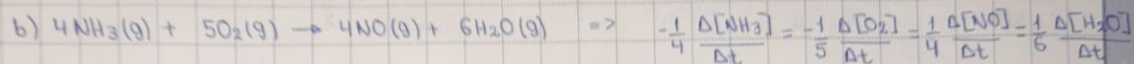
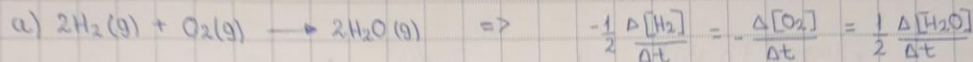
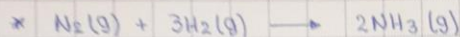


13.6)



13.8)



$v[\text{NH}_3] = 0$

$\Rightarrow -\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} \Rightarrow \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = -\frac{3}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t}$

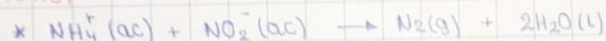
$\Rightarrow \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = -\frac{3}{2} (-0,074 \text{ M/s}) \Rightarrow \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = 0,049 \text{ M/s}$

$v[\text{N}_2] = 0$

$\Rightarrow -\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} \Rightarrow \frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t}$

$\Rightarrow \frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{3} (-0,074 \text{ M/s}) \Rightarrow \frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = -0,025 \text{ M/s}$

13.13)



$\Rightarrow K[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]$

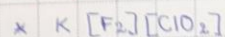
$\Rightarrow 25^\circ\text{C}; K = 3,0 \times 10^{-4} / \text{M}$

$\Rightarrow [\text{NH}_4^+] = 0,26 \text{ M}$

$\Rightarrow [\text{NO}_2^-] = 0,080 \text{ M}$

$\Rightarrow (3,0 \times 10^{-4} / \text{M})(0,26 \text{ M})(0,080 \text{ M}) = 62,4 \times 10^{-7} \text{ M}$

13.14)



$\Rightarrow \text{Para } [\text{F}_2] = 0,10; [\text{ClO}_2] = 0,010; \text{rápidez} = 1,2 \times 10^{-3}$

$\Rightarrow K[0,10][0,010] = 1,2 \times 10^{-3} \Rightarrow K = 1,2 / \text{M/s}$

$\Rightarrow \text{Para } [\text{F}_2] = 0,010; [\text{ClO}_2] = 0,020$

$\Rightarrow (1,2)[0,010][0,020] = 2,4 \times 10^{-4} \text{ M/s}$

13.15)

Por los datos de la tabla, notamos que [B] no afecta en la rapidez de la reacción, pero [A] sí.

$\Rightarrow K[A] = \text{rápidez} \Rightarrow K[1,5] = 3,20 \times 10^{-1} \Rightarrow K = 2,13 \times 10^{-1} / \text{s}$

13.16)

a)

$$\frac{0,509 \text{ M/s}}{0,127 \text{ M/s}} = \frac{k [0,40]^x [0,30]^y}{k [0,20]^x [0,30]^y} = 4 \Rightarrow \frac{[0,40]^x}{[0,20]^x} = 4$$

$$\Rightarrow (2)^x = 4 \Rightarrow x = 2$$

$$\frac{1,020 \text{ M/s}}{0,509 \text{ M/s}} = \frac{k [0,40]^2 [0,60]^y}{k [0,40]^2 [0,30]^y} = 2 \Rightarrow \frac{[0,60]^y}{[0,30]^y} = 2$$

$$\Rightarrow (2)^y = 2 \Rightarrow y = 1$$

$$\text{orden } x+y \Rightarrow 2+1=3 \text{ : 3er orden}$$

b)

$$k [x]^2 [y] = \text{rápidez} \Rightarrow k [0,10]^2 [0,50] = 0,053$$

$$\Rightarrow k = 10,6 \text{ / M}^2\text{s}$$

$$\Rightarrow [x] = 0,30 \text{ M} ; [y] = 0,40 \text{ M}$$

$$\Rightarrow (10,6) [0,30]^2 [0,40] = \text{rápidez} \quad \text{orden } \text{rápidez} = 0,38 \text{ M/s}$$

13.17)

a) $r = k [\text{NO}_2]^2 \Rightarrow$ 2do orden

b) $r = k \Rightarrow$ cero orden

c) $r = k [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2} \Rightarrow$ uno y medio (1,5) orden

d) $r = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] \Rightarrow$ 3er orden.

13.18)



$$r = k [\text{A}] ; r = 1,6 \times 10^{-2} \text{ M/s} ; [\text{A}] = 0,35 \text{ M}$$

a) $k [\text{A}] = r$

$$\Rightarrow k [0,35] = 1,6 \times 10^{-2} \text{ M/s} \Rightarrow k = 0,046 \text{ /s}$$

b) $k [\text{A}]^2 = r$

$$\Rightarrow k [0,35]^2 = 1,6 \times 10^{-2} \text{ M/s} \Rightarrow k = 0,13 \text{ /Ms}$$

13.19)

* La reacción es de 1er orden.

