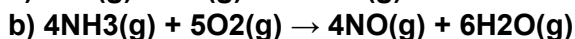
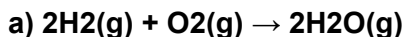


## Actividad: Cinética química

### 1. Ejercicio 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:



Estas leyes generalmente siguen la forma general:  $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C} + d\text{D}$

a) Para la reacción  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , la expresión de rapidez en función de la desaparición de los reactivos y la aparición de los productos sería:

$$R = -1/2 \cdot d[\text{H}_2]/dt = -1/2 \cdot d[\text{O}_2]/dt = 1/2 \cdot d[\text{H}_2\text{O}]/dt$$

En esta expresión, " $d[\text{H}_2]/dt$ " representa la tasa de desaparición del hidrógeno molecular ( $\text{H}_2$ ), " $d[\text{O}_2]/dt$ " representa la tasa de desaparición del oxígeno molecular ( $\text{O}_2$ ) y " $d[\text{H}_2\text{O}]/dt$ " representa la tasa de aparición del agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

b) Para la reacción  $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , la expresión de rapidez en función de la desaparición de los reactivos y la aparición de los productos sería:

$$R = -1/4 \cdot d[\text{NH}_3]/dt = -1/5 \cdot d[\text{O}_2]/dt = 1/4 \cdot d[\text{NO}]/dt = 1/6 \cdot d[\text{H}_2\text{O}]/dt$$

En esta expresión, " $d[\text{NH}_3]/dt$ " representa la tasa de desaparición del amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), " $d[\text{O}_2]/dt$ " representa la tasa de desaparición del oxígeno molecular ( $\text{O}_2$ ), " $d[\text{NO}]/dt$ " representa la tasa de aparición del monóxido de nitrógeno ( $\text{NO}$ ), y " $d[\text{H}_2\text{O}]/dt$ " representa la tasa de aparición del agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

### 2. Ejercicio 13.8

Considere la reacción:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$

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?

a) La relación estequiométrica entre el hidrógeno molecular ( $\text{H}_2$ ) y el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) en la ecuación balanceada es 3:2. Esto significa que por cada mol de  $\text{H}_2$  que reacciona, se forman 2 moles de  $\text{NH}_3$ . Dado que se nos proporciona la rapidez de reacción del hidrógeno molecular ( $d[\text{H}_2]/dt$ ), podemos usar esta información para calcular la rapidez de formación del amoníaco ( $d[\text{NH}_3]/dt$ ).

La relación de rapidez entre el hidrógeno molecular y el amoníaco será la misma que la relación estequiométrica en la ecuación balanceada. Entonces:

$$d[\text{NH}_3]/dt = (2/3) \cdot d[\text{H}_2]/dt$$

$$d[\text{NH}_3]/dt = (2/3) \cdot 0.074 \text{ M/s} = 0.04933 \text{ M/s}$$

Por lo tanto, la rapidez de formación del amoníaco es de aproximadamente 0.04933 M/s.

b) Para determinar la rapidez con la que reacciona el nitrógeno molecular ( $\text{N}_2$ ), podemos usar la misma relación estequiométrica de la ecuación balanceada. Por cada mol de  $\text{N}_2$  que reacciona, se consumen 3 moles de  $\text{H}_2$ . Entonces:

$$d[\text{N}_2]/dt = -3 \cdot d[\text{H}_2]/dt$$

$$d[\text{N}_2]/dt = -3 \cdot 0.074 \text{ M/s} = -0.222 \text{ M/s}$$

La rapidez con la que reacciona el nitrógeno molecular es de aproximadamente -0.222 M/s.

### 3. Ejercicio 13.13

La ley de rapidez para la reacción:  $\text{NH}_4^+(\text{ac}) + \text{NO}_2^-(\text{ac}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

está dada por rapidez =  $k[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]$ . A 25°C la constante de rapidez es  $3.0 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Calcule la rapidez de la reacción a esa temperatura si  $[\text{NH}_4^+] = 0.26 \text{ M}$  y  $[\text{NO}_2^-] = 0.080 \text{ M}$ .

$$\text{Rapidez} = k[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]$$

Donde:

-k es la constante de rapidez, que es igual a  $3.0 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

- $[\text{NH}_4^+]$  es la concentración de iones amonio, que es igual a 0.26 M.

