13.6

a) $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(g)}$

$$V = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$$

b) $4NH_{3(g)} + 5O_{2(g)} \rightarrow 4NO_{(g)} + 6H_2O_{(g)}$

$$V = -\frac{1}{4}\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{5}\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

$$V = \frac{1}{4}\frac{\Delta[NO]}{\Delta t} = \frac{1}{6}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$$

13.8

$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightarrow 2NH_{3(g)}$

$V = 0,074\ M/s$

rapidez de formación NH_3

$$r_i = \frac{V_i}{V_d}$$

$$(NH_3) = \frac{2}{-3}(-0,074) = 0,044\ M/s$$

$$\bar{r}(N_2) = \frac{-1}{-3}(-0,074) = -0,025\ M/s$$

13.13

$NH_4^+{}_{(ac)} + NO_2^-{}_{(ac)} \rightarrow N_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$

$k = 3 \times 10^{-4}\ /M.s$

$[NH_4^+] = 0,26\ M$ $\quad V = k[NH_4^+][NO_2^-]$

$[NO_2^-] = 0,080\ M$

$V = (3 \times 10^{-4})(0,26)(0,080)$

$V = 6,24 \times 10^{-6}\ M/s$

13.14

TABLA

$[F_2]$ (M)	$[ClO_2]$ (M)	Rapidez inicial (M/s)
0.10	0.010	1.2×10^{-3}
0.10	0.040	4.8×10^{-3}
0.20	0.010	2.4×10^{-3}

Rapidez de la reacción?

$[Fe] = 0,010\ M$

$[ClO_2] = 0,020\ M$

Entonces:

$V_{Rx} = (1,2)[F_2][ClO_2]$

$= (1,2)(0,01)(0,020)$

$= 2,4 \times 10^{-4}\ M/s$

De los datos de la tabla, escogemos uno de los casos

$V = k[Fe][ClO_2]$

$1,2 \times 10^{-3} = k(0,10)(0,01)$

$k = \frac{1,2 \times 10^{-3}}{(0,1)(0,04)} = 1,2$

13.15

	[A] M	[B] M	rapidez (M/s)
k(1)	1.50	1.50	$3,20 \times 10^{-1}$
k(2)	1.50	2.50	$3,20 \times 10^{-1}$
k(3)	3.00	1.50	$6,40 \times 10^{-1}$

$A + B \rightarrow$ reacción

$$k_1 = \frac{(3,20) \times 10^{-1}}{(1,50)^1(1,50)^1} = 1,42 \times 10^{-2}\ /Ms$$

$$k_2 = \frac{3,20 \times 10^{-1}}{(1,50)^1(2,50)^1} = 0,85 \times 10^{-1}\ /Ms$$

$$k_3 = \frac{6,40 \times 10^{-1}}{(3,00)(1,50)} = 1,42 \times 10^{-1}\ /Ms$$

$k_3 < k_2 < k_1$

13.16

a) $\frac{rate_1}{rate_2} = \frac{0,509\ M/s}{0,127\ M/s} = 4 = \frac{k(0,40)^x(0,30)^y}{k(0,20)^x(0,30)^y}$

$\rightarrow \frac{(0,40)^x}{(0,20)^x} = 2^x = 4 \quad (x = 2)$

$\frac{rate_1}{rate_2} = \frac{0,254}{0,127} = 2 = \frac{k(0,2)^x(0,60)^y}{k(0,20)^x(0,30)^y}$

$\rightarrow \frac{(0,60)^y}{(0,30)^y} = 2^y = 2 \quad (y = 1)$

$rate = k[X]^2[Y]^1$

orden de la Rx $= 2+1 = 3$

b) $k = \frac{(rate)}{[X^2][Y]} = \frac{0,053}{(0,1)(0,5)} = 10,6$

$V = (10,6)(0,30)^2(0,40) = 0,38\ M/s$

13.17

Determinar el orden global

a) $V = K[NO_2]^2$

orden "2"

b) $V = K$ → orden "0"

