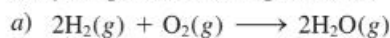


## CINÉTICA QUÍMICA

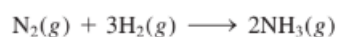
13.6 Escriba las expresiones de rapidez para las siguientes reacciones, en función de la desaparición de los reactivos y la aparición de los productos:



a)  $\text{Velocidad} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta [\text{H}_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta [\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta [\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$

b)  $\text{Velocidad} = -\frac{1}{4} \frac{\Delta [\text{NH}_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{5} \frac{\Delta [\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \frac{\Delta [\text{NO}]}{\Delta t} = \frac{1}{6} \frac{\Delta [\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$

13.8 Considere la reacción



Suponga que, en un momento en particular durante la reacción, el hidrógeno molecular reacciona a una rapidez de  $0.074 \text{ M/s}$ . a) ¿Cuál es la rapidez de formación del amoníaco? b) ¿Cuál es la rapidez con la que reacciona el nitrógeno molecular?

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

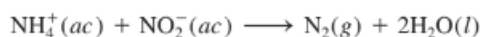
a) Si el Hidrógeno está reaccionando a la velocidad de  $0.074 \text{ M/s}$ , la velocidad con la cual se está formando el amoníaco es:

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

$$\frac{\Delta [\text{NH}_3]}{\Delta t} = -\frac{2}{3} \frac{\Delta [\text{H}_2]}{\Delta t} \Rightarrow \frac{\Delta [\text{NH}_3]}{\Delta t} = -\frac{2}{3} (-0.074 \text{ M/s}) = \underline{0.049 \text{ M/s}}$$

b) La velocidad con la cual el nitrógeno está reaccionando debe ser la velocidad del amoníaco o diferentes concentraciones sería siempre dos veces la velocidad de reacción del nitrógeno, o esto sería verdad solamente en el instante que se describe en este problema?

13.13 La ley de rapidez para la reacción



está dada por rapidez  $= k[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]$ . A  $25^\circ\text{C}$  la constante de rapidez es  $3.0 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}$ . Calcule la rapidez de la reacción a esa temperatura si  $[\text{NH}_4^+] = 0.26 \text{ M}$  y  $[\text{NO}_2^-] = 0.080 \text{ M}$ .

$\text{Velocidad} = k [\text{NH}_4^+] [\text{NO}_2^-] = (3.0 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}) (0.26 \text{ M}) (0.080 \text{ M}) = \underline{6.2 \times 10^{-6} \text{ M/s}}$

- 13.14 Con los datos de la tabla 13.2 calcule la rapidez de la reacción en el momento en que  $[F_2] = 0.010 M$  y  $[ClO_2] = 0.020 M$ .

Asumir que la ley de velocidad tiene la forma:

$$\text{Velocidad} = k[F_2]^x[ClO_2]^y$$

Para determinar el orden de la reacción con respecto al  $F_2$ , en los experimentos mostrados la  $[ClO_2]$  se considera constante. Comparar los datos de los experimentos 1 y 3. Cuando la concentración del  $F_2$  se duplica, la velocidad de reacción se duplica, la velocidad de reacción es de primer orden para el  $F_2$ .

Para determinar el orden con respecto al  $ClO_2$ , comparar los experimentos 1 y 2. Cuando se cuadruplica la concentración del  $ClO_2$ , la velocidad de reacción se cuadruplica. Así, la velocidad de reacción es de primer orden respecto al  $ClO_2$ .

La ley de velocidad de reacción es:

$$\text{Velocidad} = k[F_2][ClO_2]$$

El valor de  $k$  puede ser encontrado usando los datos de cualesquiera de los experimentos. Si tomamos los números del segundo experimento tenemos:

$$k = \frac{\text{Velocidad}}{[F_2][ClO_2]} = \frac{4,8 \times 10^{-3} M/s}{(0,10 M)(0,40 M)} = 1,2 M^{-1}s^{-1}$$

Verificar que el mismo valor de  $k$  puede ser obtenido de los otros grupos de datos. Puesto que conocemos la ley de la velocidad y el valor de la constante de velocidad, podemos calcular la velocidad de reacción de cualquier valor de concentración del reactivo.

$$\begin{aligned} \text{Velocidad} &= k[F_2][ClO_2] = (1,2 M^{-1}s^{-1})(0,010 M)(0,020 M) \\ &= 2,4 \times 10^{-4} M/s \end{aligned}$$