$-\text{[NO}_2^-]$  es la concentración de iones nitrito, que es igual a 0.080 M.

Sustituyendo estos valores en la fórmula:

$$\text{Rapidez} = (3.0 \times 10^{-4} \text{ M/s}) * (0.26 \text{ M}) * (0.080 \text{ M})$$

$$\text{Rapidez} = 0.000624 \text{ M/s}$$

La rapidez de la reacción a 25°C es de 0.000624 M/s o  $6.2 \times 10^{-6} \text{ M/s}$

#### 4. Ejercicio 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  $[\text{ClO}_2] = 0.020 \text{ M}$ .

#### 5. Ejercicio 13.15

Considere la reacción:  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{productos}$

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

[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	$6.40 \times 10^{-1}$

$$\text{Velocidad} = k[\text{A}]^x[\text{B}]^y$$

-Mantén constante [B] y varía [A]. Observa cómo la velocidad cambia con [A]. Cuando [A] se duplica de 1.50 M a 3.00 M, la velocidad también se duplica de  $3.20 \times 10^{-1} \text{ M/s}$  a  $6.40 \times 10^{-1} \text{ M/s}$ . Esto indica que el orden con respecto a [A] es 1.

Entonces, el orden total de la reacción es la suma de los órdenes parciales con respecto a A y B:

$$\text{Orden total (n)} = \text{Orden con respecto a A (x)} + \text{Orden con respecto a B (y)} = 1 + 0 = 1$$

Por lo tanto, la reacción es de primer orden con respecto a A y de orden cero con respecto a B.

-Para calcular la constante de rapidez (k), puedes usar cualquiera de los conjuntos de datos proporcionados. Utilizaré el primer conjunto de datos con  $[\text{A}] = 1.50 \text{ M}$  y  $[\text{B}] = 1.50 \text{ M}$ .

$$\text{Velocidad} = k[\text{A}]^1[\text{B}]^0$$

$$3.20 \times 10^{-1} \text{ M/s} = k(1.50 \text{ M})^1(1.50 \text{ M})^0$$

$$3.20 \times 10^{-1} \text{ M/s} = k(1.50 \text{ M})$$

$$k = (3.20 \times 10^{-1} \text{ M/s}) / (1.50 \text{ M})$$

$$k \approx 2.13 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

La constante de rapidez (k) es aproximadamente  $2.13 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

#### 6. Ejercicio 13.16

Considere la siguiente reacción:  $\text{X} + \text{Y} \rightarrow \text{Z}$

A partir de los siguientes datos, obtenidos a 360 K,

a) determine el orden de la reacción

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) Para determinar el orden de la reacción, primero debemos analizar cómo cambia la velocidad con respecto a las concentraciones de [X] y [Y].

Compare las filas 1 y 2 de datos, manteniendo constante [Y] (0.50 M). Cuando [X] se duplica de 0.10 M a 0.20 M, la velocidad se incrementa de 0.053 M/s a 0.127 M/s. Esto indica que el orden con respecto a [X] es 1.

Compare las filas 2 y 3 de datos, manteniendo constante [Y] (0.60 M). Cuando [X] se duplica de 0.20 M a 0.40 M, la velocidad se incrementa de 0.127 M/s a 1.02 M/s. Esto también indica que el orden con respecto a [X] es 1.

Por lo tanto, el orden de la reacción con respecto a X es 1.

Ahora, observe cómo cambia la velocidad con respecto a [Y] manteniendo constante [X]. Por ejemplo, compare las filas 1 y 5, donde [X] = 0.10 M.

Cuando [Y] disminuye de 0.50 M a 0.30 M, la velocidad aumenta de 0.053 M/s a 0.509 M/s. Esto sugiere que el orden con respecto a [Y] es 1.

También puedes observar que cuando [Y] aumenta de 0.30 M a 0.60 M manteniendo [X] constante en 0.20 M (comparando las filas 2 y 4), la velocidad se duplica de 0.254 M/s a 0.509 M/s, lo que respalda que el orden con respecto a [Y] es 1.