c) $V = K[H_2][Br_2]^{1/2}$ → orden $1 + \frac{1}{2} = 1,5$

d) $V = K[NO]^2[O_2]$ → orden $2 + 1 = 3$

13.18

$A \rightarrow B$

- rapidez de Rx = $1,6 \times 10^{-2}$ M/s
- concentración de A = 0,35 M

a) K, cuando Rx es de 1° orden respecto a A

$1,6 \times 10^{-2} = K[A]^1$

$1,6 \times 10^{-2} = K(0,35)$

$0,046 = K$

b) K, cuando Rx es de 2° orden respecto a A

$1,6 \times 10^{-2} = K[A]^2$

$1,6 \times 10^{-2} = K(0,35)^2$

$0,13 = K$

13.19

$C_4H_{8(g)} \rightarrow 2\,C_2H_{4(g)}$

K ?, orden de reacción ?

$\ln(P_{C_4H_8,0} / P_{C_4H_8,t}) = Kt$

$K = \dfrac{\ln(P_{C_4H_8,0} / P_{C_4H_8,t})}{t}$

$K = \dfrac{\ln(400/422)}{10000}$

$K = 0,00001\ s^{-1}$

El orden de la Rx es 1

13.20

$\Delta P = 15,76 - 15,76 = 0$

$\Delta P = 18,88 - 15,76 = 3,12$

$\Delta P = 22,79 - 15,76 = 7,03$

$\Delta P = 27,08 - 15,76 = 11,32$

$P_A = 15,76 - 0 = 15,76$

$P_A = 15,76 - 3,12 = 12,64$

$P_A = 15,76 - 7,03 = 8,73$

$P_A = 15,76 - 11,32 = 4,44$

13.27

$2\,NOBr_{(g)} \rightarrow 2\,NO_{(g)} + Br_{2(g)}$

$K = 0,8/Ms$, 10 °C

a) inicial [ ] de 0,086 M, hallar [ ] luego de 22 s.

$\dfrac{1}{[A]_t} = kt + \dfrac{1}{[A]_0}$

$\dfrac{1}{[A]_t} = (0,8)(22) + \dfrac{1}{(0,086)}$

$0,034\ M = [A]_t$

b) vida media ? , $t_{\frac{1}{2}} = \dfrac{1}{k[A]_0}$

→ $[NOBr]_t = 0,072$ M

$t_{\frac{1}{2}} = \dfrac{1}{(0,8)(0,072)} = 17,36$ s

→ $[NOBr]_0 = 0,054$ M

$t_{\frac{1}{2}} = \dfrac{1}{(0,8)(0,054)} = 23,15$ s

13.28

$2NO_{2(g)} \rightarrow 2NO_{(g)} + O_{2(g)}$

$k = 0,54 \qquad T = 300°C$

$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \qquad [A]_0 = 0,62\ M \qquad [A]_t = 0,20\ M$

$\ln \frac{0,28}{0,62} = -0,54t$

$\ln 0,45 = -0,54t$

$1,46_s = t$

13.37

1) La gráfica de color 'verde' tiene mayor Ea, esto por el valor de la pendiente.

2) La gráfica de color 'Azul' tiene la temperatura más elevada, esto porque la constante (K) varía en proporción con la temperatura, además 'K' guarda relación con el tiempo; entonces a mayor temperatura, mayor es el tiempo.

13.38

$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right)$

$\ln (450 \times 10^{-3}) = \frac{E_a}{8,314}\left(\frac{523 - 423}{(523)(423)}\right)$

