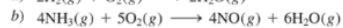
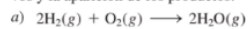


CINÉTICA QUIMICA

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:

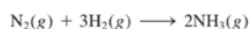


$$\text{Rapidez: } -\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$



$$\text{Rapidez: } -\frac{1}{4} \cdot \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{5} \cdot \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \cdot \frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} = \frac{1}{6} \cdot \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

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 M/s. a) ¿Cuál es la rapidez de formación del amoníaco? b) ¿Cuál es la rapidez con la que reacciona el nitrógeno molecular?

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

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

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

$$-\frac{2}{3} \cdot (0,074) = \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t}$$

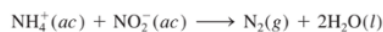
$$-0,0493 \text{ M/s} = \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t}$$

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

$$\frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{3} \cdot (0,074)$$

$$\frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = 0,0246 \text{ M/s}$$

13.13 La ley de rapidez para la reacción



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

Rapidez: $k [\text{NH}_4] [\text{NO}_2]$

$$= 3.0 \cdot 10^{-4} \cdot 0,26 \cdot 0,080$$

$$= 6,24 \cdot 10^{-6}$$

13.14 Con los datos de la tabla 13.2 calcule la rapidez de la reacción en el momento en que $[\text{F}_2] = 0.010 \text{ M}$ y $[\text{ClO}_2] = 0.020 \text{ M}$.

Tabla 13.2 Datos de rapidez para la reacción entre F_2 y ClO_2

$[\text{F}_2] \text{ (M)}$	$[\text{ClO}_2] \text{ (M)}$	Rapidez inicial (M/s)
1. 0.10	0.010	1.2×10^{-3}
2. 0.10	0.040	4.8×10^{-3}
3. 0.20	0.010	2.4×10^{-3}

Rapidez: $k \cdot [\text{F}_2] \cdot [\text{ClO}_2]$

$$4,8 \cdot 10^{-3} = k \cdot 0,010 \cdot 0,040$$

$$\frac{4,8 \cdot 10^{-3}}{0,010 \cdot 0,040} = k$$

$$1,2 \text{ M/s} = k$$

↳ Considerando el 2. $\rightarrow \text{Fe} = 0,10$
 $\rightarrow \text{ClO}_2 = 0,040$

$$(1,2)(0,010)(0,020)$$

$$2,4 \cdot 10^{-4}$$

13.15 Considere la reacción



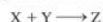
A partir de los siguientes datos, obtenidos a cierta temperatura, determine el orden de la reacción y calcule la constante de rapidez:

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

Rapidez = $k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}]$

$$3,20 \cdot 10^{-1} = k \cdot 1,50 \cdot 1,50 \rightarrow \frac{3,20 \cdot 10^{-1}}{1,50 \cdot 1,50} = k \rightarrow 0,142 \text{ M/s} = k$$

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)
1 0.053	0.10	0.50
2 0.127	0.20	0.30
3 1.02	0.40	0.60
4 0.254	0.20	0.60
5 0.509	0.40	0.30

a) rapidez $k [X]^x [Y]^y \rightarrow$ rapidez $k [X]^2 [Y]^1$
 $(2+1)=3$

Probando con 5 y 2 para x.

$$\frac{0.509}{0.127} \approx 4 = \frac{k [0.40]^x [0.30]^y}{k [0.20]^x [0.30]^y} \Rightarrow 4 = 2^x \Rightarrow x = 2$$

Para y probamos 4 y 2.

$$\frac{0.254}{0.127} = 2 = \frac{k [0.20]^x [0.60]^y}{k [0.20]^x [0.30]^y} \Rightarrow 2 = 2^y \Rightarrow y = 1$$

∴ La reacción es de tercer orden.

b) Rapidez = $k [X]^2 [Y]$

$$0.053 = k [0.10]^2 [0.50]$$

$$\frac{0.053}{[0.10]^2 [0.50]} = k \Rightarrow 10.6$$

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

$$= (10.6) (0.30)^2 (0.40)$$

$$= 0.38 \text{ M/s}$$

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) $r = k[\text{NO}_2]^2$ // b) $r = k$ // c) $r = k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}$ // d) $r = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$
 2° orden // no hay orden // 1.5° orden // 3° 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 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.

a) $r = k [A]$

$$1.6 \cdot 10^{-2} = k (0.35)$$

$$0.046 = k$$

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

$$1.6 \cdot 10^{-2} = k (0.35)^2$$

$$0.13 = k$$

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 $\rightarrow 5,99$
2000	316 $\rightarrow 5,75$
4000	248 $\rightarrow 5,51$
6000	196 $\rightarrow 5,27$
8000	155 $\rightarrow 5,04$
10000	122 $\rightarrow 4,80$

$$r = k [\text{C}_4\text{H}_8] \rightarrow \text{es de } 1^\circ \text{ orden.}$$

$$-k = \frac{5,99 - 4,80}{0 - 10000} = -1,19 \cdot 10^{-4}$$

$$k = 1,19 \cdot 10^{-4}$$

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 $\rightarrow 2,75$
181	18.88 $\rightarrow 2,93$
513	22.79 $\rightarrow 3,12$
1164	27.08 $\rightarrow 3,29$

donde P es la presión total.