Por lo tanto, el orden de la reacción con respecto a Y es 1.

b) Ahora que sabemos que el orden de la reacción con respecto a X e Y es 1, podemos utilizar cualquier conjunto de datos para calcular la constante de rapidez (k) y, a partir de ella, determinar la rapidez inicial de desaparición de X cuando [X] es 0.30 M y [Y] es 0.40 M. Usaré el conjunto de datos con [X] = 0.30 M y [Y] = 0.40 M, donde la rapidez inicial de desaparición de X es 0.254 M/s.

Utilizando la ecuación de velocidad:

$$0.254 \text{ M/s} = k(0.30 \text{ M})^1(0.40 \text{ M})^1$$

$$k = 0.254 \text{ M/s} / (0.30 \text{ M} \cdot 0.40 \text{ M})$$

$$k \approx 2.8167 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Ahora que tenemos la constante de rapidez (k), podemos calcular la rapidez inicial de desaparición de X cuando [X] = 0.30 M y [Y] = 0.40 M:

$$\text{Velocidad} = k[X]^1[Y]^1$$

$$\text{Velocidad} = (2.8167 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1})(0.30 \text{ M})(0.40 \text{ M})$$

$$\text{Velocidad} \approx 0.338 \text{ M/s}$$

La rapidez inicial de desaparición de X es aproximadamente 0.338 M/s cuando [X] es 0.30 M y [Y] es 0.40 M a 360 K.

## 7. Ejercicio 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) Para la ley de rapidez: **rapidez =  $k[\text{NO}_2]^2$**

El orden global de la reacción es 2, ya que la rapidez depende de  $[\text{NO}_2]^2$ .

b) Para la ley de rapidez: **rapidez = k**

El orden global de la reacción es 0, ya que la rapidez es independiente de la concentración de cualquier reactivo.

c) Para la ley de rapidez: **rapidez =  $k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}$**

El orden global de la reacción es 1.5, ya que la rapidez depende de  $[\text{H}_2]$  y de la raíz cuadrada de  $[\text{Br}_2]$ , lo que se expresa como  $[\text{Br}_2]^{1/2}$ .

d) Para la ley de rapidez:  $\text{rapidez} = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$

El orden global de la reacción es 3, ya que la rapidez depende de  $[\text{NO}]^2$  y  $[\text{O}_2]$ .

En resumen, el orden global de las reacciones en las leyes de rapidez proporcionadas es:

- a) Orden global = 2
- b) Orden global = 0
- c) Orden global = 1.5
- d) Orden global = 3

### 8. Ejercicio 13.18

Considere la reacción:  $\text{A} \rightarrow \text{B}$

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.
- b) de segundo orden respecto de A.

a) Para una reacción de primer orden con respecto a A, la ecuación de velocidad es:

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

Dado que la rapidez es  $1.6 \times 10^{-2} \text{ M/s}$  y la concentración de A es 0.35 M, podemos usar estos valores para calcular la constante de rapidez k:

$$1.6 \times 10^{-2} \text{ M/s} = k(0.35 \text{ M})$$

$$k = (1.6 \times 10^{-2} \text{ M/s}) / (0.35 \text{ M})$$

$$k \approx 0.046 \text{ s}^{-1}$$

La constante de rapidez (k) para una reacción de primer orden con respecto a A es aproximadamente  $0.046 \text{ s}^{-1}$ .

b) Para una reacción de segundo orden con respecto a A, la ecuación de velocidad es:

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

Dado que la rapidez es  $1.6 \times 10^{-2} \text{ M/s}$  y la concentración de A es 0.35 M, podemos usar estos valores para calcular la constante de rapidez k:

$$1.6 \times 10^{-2} \text{ M/s} = k(0.35 \text{ M})^2$$

$$k = (1.6 \times 10^{-2} \text{ M/s}) / (0.35 \text{ M})^2$$

$$k \approx 0.13 \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$$

La constante de rapidez (k) para una reacción de segundo orden con respecto a A es aproximadamente  $0.13 \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$ .

### 9. Ejercicio 13.19

El ciclobutano se descompone en etileno, de acuerdo con la ecuación:  $\text{C}_4\text{H}_8(\text{g}) \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$

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  $430^\circ\text{C}$  en un recipiente a volumen constante.