$-7,51 = \frac{E_a}{8,314}(4,52 \times 10^{-4})$

$E_a = 135\ kJ/mol$

13.39

$k = Ae^{-Ea/RT}$

$= (8,7 \times 10^{12})\, e^{-\left[\frac{63000}{8,314\,(348)}\right]}$

$k = (8,7 \times 10^{12})(3,5 \times 10^{-10})$

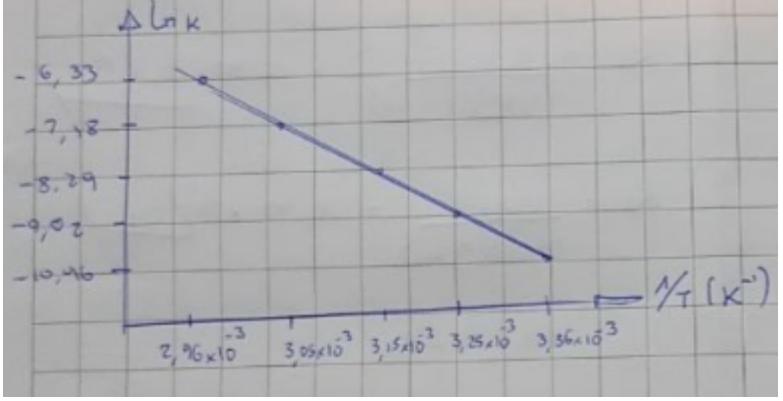
$k = 3 \times 10^{3}\ s^{-1}$

13.40

$2N_2O_{5(g)} \rightarrow 2N_2O_{4(g)} + O_{2(g)}$

T(K)	K(s^{-1})
298	$1,74 \times 10^{-5}$
308	$6,61 \times 10^{-5}$
318	$2,51 \times 10^{-4}$
328	$7,59 \times 10^{-4}$
338	$2,40 \times 10^{-3}$

Ln K	1/T (K^{-1})
-10,96	$3,36 \times 10^{-3}$
-9,62	$3,25 \times 10^{-3}$
-8,29	$3,15 \times 10^{-3}$
-7,18	$3,05 \times 10^{-3}$
-6,03	$2,96 \times 10^{-3}$



13.41

$NO_{(g)} + O_{3(g)} \rightarrow NO_{2(g)} + O_{2(g)}$

- Factor de frecuencia $A = 8,7 \times 10^{12}\ s^{-1}$
- energía de activación es 63 KJ/mol
- K ?, para reacción a 75°C → 348K

$k = A e^{-\frac{Ea}{RT}}, \qquad R = 8,31\ J/mol$

$k = 8,7 \times 10^{12}\, e^{-\frac{63}{(8,31 \times 10^{-3})(348)}}$

$k = 8,7 \times 10^{12}\, e^{-21,7}$

$k = 3275,89$

13.55

$2NO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2NOCl_{(g)}$

$v = k[NO][Cl_2]$

a) orden de Rx ?

$k[NO]^1[Cl_2]^1 \rightarrow 1+1 = 2$

b) $NO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow NOCl_{2(g)}$ (lenta) Etapa 1

$NOCl_2 + NO_{(g)} \rightarrow 2NOCl_{(g)}$ (rápido) Etapa 2

¿Q' se concluye respecto a las rapideces relativas de las 2 etapas?

$2NO_{(g)} + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$

/ La ley de velocidad la determina la etapa 1

/ El intermediario es el $NOCl_{2(g)}$

13.57

$$v = 2k_2[O][O_3]$$

$$1 = \frac{k[O_3]^2}{[O_2]}$$

$$[O] = \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2]}$$

Velocidad de formación $= \frac{2k_2k_1[O_3]^3}{k_{-1}[O_2]}$

Finalmente

$$v = \frac{k[O_3]^2}{[O_2]} \qquad k = \frac{2k_2k_1}{k_{-1}}$$

13.58

$2H_{2(g)} + 2NO_{(g)} \rightarrow N_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$

$v = k[H_2][NO]^2$

Mecanismos descartados?

(I) $H_2 + NO \rightarrow H_2O + N$ (lento)

$N + NO \rightarrow N_2 + O$ (rápido)

$O + H_2 \rightarrow H_2O$ (rápido)

(I) $H_2 + 2NO \rightarrow N_2O + H_2O$ (lento)

$N_2O + H_2 \rightarrow N_2 + H_2O$ (rápido)

(II) $2NO \rightleftharpoons N_2O_2$ (rápido)

$N_2O_2 + H_2 \rightarrow N_2O + H_2O$ (lento)

$N_2O + H_2 \rightarrow N_2 + H_2O$ (rápido)

(I) y (II) se descartan porque el paso determinante no tiene como resultado la ley de rapidez de la primera reacción.