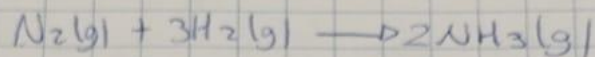


Curso: Química

Alumno: Sonny Andersson Muñoz Romero (23190330)

13.8 Considere la reacción



rapidez de 0.074 M/s

Rapidez de formación de amoníaco

$$\bar{r}_i = \frac{V_i}{V_d} \times \bar{r}_d$$

$$r(\text{NH}_3) = \frac{2}{-3} \times (-0.074 \frac{\text{M}}{\text{s}}) = 0.049 \frac{\text{M}}{\text{s}}$$

$$r(\text{N}_2) = \frac{-1}{-3} \times (-0.074 \frac{\text{M}}{\text{s}}) = -0.025 \frac{\text{M}}{\text{s}}$$

13.20

$$\Delta P = 15.76 - 15.76$$
$$= 0$$

$$\Delta P = 18.82 - 15.76$$
$$= 3.06$$

$$\Delta P = 22.79 - 15.76$$
$$= 7.03$$

$$\Delta P = 27.08 - 15.76$$
$$= 11.32$$

$$P_A = 15.76 - 0$$
$$= 15.76$$

$$P_A = 15.76 - 3.06$$
$$= 12.70$$

$$P_A = 15.76 - 7.03$$
$$= 8.73$$

$$P_A = 15.76 - 11.32$$
$$= 4.44$$

13.57

$$\text{Vel. form } O_2 = \frac{v}{k} = 2k_2 [O] [O_3]$$

$$1 = k \frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

$$[O] = \frac{k_1 [O_3]}{k_{-1} [O_2]}$$

Velocidad de formación

$$V = \frac{2k_2 k_1 [O_3]^3}{k_{-1} [O_2]}$$

finalmente

$$V = \frac{k [O_3]^2}{[O_2]} \quad y \quad k = \frac{2k_2 k_1}{k_{-1}}$$

13.17 orden global para las sigtes reacciones

a) rapidez $r = k [NO_2]^2 \rightarrow$ de orden "2" e

b) rapidez $r = k \rightarrow$ es constante e independiente de reactivos, entonces su orden es "0" e

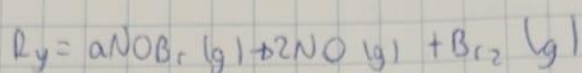
c) rapidez $r = k [H_2] [Br_2]^{1/2}$

\hookrightarrow de orden $1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2} \quad \text{e} \quad 1.5 \text{ e}$

d) rapidez $r = k [NO]^2 [O_2]$

\hookrightarrow de orden $2 + 1 = 3 \text{ e}$

B.27 Sobre reacción de 2do orden



$$k = 0.8 / \text{M.s} \text{ a } 10^\circ\text{C}$$

c) Para inicial de 0.086 M , hallar $[]$ después de 22 s

$$\frac{1}{[A]_t} = k \cdot t + \frac{1}{[A]_0}$$

$$\frac{1}{[A]_t} = (0.8 / \text{M.s}) (22 \text{ s}) + \frac{1}{0.086 \text{ M}}$$

$$\frac{1}{29.23} = [A]_t = 3.4 \times 10^{-2} \text{ M} = 0.034 \text{ M}$$

b) calcule la vida media cuando

$$[\text{NOBr}] = 0.072 \text{ M}$$

$$\wedge [\text{NOBr}] = 0.054 \text{ M}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{(0.8) \text{ M/s} (0.072) \text{ M}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 17.36 \text{ s}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{(0.8) \text{ M/s} (0.054 \text{ M})}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 23.15 \text{ s}$$

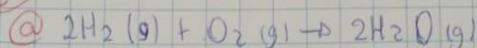
13.37

1) La gráfica en verde tiene una mayor energía de activación pues su pendiente es mayor y sabemos que

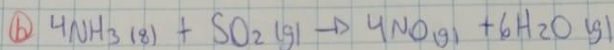
$$\text{pendiente} = m = \frac{E_a}{R} \rightarrow \text{energía de activación constante}$$

2) La gráfica en azul sería la de temperatura más alta pues la constante de rapidez k es más grande a mayor temperatura; y " k " se relaciona con el tiempo en (s); entonces a un mayor tiempo una mayor temperatura.