Tiempo (s)	PC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (mmHg)
0	400
2 000	316
4 000	248
6 000	196
8 000	155
10 000	122

Para simplificar el análisis, podemos utilizar la presión de C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> como una medida indirecta de la concentración de C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>.

Primero, calculemos el cambio en la presión de C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> ( $\Delta\text{PC}_4\text{H}_8$ ) para cada intervalo de tiempo:

$$\Delta\text{PC}_4\text{H}_8 = \text{PC}_4\text{H}_8 \text{ inicial} - \text{PC}_4\text{H}_8 \text{ final}$$

$\Delta\text{PC}_4\text{H}_8$ :

- 0 a 2 000 s: 400 mmHg - 316 mmHg = 84 mmHg
- 2 000 a 4 000 s: 316 mmHg - 248 mmHg = 68 mmHg
- 4 000 a 6 000 s: 248 mmHg - 196 mmHg = 52 mmHg
- 6 000 a 8 000 s: 196 mmHg - 155 mmHg = 41 mmHg
- 8 000 a 10 000 s: 155 mmHg - 122 mmHg = 33 mmHg

Ahora, podemos usar estos cambios en la presión para calcular la rapidez de la reacción en cada intervalo de tiempo. Recordemos que la rapidez es la variación en la presión dividida por el intervalo de tiempo:

$$\text{Rapidez} = \Delta P_{C_4H_8} / \Delta t$$

Calcularemos la rapidez en cada intervalo y luego determinaremos el orden de la reacción (n) observando cómo cambia la rapidez a medida que la presión disminuye.

-Para el intervalo de 0 a 2 000 s:

$$\text{Rapidez} = 84 \text{ mmHg} / 2\,000 \text{ s} = 0.042 \text{ mmHg/s}$$

-Para el intervalo de 2 000 a 4 000 s:

$$\text{Rapidez} = 68 \text{ mmHg} / 2\,000 \text{ s} = 0.034 \text{ mmHg/s}$$

-Para el intervalo de 4 000 a 6 000 s:

$$\text{Rapidez} = 52 \text{ mmHg} / 2\,000 \text{ s} = 0.026 \text{ mmHg/s}$$

-Para el intervalo de 6 000 a 8 000 s:

$$\text{Rapidez} = 41 \text{ mmHg} / 2\,000 \text{ s} = 0.0205 \text{ mmHg/s}$$

-Para el intervalo de 8 000 a 10 000 s:

$$\text{Rapidez} = 33 \text{ mmHg} / 2\,000 \text{ s} = 0.0165 \text{ mmHg/s}$$

Ahora, observamos cómo cambia la rapidez con respecto a la presión de C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>:

-Cuando la presión de C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> disminuye de 400 mmHg a 316 mmHg (intervalo 0 a 2 000 s), la rapidez disminuye de 0.042 mmHg/s a 0.034 mmHg/s.

-Cuando la presión de C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> disminuye de 316 mmHg a 248 mmHg (intervalo 2 000 a 4 000 s), la rapidez disminuye de 0.034 mmHg/s a 0.026 mmHg/s.

-Cuando la presión de C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> disminuye de 248 mmHg a 196 mmHg (intervalo 4 000 a 6 000 s), la rapidez disminuye de 0.026 mmHg/s a 0.0205 mmHg/s.

-Cuando la presión de C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> disminuye de 196 mmHg a 155 mmHg (intervalo 6 000 a 8 000 s), la rapidez disminuye de 0.0205 mmHg/s a 0.0165 mmHg/s.

Basado en estos cambios, parece que la rapidez es directamente proporcional a la presión de C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>. Esto indica que la reacción es de primer orden con respecto a C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> (n = 1).

Finalmente, podemos utilizar la información para calcular la constante de rapidez (k) utilizando uno de los conjuntos de datos, por ejemplo, el intervalo 0 a 2 000 s:

$$\text{Rapidez} = k [C_4H_8]^n$$

$$0.042 \text{ mmHg/s} = k(400 \text{ mmHg})^1$$

$$k = 0.042 \text{ mmHg/s} / 400 \text{ mmHg}$$

$$k = 1.19 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

La constante de rapidez (k) es de aproximadamente  $1.19 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  para esta reacción a 430°C.

## 10. Ejercicio 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:  $\text{ClCO}_2\text{CCl}_3(\text{g}) \rightarrow 2\text{COCl}_2(\text{g})$

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

donde **P** es la presión total.

