13.6)

a) $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$ $\Rightarrow$ $-\frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$

b) $4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$ $\Rightarrow$ $-\frac{1}{4}\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{5}\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4}\frac{\Delta[NO]}{\Delta t} = \frac{1}{6}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$

13.8)

* $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$

v $[NH_3] = ?$

$\Rightarrow$ $-\frac{1}{3}\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$ $\Rightarrow$ $\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} = -\frac{3}{2}\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t}$

$\Rightarrow$ $\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} = -\frac{3}{2}(-0{,}074\ M/s)$ $\Rightarrow$ $\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} = 0{,}049\ M/s$ //

v $[N_2] = ?$

$\Rightarrow$ $-\frac{1}{3}\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t}$ $\Rightarrow$ $\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = \frac{1}{3}\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t}$

$\Rightarrow$ $\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = \frac{1}{3}(-0{,}074\ M/s)$ $\Rightarrow$ $\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = -0{,}025\ M/s$ //

13.13)

* $NH_4^+(ac) + NO_2^-(ac) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(l)$

$\Rightarrow$ $K[NH_4^+][NO_2^-]$

$\Rightarrow$ 25°C ; $K = 3.0 \times 10^{-4}/M$

$\Rightarrow$ $[NH_4^+] = 0{,}26\ M$

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

$\Rightarrow$ $(3.0 \times 10^{-4}/M)(0{,}26\ M)(0{,}080\ M) = 62{,}4 \times 10^{-7}\ M$ //

13.14)

* $K[F_2][ClO_2]$

$\Rightarrow$ Para: $[F_2] = 0{,}10$; $[ClO_2] = 0{,}010$; rápideg $= 1{,}2 \times 10^{-3}$

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

$\Rightarrow$ Para: $[F_2] = 0{,}010$; $[ClO_2] = 0{,}020$

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

13.15)

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

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

13.16)

a)

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

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

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

$\Rightarrow (2)^y = 2 \Rightarrow y = 1$ $\quad\therefore x + y \Rightarrow 2+1 = 3$: 3er orden

b)

$K[x]^2[y]$ = rápide 3 $\Rightarrow K[0,10]^2[0,50] = 0,053$

$\Rightarrow K = 10,6\ /M^2s$

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

$\Rightarrow (10,6)[0,30]^2[0,40]$ = rápide 3 $\quad\therefore$ rápide 3 = 0,38 M/s

13.17)

a) $r = K[NO_2]^2 \Rightarrow$ 2do orden

b) $r = K \Rightarrow$ cero orden

c) $r = K[H_2][Br_2]^{1/2} \Rightarrow$ uno y medio (1,5) orden

d) $r = K[NO]^2[O_2] \Rightarrow$ 3er orden.

13.18)

A $\longrightarrow$ B

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

a) $K[A] = r$

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

b) $K[A]^2 = r$

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

13.19)

* La reacción es de 1er orden.
* $K = 1,19 \times 10^{-4}\ /s$

13.20)

* La reacción es de 1er orden.
* $K = 1.08 \times 10^{-3}\ /s$

13.27)

* $2NOBr(g) \longrightarrow 2NO(g) + Br_2(g)$
* $K = 0.80/M$; 10°C

a)

$$\Rightarrow \frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0} \Rightarrow \frac{1}{[NOBr]} = (0,80)(22) + \frac{1}{[0,086]} \Rightarrow NOBr = 0,034\ M$$

b)

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{K[A]_0} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{(0,80)[0,072]} \Rightarrow t_{1/2} = 17\ s$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{K[A]_0} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{(0,80)[0,054]} \Rightarrow t_{1/2} = 23\ s$$

13.28)

* $2NO_2(g) \longrightarrow 2NO(g) + O_2(g)$
* $K = 0.54/M$; 300°C

$$\Rightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \Rightarrow \frac{1}{[0,28]} = \frac{1}{[0,62]} + (0,54)t \Rightarrow t = 3,6\ s$$

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)

* $CO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow COCl_2(g)$

$$\Rightarrow Ln\frac{K_1}{K_2} = \frac{Ea}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right) \Rightarrow Ea = \frac{Ln(1,5 \times 10^3)(8.314)(523)(423)}{523 + 423}$$

$$\Rightarrow Ea = 13,5 \times 10^4\ J/mol$$

13.39)

$$\Leftrightarrow K_1 = Ae^{-Ea_1/RT} \ ; \ K_2 = Ae^{-Ea_2/RT} \ ; \ K_1 = K_2 = 320K$$

$$\Rightarrow Ae^{-Ea_1/RT} = Ae^{-Ea_2/RT} \Rightarrow \frac{Ea_1}{RT} = \frac{Ea_2}{RT} \Leftrightarrow 45,3\ KJ/mol = 69,8\ KJ/mol$$

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

13.40)

* Hallando Ea:

$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{Ea}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right)$; de la tabla: $K_1 = 1{,}74 \times 10^{-5}\ 1/s$; $T_1 = 298\ K$

$K_2 = 6{,}61 \times 10^{-5}\ 1/s$; $T_2 = 308\ K$

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

* Ecuación para la gráfica de energía de activación:

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

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

13.41)

* $NO(g) + O_3(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g)$

$K = A e^{-Ea/RT}$

$\Rightarrow K = (8{,}7 \times 10^{12})\, e^{-[63000/(8{,}314)(348)]} \Rightarrow K = 3 \times 10^{3}\ 1/s$ //

13.55)

* $2NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2NOCl(g)$

a) 2do orden.

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

13.57)

* Velocidad reacción directa $= K_1[O_3]$ $\Rightarrow$ $K_1[O_3] = K_{-1}[O][O_2]$
* Velocidad reacción inversa $= K_{-1}[O][O_2]$

Despejando $[O] \Rightarrow [O] = \frac{K_1[O_3]}{K_{-1}[O_2]}$ ...(1)

* Velocidad en 2da etapa $= K_2[O][O_3]$ //...(2)

Reemplazando (1) en (2):

$\text{Velocidad} = \frac{K_2 K_1 [O_3]^2}{K_{-1}[O_2]} = \frac{K[O_3]^2}{[O_2]}$ //

°° 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