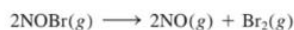
$$r = k [\text{ClCO}_2\text{CCl}_3]$$

\hookrightarrow es de 1° orden.

$$-k = \frac{(3,29 - 2,75)}{1164 - 0} = 4,63 \cdot 10^{-4}$$

$$k = -4,63 \cdot 10^{-4}$$

13.27 La constante de rapidez para la reacción de segundo orden



es de $0,80/\text{M} \cdot \text{s}$ a 10°C . a) Comenzando con una concentración de $0,086 \text{ M}$, calcule la concentración de NOBr después de 22 s. b) Calcule la vida media cuando $[\text{NOBr}]_0 = 0,072 \text{ M}$ y cuando $[\text{NOBr}]_0 = 0,054 \text{ M}$.

(b) $t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k \cdot [\text{NOBr}]_0}$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{(0,80)(0,072)} = 17,36 \text{ s}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k \cdot [\text{NOBr}]_0}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{(0,80)(0,054)} = 23,14$$

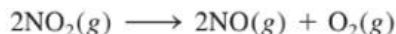
(a) $\frac{1}{[\text{NOBr}]_t} = k \cdot t + \frac{1}{[\text{NOBr}]_0}$

$$\frac{1}{[\text{NOBr}]_t} = (0,80)(22) + \frac{1}{(0,086)}$$

$$\frac{1}{[\text{NOBr}]_t} = 29 \text{ M}$$

$$[\text{NOBr}]_t = 0,034 \text{ M}$$

13.28 La constante de rapidez para la reacción de segundo orden

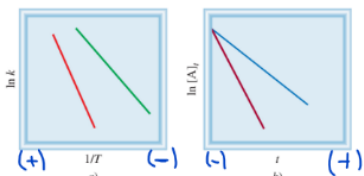


es de $0.54/\text{M} \cdot \text{s}$ a 300°C . ¿Cuánto tiempo tomará (en segundos) para que la concentración de NO_2 disminuya desde 0.62 M hasta 0.28 M ?

$$\frac{1}{0,28} = \frac{1}{0,62} + 0,54 \cdot t$$

$$3,62 \text{ s} = t$$

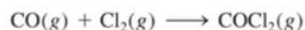
13.37 1) El diagrama en a) muestra las gráficas de $\ln k$ contra $1/T$ para dos reacciones de primer orden, donde k es la constante de rapidez y T es la temperatura absoluta. ¿Cuál reacción tiene una mayor energía de activación? 2) El diagrama en b) muestra las gráficas para una reacción de primer orden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



1) Una energía de activación alta requiere un sensible cambio de temperatura, lo que en el gráfico implica una pendiente grande. En este caso, la gráfica de color rojo es la que tiene una mayor energía de activación.

2) El gráfico de color rojo posee una temperatura mayor debido a que en menos tiempo su rapidez aumenta su transmisión.

13.38 Dadas las mismas concentraciones de reactivos, la reacción



a 250°C es 1.50×10^3 veces más rápida que la misma reacción a 150°C . Calcule la energía de activación para esta reacción. Suponga que el factor de frecuencia es constante.

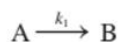
$$\ln(1,50 \cdot 10^3) = \frac{E_a}{8,314 \cdot \text{K}} \left(\frac{523 - 423}{(523)(423)} \right)$$

$$7,31 = \frac{E_a}{8,314 \cdot \text{K}} (4,52 \cdot 10^{-4})$$

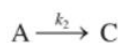
$$1,35 \cdot 10^5 = E_a$$

$$135 \text{ kJ/mol} = E_a$$

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 $k_1/k_2 = 2.00$?

$$T = - \frac{(45.3 - 69.8)}{8.314 \cdot \ln(2.00)}$$

$$T \approx 35,34 \text{ K}$$

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 (s^{-1})
5,69 - 298	1.74×10^{-5}
5,73 - 308	6.61×10^{-5}
5,76 - 318	2.51×10^{-4}
5,79 - 328	7.59×10^{-4}
5,82 - 338	2.40×10^{-3}

$$= \frac{-(5,69 - 5,82)}{(1,74 - 2,40) \cdot 10^{-5}} = \frac{0,13}{-0,66 \cdot 10^{-5}} = -19,696$$

$$= 19,6 \text{ kJ/mol}$$

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?

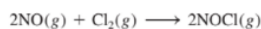
$$- \left[\frac{63000}{(8.314)(348)} \right]$$

$$k = (8,7 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}) e$$

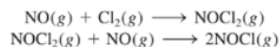
$$k = (8,7 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}) (3,5 \cdot 10^{-10})$$

$$k = 3,06 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$$

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 rapideces relativas de estas dos etapas?

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

↳ es de 3° orden

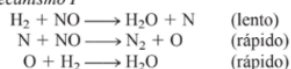
b) La rapidez de la 2° etapa es más rápida que la primera, ya que comparando los coef. estequi. la primera es una etapa limitante.

13.58 La ley de rapidez para la reacción

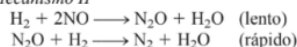


es rapidez = $k[\text{H}_2][\text{NO}]^2$. ¿Cuáles de los siguientes mecanismos deben ser descartados con base en la expresión de rapidez observada?

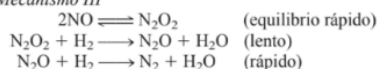
Mecanismo I



Mecanismo II



Mecanismo III



M. I

No contiene ninguna concentración de oxígeno X

M. II

La expresión concuerda con la expresión

$$k[\text{H}_2][\text{NO}]^2$$

ya que la primera etapa cuenta con esta expresión

M. III

La expresión no cuenta con la concentración N_2O_2 X

∴ El Mecanismo I y III deben ser descartados