Primero, calculemos el cambio en la presión total ( $\Delta P$ ) para cada intervalo de tiempo:

$$\Delta P = P_{\text{inicial}} - P_{\text{final}}$$

$\Delta P$ :

$$-0 \text{ a } 181 \text{ s: } 18.88 \text{ mmHg} - 15.76 \text{ mmHg} = 3.12 \text{ mmHg}$$

$$-181 \text{ a } 513 \text{ s: } 22.79 \text{ mmHg} - 18.88 \text{ mmHg} = 3.91 \text{ mmHg}$$

$$-513 \text{ a } 1,164 \text{ s: } 27.08 \text{ mmHg} - 22.79 \text{ mmHg} = 4.29 \text{ mmHg}$$

Calcularemos la rapidez en cada intervalo y luego determinaremos el orden de la reacción ( $n$ ) observando cómo cambia la rapidez a medida que la presión total disminuye.

-Para el intervalo de 0 a 181 s:

$$\text{Rapidez} = 3.12 \text{ mmHg} / 181 \text{ s} = 0.0172 \text{ mmHg/s}$$

-Para el intervalo de 181 a 513 s:

$$\text{Rapidez} = 3.91 \text{ mmHg} / 332 \text{ s} = 0.0118 \text{ mmHg/s}$$

-Para el intervalo de 513 a 1,164 s:

$$\text{Rapidez} = 4.29 \text{ mmHg} / 651 \text{ s} = 0.0066 \text{ mmHg/s}$$

Ahora, observamos cómo cambia la rapidez con respecto a la presión total:

-Cuando la presión total disminuye de 15.76 mmHg a 18.88 mmHg (intervalo 0 a 181 s), la rapidez disminuye de 0.0172 mmHg/s a 0.0118 mmHg/s.

-Cuando la presión total disminuye de 18.88 mmHg a 22.79 mmHg (intervalo 181 a 513 s), la rapidez disminuye de 0.0118 mmHg/s a 0.0066 mmHg/s.

Basado en estos cambios, parece que la rapidez es directamente proporcional a la presión total. Esto indica que la reacción es de primer orden con respecto a  $\text{CICO}_2\text{CCl}_3$  ( $n = 1$ ).

Finalmente, podemos utilizar la información para calcular la constante de rapidez ( $k$ ) utilizando uno de los conjuntos de datos, por ejemplo, el intervalo 0 a 181 s:

$$\text{Rapidez} = k[\text{CICO}_2\text{CCl}_3]^n$$

$$0.0172 \text{ mmHg/s} = k(15.76 \text{ mmHg})^1$$

$$k = 0.0172 \text{ mmHg/s} / 15.76 \text{ mmHg}$$

$$k \approx 0.00108 \text{ s}^{-1}$$

La constante de rapidez ( $k$ ) es de aproximadamente  $0.00108 \text{ s}^{-1}$  para esta reacción a  $290^\circ\text{C}$ .

### 11. Ejercicio 13.27

**La constante de rapidez para la reacción de segundo orden:  $2\text{NOBr(g)} \rightarrow 2\text{NO(g)} + \text{Br}_2\text{(g)}$  es de  $0.80/\text{M} \cdot \text{s}$  a  $10^\circ\text{C}$ .**

**a) Comenzando con una concentración de  $0.086 \text{ M}$ , calcule la concentración de  $\text{NOBr}$  después de  $22 \text{ s}$ .**

**b) Calcule la vida media cuando  $[\text{NOBr}]_0 = 0.072 \text{ M}$  y cuando  $[\text{NOBr}]_0 = 0.054 \text{ M}$ .**

a) Comenzando con una concentración de  $0.086 \text{ M}$ , queremos calcular la concentración de  $\text{NOBr}$  después de  $22 \text{ s}$ . Usaremos la ecuación de la velocidad y la ecuación cinética de segundo orden para hacerlo.