- 13.15 Considere la reacción



A partir de los siguientes datos, obtenidos a cierta temperatura, determine el orden de la reacción y calcule la constante de rapidez:

**Capítulo 13 • Cinética química**

[A] (M)	[B] (M)	Rapidez (M/s)
1.50	1.50	$3.20 \times 10^{-1}$
1.50	2.50	$3.20 \times 10^{-1}$
3.00	1.50	$6.40 \times 10^{-1}$

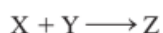
Al comprar el primer y el segundo conjunto de datos, vemos que el cambio de la [B] no afecta la velocidad de reacción. Por lo tanto, el orden de la reacción es de orden cero con respecto a B. Comparando el primer y el tercer conjunto de datos, vemos que al duplicar la [A] se duplica la velocidad de reacción. Esto muestra que la reacción es de primer orden con respecto al compuesto A.

$$\text{Velocidad} = k[A]$$

Del primero conjunto de datos:

$$3,20 \times 10^{-1} \text{ M/s} = k(1,50 \text{ M}) \Rightarrow k = 0,213 \text{ s}^{-1}$$

13.16 Considere la siguiente reacción



A partir de los siguientes datos, obtenidos a 360 K, a) determine el orden de la reacción y b) determine la rapidez inicial de desaparición de X cuando su concentración es 0.30 M y la de Y es 0.40 M.

Rapidez inicial de desaparición de X (M/s)	[X] (M)	[Y] (M)
0.053	0.10	0.50
0.127	0.20	0.30
1.02	0.40	0.60
0.254	0.20	0.60
0.509	0.40	0.30

a) Los experimentos 2 y 5 muestran que cuando nosotros duplicamos la concentración de X con la concentración constante de Y, la velocidad de reacción cuadruplica. Tomar la razón de las velocidades calculadas en estos dos experimentos

$$\frac{\text{Velocidad}_5}{\text{Velocidad}_2} = \frac{0,509 \text{ M/s}}{0,127 \text{ M/s}} \approx 4 = \frac{k(0,40)^x(0,30)^y}{k(0,20)^x(0,30)^y}$$

$$\text{Por lo tanto:} \quad \frac{(0,40)^x}{(0,20)^x} = 2^x = 4$$

O, x=2. Es decir, la reacción es de segundo orden para X. Los experimentos 2 y 4 indican que al duplicar [Y] a un valor constante para [X] se duplica la velocidad. Escribimos la razón como:

$$\frac{\text{Velocidad}_4}{\text{Velocidad}_2} = \frac{0,254 \text{ M/s}}{0,127 \text{ M/s}} = 2 = \frac{k(0,20)^x(0,60)^y}{k(0,20)^x(0,30)^y}$$

$$\text{Por lo tanto:} \quad \frac{(0,60)^y}{(0,30)^y} = 2^y = 2$$

O, Y=1. Es decir, la reacción es de primer orden para Y. Por lo tanto, la ley de la velocidad de reacción es:

$$\text{velocidad} = k[X]^2[Y]$$

El orden de la reacción es  $(2+1) = 3$ . La reacción es de 3° orden.

b) La constante de la reacción k puede ser calculado usando los datos de cualquiera de los experimentos. Reordenando la ley y usando la velocidad del primer conjunto de datos, encontramos:

$$k = \frac{\text{velocidad}}{[X]^2[Y]} = \frac{0,053 \text{ M/s}}{(0,10 \text{ M})^2(0,50 \text{ M})} = 10,6 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$$

Después, usando la constante de la velocidad conocida y sustituyendo las concentraciones de X e Y en la ley de la velocidad, podemos calcular la velocidad de reacción inicial de desaparición del compuesto X:

$$\text{Velocidad} = (10,6 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}) (0,20 \text{ M})^2 (0,40 \text{ M}) = 0,38 \text{ M/s}$$

13.17 Determine el orden global de las reacciones a las que se aplican las siguientes leyes de rapidez: a) rapidez =  $k[\text{NO}_2]^2$ , b) rapidez = k, c) rapidez =  $k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}$ , d) rapidez =  $k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$ .

a) segundo orden

b) orden cero

c) orden 1.5

d) Tercer orden

13.18 Considere la reacción



La rapidez de la reacción es  $1.6 \times 10^{-2} \text{ M/s}$  cuando la concentración de A es de  $0.35 \text{ M}$ . Calcule la constante de rapidez si la reacción es: a) de primer orden respecto de A y b) de segundo orden respecto de A.