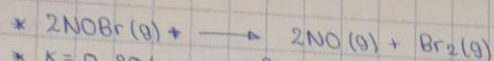
$$* k = 1,19 \times 10^4 \text{ /s}$$

13.20)

* La reacción es de 1er orden.

$$* k = 1,08 \times 10^3 \text{ /s}$$

13.27)



$$* K = 0.80/\text{M} ; 40^\circ\text{C}$$

a)

$$\Rightarrow \frac{1}{[A]_t} = Kt + \frac{1}{[A]_0} \Rightarrow \frac{1}{[\text{NOBr}]} = (0.80)(22) + \frac{1}{[0.086]} \Rightarrow [\text{NOBr}] = 0.034 \text{ M}$$

b)

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{K[A]_0} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{(0.80)[0.042]} \Rightarrow t_{1/2} = 17 \text{ s}$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{K[A]_0} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{(0.80)[0.054]} \Rightarrow t_{1/2} = 23 \text{ s}$$

13.28)



$$* K = 0.54/\text{M} ; 300^\circ\text{C}$$

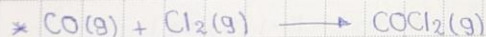
$$\Rightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + Kt \Rightarrow \frac{1}{[0.28]} = \frac{1}{[0.62]} + (0.54)t \Rightarrow t = 3.6 \text{ s}$$

13.37)

a) Por la gráfica y valor de los ejes se puede decir que la gráfica del diagrama a) tiene mayor energía de activación.

b) La gráfica del diagrama b) tiene mayor temperatura.

13.38)



$$\Rightarrow \ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right) \Rightarrow E_a = \frac{\ln(1.5 \times 10^3)(8.314)(523)(423)}{523 + 423}$$

$$\Rightarrow E_a = 13.5 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

13.39)

$$\Rightarrow K_1 = Ae^{-E_{a1}/RT} ; K_2 = Ae^{-E_{a2}/RT} ; K_1 = K_2 = 320 \text{ K}$$

$$\Rightarrow Ae^{-E_{a1}/RT} = Ae^{-E_{a2}/RT} \Rightarrow \frac{E_{a1}}{RT} = \frac{E_{a2}}{RT} \Rightarrow 45.3 \text{ kJ/mol} = 69.8 \text{ kJ/mol}$$

Es absurdo, lo que significa que no son iguales a ninguna temperatura.

13.40)

* Hallando E_a :

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) ; \text{ de la tabla: } k_1 = 1,74 \times 10^{-5} / s; T_1 = 298 K$$

$$k_2 = 6,61 \times 10^{-5} / s; T_2 = 308 K$$

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{1,74 \times 10^{-5}}{6,61 \times 10^{-5}} \right) = \frac{E_a}{8,314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{308} \right) \Rightarrow E_a = 1,03 \times 10^3 \text{ J/mol}$$

* Ecuación para la gráfica de energía de activación:

$$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A$$

$$\Rightarrow \ln k = \left(-\frac{1,03 \times 10^3}{8,314} \right) \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A$$

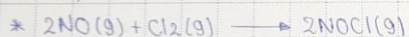
13.41)



$$k = A e^{-E_a/RT}$$

$$\Rightarrow k = (8,7 \times 10^{12}) e^{-[63000/(8,314)(348)]} \Rightarrow k = 3 \times 10^3 / s$$

13.55)



a) 2do orden.

b) Que la primera reacción debe realigar a una velocidad determinada, la cual debe ser mucho más lenta que la segunda.

13.57)

* Velocidad reacción directa = $k_1 [\text{O}_3]$

$$\Rightarrow k_1 [\text{O}_3] = k_{-1} [\text{O}][\text{O}_2]$$

* Velocidad reacción inversa = $k_{-1} [\text{O}][\text{O}_2]$

Despejando $[\text{O}] \Rightarrow [\text{O}] = \frac{k_1 [\text{O}_3]}{k_{-1} [\text{O}_2]} \dots (1)$

* Velocidad en 2da etapa = $k_2 [\text{O}][\text{O}_3] \dots (2)$

Reemplazando... (1) en... (2):

$$\text{velocidad} = \frac{k_2 k_1 [\text{O}_3]^2}{k_{-1} [\text{O}_2]} = k \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}$$

∞ A mayor concentración de O_2 disminuye la velocidad, debido a la reacción inversa de la primera etapa.

13.58)

* Velocidad = $K [H_2][NO]$ (Mecanismo I) - Descartado

* Velocidad = $K [H_2][NO]^2$ (Mecanismo II) - Posibilidad

* Velocidad = $K [NO]^2$ (Mecanismo III) - Posibilidad