La ecuación cinética de segundo orden es:

$$1/[\text{NOBr}] - 1/[\text{NOBr}]_0 = kt$$

-Primero, reorganizamos la ecuación para calcular  $[\text{NOBr}]$  en  $t = 22 \text{ s}$ :

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

-Sustituimos los valores conocidos:

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

-Resolvemos para  $[\text{NOBr}]$ :

$$1/[\text{NOBr}] = 1/0.086 \text{ M} + 17.6 \text{ M}^{-1}$$

$$[\text{NOBr}] = 1 / (1/0.086 \text{ M} + 17.6 \text{ M}^{-1})$$

$$[\text{NOBr}] \approx 0.034 \text{ M}$$

Después de  $22 \text{ s}$ , la concentración de  $\text{NOBr}$  es aproximadamente  $0.034 \text{ M}$ .

b) La vida media ( $\tau$ ) para una reacción de segundo orden se puede calcular utilizando la siguiente fórmula:  $\tau = 1/k[A]_0$

1. Cuando  $[NOBr]_0 = 0.072 \text{ M}$

$$\tau = 1 / (0.80 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}) \cdot 0.072 \text{ M}$$

$$\tau \approx 17.36 \text{ s}$$

La vida media es aproximadamente 17s cuando  $[NOBr]_0 = 0.072 \text{ M}$

2. Cuando  $[NOBr]_0 = 0.054 \text{ M}$

$$\tau = 1 / (0.80 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}) \cdot 0.054 \text{ M}$$

$$\tau \approx 23 \text{ s}$$

La vida media es aproximadamente 23s cuando  $[NOBr]_0 = 0.054 \text{ M}$

### 12. Ejercicio 13.28

La constante de rapidez para la reacción de segundo orden:  $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  es de  $0.54/\text{M} \cdot \text{s}$  a  $300^\circ\text{C}$ . ¿Cuánto tiempo tomará (en segundos) para que la concentración de  $\text{NO}_2$  disminuya desde  $0.62 \text{ M}$  hasta  $0.28 \text{ M}$ ?

En este caso,  $[\text{NO}_2]_0 = 0.62 \text{ M}$ ,  $[\text{NO}_2] = 0.28 \text{ M}$ , y  $k = 0.54 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Podemos reorganizar la ecuación para calcular  $t$ :

$$1/0.28 \text{ M} - 1/0.62 \text{ M} = (0.54 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \cdot t$$

Simplificando:

$$1/0.28 \text{ M} - 1/0.62 \text{ M} = 0.54 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot t$$

$$1/0.28 \text{ M} - 1/0.62 \text{ M} = t/0.54 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Ahora, podemos resolver para  $t$ :

$$t = 1/0.28 \text{ M} - 1/0.62 \text{ M} / 0.54 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

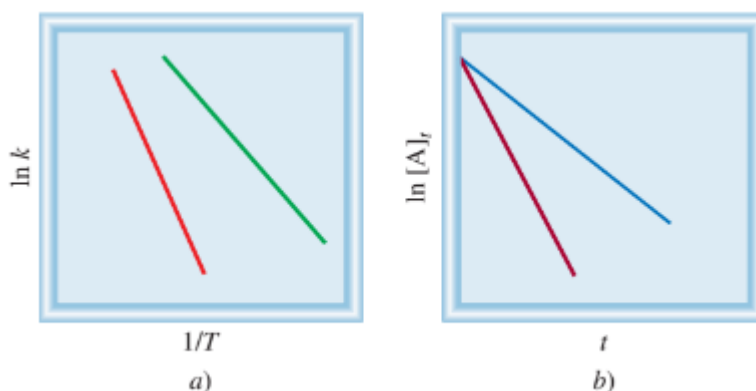
Calculando  $t$ :

$$t \approx 3.6 \text{ s}$$

### 13. Ejercicio 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?



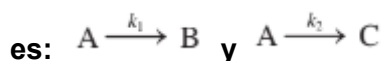
### 14. Ejercicio 13.38

Dadas las mismas concentraciones de reactivos, la reacción:  $\text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{COCl}_2(\text{g})$  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.



### 15. Ejercicio 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



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  $k_1/k_2 = 2.00$ ?

### 16. Ejercicio 13.40

La variación de la constante de rapidez con la temperatura para la reacción de primer orden:  $2N_2O_5(g) \rightarrow 2N_2O_4(g) + O_2(g)$ , está dada en la siguiente tabla. Determine gráficamente la energía de activación para la reacción.