<p>a) Primer Orden</p> $\text{Velocidad} = k[A]$ $1,6 \times 10^{-2} \text{ M/s} = k(0,35 \text{ M})$	<p>b) Segundo Orden</p> $\text{Velocidad} = k[A]^2$ $1,6 \times 10^{-2} \text{ M/s} = k(0,35 \text{ M})^2$ $k = 0,13/\text{M}\cdot\text{s}$
---	---



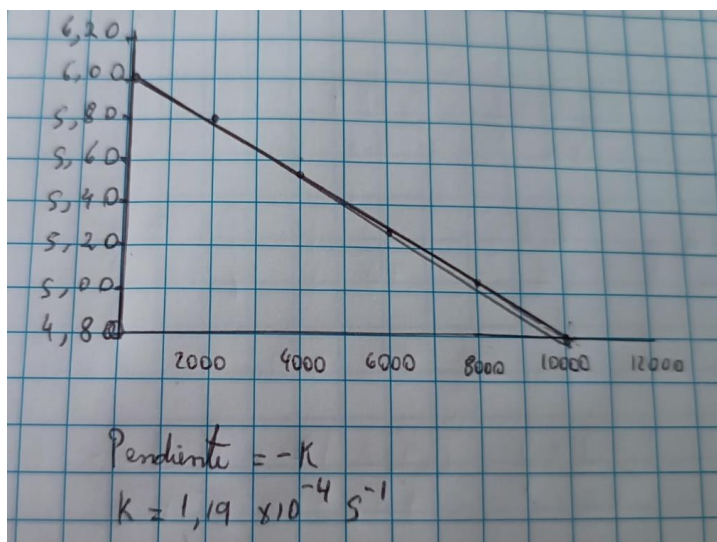
- 13.19 El ciclobutano se descompone en etileno, de acuerdo con la ecuación



Determine el orden de reacción y la constante de rapidez con base en las siguientes presiones, que se midieron cuando la reacción se llevó a cabo a 430°C en un recipiente a volumen constante.

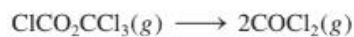
Tiempo (s)	$P_{\text{C}_4\text{H}_8}$ (mmHg)
0	400
2000	316
4000	248
6000	196
8000	155
10000	122

Realizando una gráfica de  $\ln P$  vs tiempo.



Puesto que el diagrama es lineal, la reacción es de 1° orden.

- 13.20 Se estudió la siguiente reacción en fase gaseosa a 290°C observando el cambio de la presión en función del tiempo, en un recipiente a volumen constante:



Determine el orden de la reacción y la constante de rapidez, con base en los siguientes datos:

Tiempo (s)	$P$ (mmHg)
0	15.76
181	18.88
513	22.79
1164	27.08

donde  $P$  es la presión total.

Dado que  $P_0$  es la presión de  $\text{ClCO}_2\text{CCl}_3$  a  $t=0$ , y dado que  $x$  es la disminución de la presión después del tiempo  $t$ . Observar en los coeficientes en la ecuación equilibrada la pérdida de 1 atmósfera de  $\text{ClCO}_2\text{CCl}_3$  resulta en la formación de dos atmósferas de  $\text{COCl}_2$ . Escribimos:

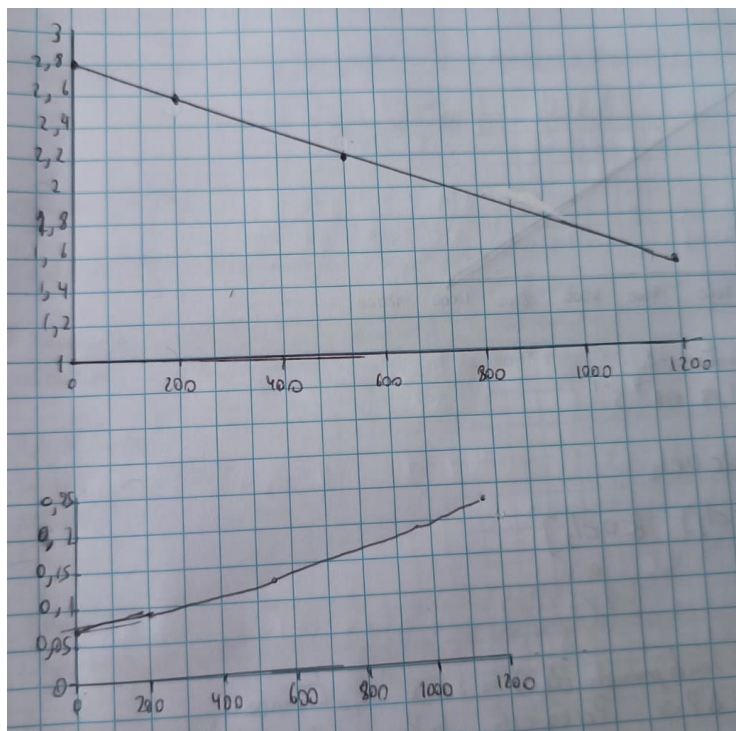
$\text{ClCO}_2\text{CCl}_3 \rightarrow 2\text{COCl}_2$

tiempo	$[\text{ClCO}_2\text{CCl}_3]$	$[\text{COCl}_2]$
$t=0$	$P_0$	0
$t=t$	$P_0 - x$	$2x$

A la disminución (aumento) en la presión ( $\Delta P$ ) o  $2x - x = x$ , tenemos

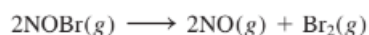
$t(\text{s})$	$P(\text{mm Hg})$	$\Delta P = x$	$P_{\text{ClCO}_2\text{CCl}_3}$	$\ln P_{\text{ClCO}_2\text{CCl}_3}$	$\frac{1}{P_{\text{ClCO}_2\text{CCl}_3}}$
0	15,76	0,00	15,76	2,757	0,0635
181	18,88	3,12	12,64	2,537	0,0791
513	22,79	7,03	8,73	2,167	0,115
1164	27,08	11,32	4,44	1,491	0,225

Si la reacción es de primer orden, entonces al diagrama  $\ln P_{\text{ClCO}_2\text{CCl}_3}$  vs  $t$  resulta ser lineal. Si la reacción es de segundo orden, un diagrama de  $1/P_{\text{ClCO}_2\text{CCl}_3}$  vs  $t$  será lineal.



De los gráficos vemos que la reacción debe ser de primer orden. Para una reacción de primer orden, la pendiente es igual a  $-k$ . La ecuación de la línea se da en el gráfico. La constante de velocidad es:  $k = 1.08 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$

- 13.27 La constante de rapidez para la reacción de segundo orden



es de  $0.80/M \cdot s$  a  $10^\circ\text{C}$ . a) Comenzando con una concentración de  $0.086 M$ , calcule la concentración de NOBr después de 22 s. b) Calcule la vida media cuando  $[\text{NOBr}]_0 = 0.072 M$  y cuando  $[\text{NOBr}]_0 = 0.054 M$ .

a) El problema provee de la constante de velocidad de reacción y la concentración inicial (tiempo = 0) del NOBr. La concentración después de 22s se puede encontrar fácilmente.

$$\frac{1}{[\text{NOBr}]_t} = kt + \frac{1}{[\text{NOBr}]_0}$$

$$\frac{1}{[\text{NOBr}]_t} = (0.80/M \cdot s)(22s) + \frac{1}{0.086M}$$

$$\frac{1}{[\text{NOBr}]_t} = 29 M^{-1} \Rightarrow [\text{NOBr}]_t = 0.034 M$$

Si la reacción fuera de primer orden con igual  $k$  y concentración inicial, ¿podría usted calcular la concentración después de 22s? Si la reacción fuera de primer orden y le dieran  $t_{1/2}$ , ¿Podría calcular la concentración después de 22s? El período de vida media para una reacción de segundo orden es dependiente de la vida de concentración inicial.

