre mecanismos análogos (equivalentes)

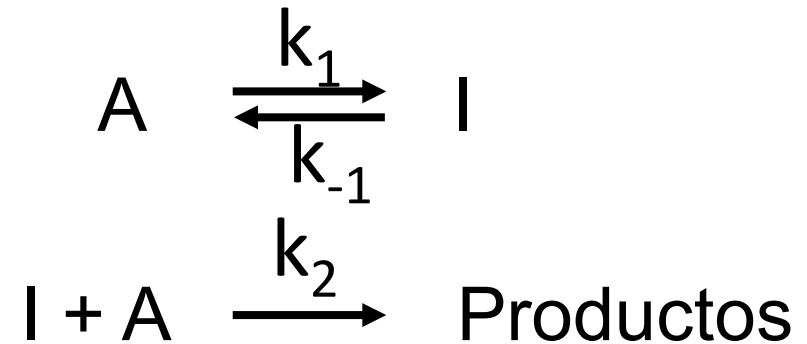
Dada la ley cinética:

$$v = \frac{k_{exp}[A]^2}{k'_{exp} + k''_{exp}[A]}$$

Estos dos mecanismos son posibles:



$$v = \frac{k_2 k_1 [A]^2}{k_2 + k_{-1} [A]}$$



$$v = \frac{k_2 k_1 [A]^2}{k_{-1} + k_2 [A]}$$