T (K)	k (s <sup>-1</sup> )
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	$2.40 \times 10^{-3}$

### 17. Ejercicio 13.41

Para la reacción:  $NO(g) + O_3(g) \rightarrow NO_2(g) + O_2(g)$ , 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?

Primero, convirtamos la temperatura de 75°C a kelvins:

$$T = 75 + 273.15 = 348.15 \text{ K}$$

Ahora, sustituimos los valores conocidos en la ecuación de Arrhenius:

$$k = (8.7 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}) \cdot e^{-63 \times 10^3 \text{ J/mol} / 8.314 \text{ J/(mol K)} \cdot 348.15 \text{ K}}$$

Primero, calculamos la parte exponencial:

$$-63 \times 10^3 \text{ J/mol} / 8.314 \text{ J/(mol K)} \cdot 348.15 \text{ K} \approx -5.0879$$

Luego, calculamos el valor de e elevado a la potencia de -5.0879:

$$e^{-5.0879} \approx 0.0064412$$

Finalmente, multiplicamos por el factor de frecuencia A:

$$k = (8.7 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}) \cdot 0.0064412 \approx 5.6 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

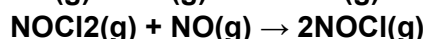
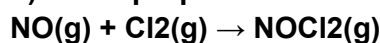
Por lo tanto, la constante de rapidez (k) para la reacción a 75°C es aproximadamente  $5.6 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$

### 18. Ejercicio 13.55

La ley de rapidez para la reacción:  $2NO(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2NOCl(g)$ , está dada por rapidez =  $k[NO][Cl_2]$ .

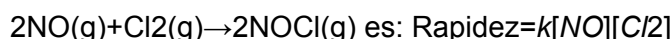
a) ¿Cuál es el orden de la reacción?

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 rapidezces relativas de estas dos etapas?

a) Para determinar el orden de la reacción, debemos analizar la expresión de la ley de rapidez en función de las concentraciones de los reactivos. La ley de rapidez para la reacción

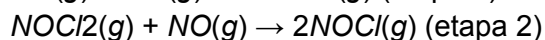
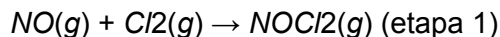




El orden de la reacción se determina sumando los exponentes a los que están elevadas las concentraciones de los reactivos en la ecuación de la ley de rapidez. En este caso, tenemos un exponente de 1 para [NO] y un exponente de 1 para [Cl<sub>2</sub>]. Por lo tanto, el orden total de la reacción es: Orden total = 1 + 1 = 2

La reacción es de segundo orden con respecto a [NO] y [Cl<sub>2</sub>].

b) Para evaluar el mecanismo propuesto de dos etapas:



La suma de los pasos de un mecanismo de reacción debe ser igual a la ecuación global de la reacción. En este caso, la ecuación global es  $2\text{NO}(g) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow 2\text{NOCl}(g)$ , y el mecanismo propuesto cumple con esta ecuación global. Por lo tanto, el mecanismo propuesto es consistente con la ecuación global de la reacción.

El mecanismo propuesto es consistente con la ecuación global de la reacción, y la etapa limitante determina la rapidez de la reacción global. La rapidez relativa de las dos etapas dependerá de cuál de las dos sea más lenta y, por lo tanto, la etapa limitante.

### 19. Ejercicio 13.57

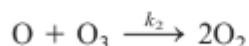
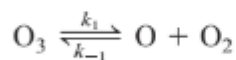
La ley de rapidez para la descomposición del ozono en oxígeno molecular



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 O<sub>2</sub>.

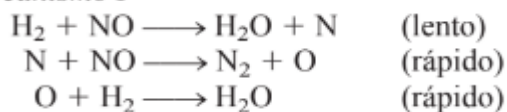
### 20. Ejercicio 13.58

La ley de rapidez para la reacción

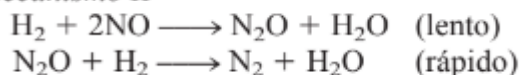


es  $\text{rapidez} = k[\text{H}_2][\text{NO}]^2$ . ¿Cuáles de los siguientes mecanismos deben ser descartados con base en la expresión de rapidez observada?

*Mecanismo I*



*Mecanismo II*



*Mecanismo III*