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{(0.80/M \cdot s)(0.072 M)}$$

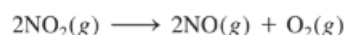
$$t_{1/2} = 17.5$$

Para una concentración inicial de  $0.054 M$ , debe encontrar

$$t_{1/2} = 23 s$$

Observamos que el período de vida media de una reacción de segundo orden es inversamente proporcional a la concentración inicial del reactivo

- 13.28 La constante de rapidez para la reacción de segundo orden

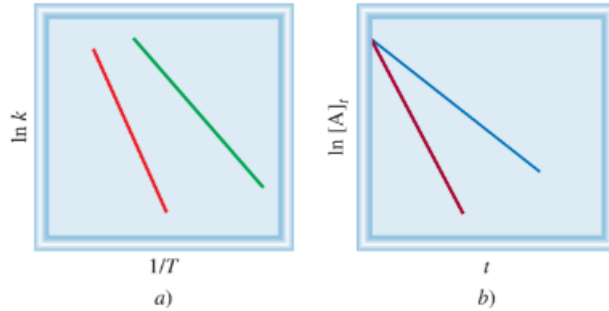


es de  $0.54/M \cdot s$  a  $300^\circ\text{C}$ . ¿Cuánto tiempo tomará (en segundos) para que la concentración de  $\text{NO}_2$  disminuya desde  $0.62 M$  hasta  $0.28 M$ ?

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \Rightarrow \frac{1}{0.28} = \frac{1}{0.62} + 0.54t$$

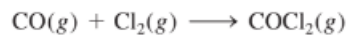
$$t = 3.6 s$$

- 13.37 1) El diagrama en a) muestra las gráficas de  $\ln k$  contra  $1/T$  para dos reacciones de primer orden, donde  $k$  es la constante de rapidez y  $T$  es la temperatura absoluta. ¿Cuál reacción tiene una mayor energía de activación?
- 2) El diagrama en b) muestra las gráficas para una reacción de primer orden a dos diferentes temperaturas. ¿Cuál gráfica corresponde a una temperatura más alta?



- a) Según la grafica se puede concluir que tiene mayor energía de activación
- b) Según la grafica tiene mayor temperatura

- 13.38 Dadas las mismas concentraciones de reactivos, la reacción



a  $250^\circ\text{C}$  es  $1.50 \times 10^3$  veces más rápida que la misma reacción a  $150^\circ\text{C}$ . Calcule la energía de activación para esta reacción. Suponga que el factor de frecuencia es constante.

Datos:

$$T_1 = 250^\circ\text{C} = 523\text{ K}$$

$$T_2 = 150^\circ\text{C} = 423\text{ K}$$

$$K_1/K_2 = 1.50 \times 10^3$$

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

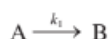
$$\ln (1.50 \times 10^3) = \frac{E_a}{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}} \left( \frac{523\text{ K} - 423\text{ K}}{(523\text{ K})(423\text{ K})} \right)$$

$$7.31 = \frac{E_a}{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}} \left( 4.52 \times 10^{-4} \frac{1}{\text{K}} \right)$$

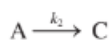
$$E_a = 1.38 \times 10^5 \text{ J/mol} = 135 \text{ kJ/mol}$$



- 13.39 Algunas reacciones se describen como paralelas en el sentido de que el reactivo forma simultáneamente diferentes productos con distintas constantes de rapidez. Un ejemplo es



y

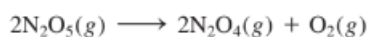


Las energías de activación son 45.3 kJ/mol para  $k_1$  y 69.8 kJ/mol para  $k_2$ . Si las constantes de rapidez son iguales a 320 K, ¿a qué temperatura será  $k_1/k_2 = 2.00$ ?

$\Rightarrow k_1 = A e^{-E_{a1}/RT}$      $k_2 = A e^{-E_{a2}/RT}$  ;     $k_1 = k_2 = 320 \text{ K}$   
 $\Rightarrow A e^{-E_{a1}/RT} = A e^{-E_{a2}/RT} \Rightarrow \frac{E_{a1}}{RT} = \frac{E_{a2}}{RT} \Rightarrow 45.3 \text{ kJ/mol} = 69.8 \text{ kJ/mol}$

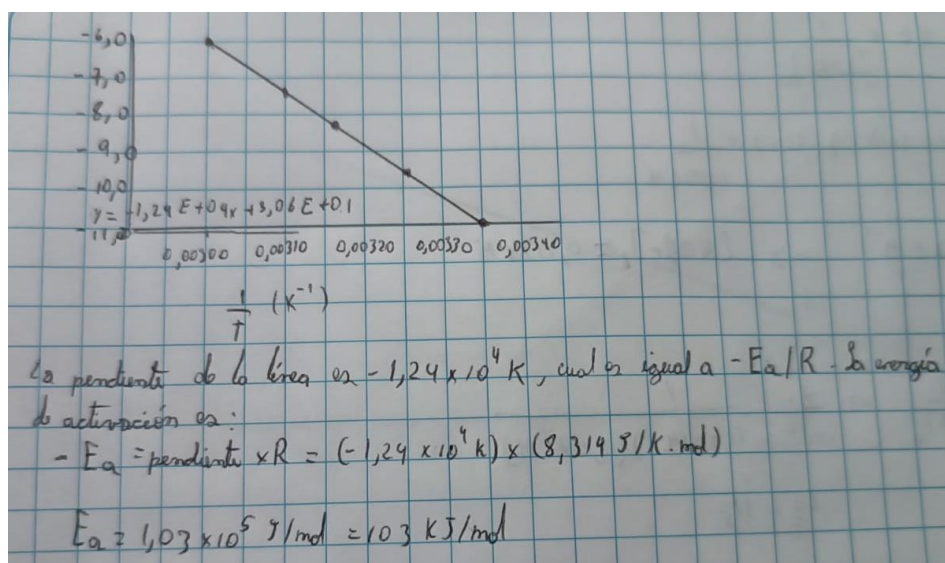
Es absurdo, lo cual significa que no son iguales a ninguna temperatura.

- 13.40 La variación de la constante de rapidez con la temperatura para la reacción de primer orden



está dada en la siguiente tabla. Determine gráficamente la energía de activación para la reacción.

$T$ (K)	$k$ ( $\text{s}^{-1}$ )
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	$2.40 \times 10^{-3}$



13.41 Para la reacción



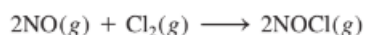
el factor de frecuencia A es de  $8.7 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  y la energía de activación es de 63 kJ/mol. ¿Cuál es la constante de rapidez para la reacción a 75°C?

El valor apropiado de R es 8.314 J/K mol, no 0,0821 L.atm/mol.K. También se utiliza el valor de la energía de activación de 63000 J/mol. Una vez que la temperatura se haya convertido en Kelvin, la constante de velocidad de reacción es:

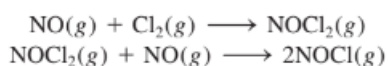
Handwritten calculation on grid paper showing the steps to find the rate constant k:

$$k = A e^{-E_a/RT} = (8.7 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}) e^{-\left[ \frac{63000 \text{ J/mol}}{(8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(348 \text{ K})} \right]}$$
$$= (8.7 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}) (3.5 \times 10^{-10})$$
$$k = 3.0 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$$

13.55 La ley de rapidez para la reacción



está dada por rapidez =  $k[\text{NO}][\text{Cl}_2]$ . a) ¿Cuál es el orden de la reacción? b) Se ha propuesto un mecanismo de reacción que consta de las siguientes etapas:



Si este mecanismo es correcto, ¿qué se puede concluir respecto de las rapidez relativas de estas dos etapas?

a) el orden de reacción es simplemente la suma de los exponentes en la ley de la velocidad, lo cual sería  $1 + 1 = 2$ , podemos decir que el orden de esta reacción es 2.

b) La ley de velocidad revela la identidad de las sustancias que participan en el paso más lento o la determinación de la velocidad con un mecanismo de reacción. Esta ley de velocidad implica que el paso lento implica la reacción de una molécula de NO con una molécula de  $\text{Cl}_2$ . Si éste es el caso, entonces la primera reacción mostrada debe ser la que determina la velocidad y la segunda reacción debe ser mucho más rápida.

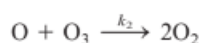
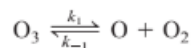
13.57 La ley de rapidez para la descomposición del ozono en oxígeno molecular



es

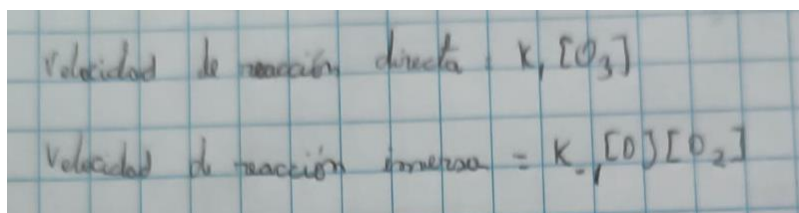
$$\text{rapidez} = k \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}$$

El mecanismo propuesto para este proceso es

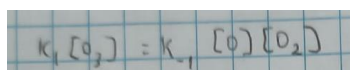


Derive la ley de rapidez a partir de estas etapas elementales. Explique con claridad las suposiciones utilizadas en su derivación. Explique por qué disminuye la rapidez cuando se aumenta la concentración de  $\text{O}_2$ .

El primer paso implica las reacciones directa e inversas que es mucho más rápida que la segunda etapa. Las velocidades de la reacción en la primera etapa son:



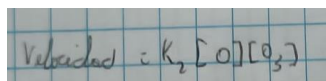
Se asume que estos 2 procesos alcanzan rápidamente un estado de equilibrio dinámico en el cual son iguales las velocidades de las reacciones directa e inversa:



Si resolvemos esta igualdad para la  $[\text{O}]$  tenemos:

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

La ecuación para la velocidad de la segunda etapa es:



Si sustituimos la expresión hallada para la  $[\text{O}]$  derivada del primer paso, tenemos la ley de la velocidad verificada experimentalmente.

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

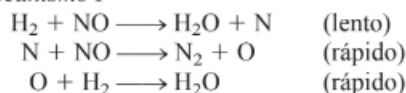
La ley de velocidad anterior predice concentraciones más altas de  $\text{O}_2$  que disminuirá la velocidad. Esto se debe a la reacción inversa en la primera etapa del mecanismo. Notar que si más moléculas  $\text{O}_2$  están presentes, servirán para limpiar los átomos libres de  $\text{O}$  y retardar así la desaparición del  $\text{O}_3$ .

13.58 La ley de rapidez para la reacción

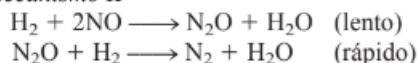


es  $\text{rapidez} = k[\text{H}_2][\text{NO}]^2$ . ¿Cuáles de los siguientes mecanismos deben ser descartados con base en la expresión de rapidez observada?

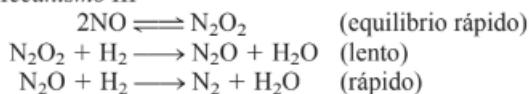
*Mecanismo I*



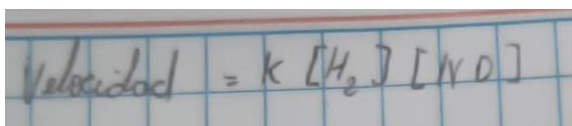
*Mecanismo II*



*Mecanismo III*

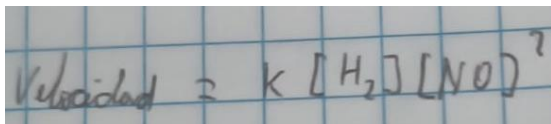


Experimentalmente se determina que la velocidad es de primer orden para  $\text{H}_2$  y de segundo orden para la  $\text{NO}$ . En el Mecanismo I la etapa lenta es biomolecular y la ley de velocidad podría ser:



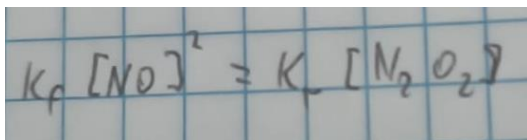
El mecanismo I puede ser descartado.

La etapa que determina la velocidad en el mecanismo II implica la colisión simultánea de dos moléculas de  $\text{NO}$  con una molécula de  $\text{H}_2$ . La ley de velocidad podría ser:

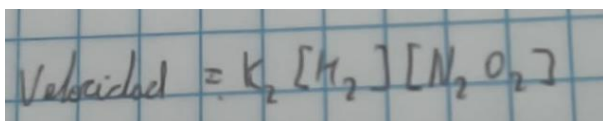


El mecanismo II es una posibilidad.

En el mecanismo III asumimos que las reacciones directa e inversa en la primera etapa rápida están en equilibrio dinámico, así que sus velocidades son iguales:



La etapa lenta es biomolecular e implica la colisión de una molécula de hidrógeno con una molécula de  $\text{N}_2\text{O}_2$ . La velocidad sería:



Si solucionamos la ecuación del equilibrio dinámico de la primera etapa para la  $[\text{N}_2\text{O}_2]$  y sustituimos en la ecuación anterior, tenemos la ley de velocidad:



$$V_{\text{velocidad}} = \frac{k_2 k_F}{k_r} [H_2] [NO]^2 = k [H_2] [NO]^2$$