13.6

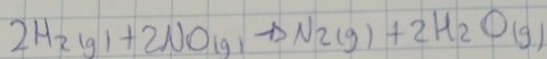


$$r = -\frac{1}{2} \frac{\Delta [\text{H}_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta [\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta [\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$



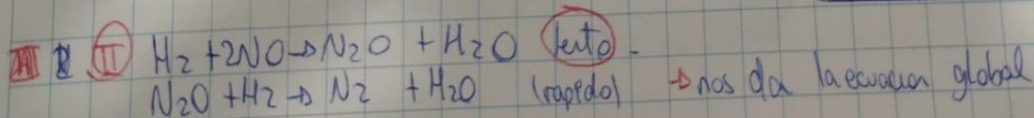
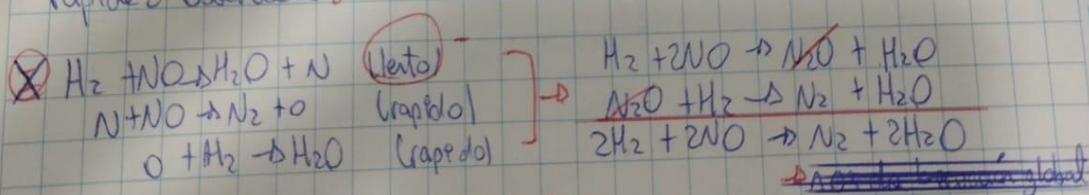
$$r = -\frac{1}{4} \frac{\Delta [\text{NH}_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{5} \frac{\Delta [\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \frac{\Delta [\text{NO}]}{\Delta t} = \frac{1}{6} \frac{\Delta [\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

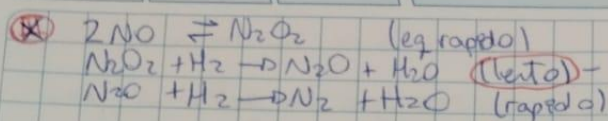
13.50



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

¿Cuales mecanismos deben ser descartados con base en la expresión de rapidez observada?





I y II son descartados debido a que el paso determinante no predice la misma ley de rapidez.

13.14

tabla

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

rapidez de la reacción

$$[\text{Fe}] = 0.010 \text{ M}$$

$$[\text{ClO}_2] = 0.020 \text{ M}$$

Entonces:

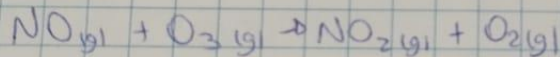
$$\begin{aligned}
 r_i &= (1.2) [\text{Fe}] [\text{ClO}_2] \\
 &= (1.2) (0.01) (0.020) \\
 &= 2.4 \times 10^{-4} \text{ M/s}
 \end{aligned}$$

De los datos de la tabla, escogemos uno de los casos

$$\begin{aligned}
 v &= k [\text{Fe}] [\text{ClO}_2] \\
 1.2 \times 10^{-3} &= k (0.01) (0.01)
 \end{aligned}$$

$$k = \frac{1.2 \times 10^{-3}}{(0.01)(0.01)} = 1.2$$

13.41



- factor de frecuencia $A = 8.1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$
- energía de activación es 63 kJ/mol
- k ? para reacción $75^\circ \text{C} \rightarrow 348 \text{ K}$

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad R = 8.31 \text{ J/mol}$$

$$k = 8.1 \times 10^{12} e^{-\frac{63}{(8.31 \times 10^{-3})(348)}}$$

$$k = 8.1 \times 10^{12} e^{-21.7}$$

$$k \approx 3275.89$$

13.18



- rapidez de Rx: $1,6 \times 10^{-2} \text{ M/s}$
- concentración de A = $0,35 \text{ M}$

a) K, cuando Rx es de n° orden respecto a A

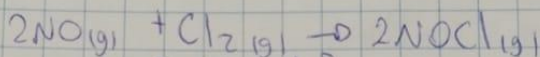
$$1,6 \times 10^{-2} = k[A]^1$$
$$1,6 \times 10^{-2} = k(0,35)$$
$$0,046 = k$$

b) K, cuando Rx es de n° orden respecto A

$$1,6 \times 10^{-2} = k[A]^2$$
$$1,6 \times 10^{-2} = k(0,35)^2$$
$$0,13 = k$$

13.55

La ley de rapidez para la reacción

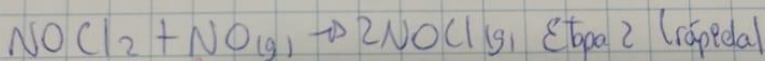
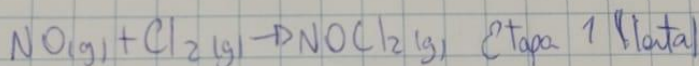


Está dado por: $v = k[\text{NO}]^1[\text{Cl}_2]^1$

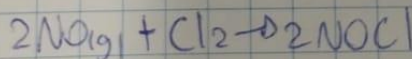
a) ¿Cuál es el orden de la reacción?

$$k[\text{NO}]^1[\text{Cl}_2]^1 \rightarrow \text{orden total} = 1+1 = 2$$

b) Se ha propuesto un mecanismo de reacción que consta de las siguientes etapas:



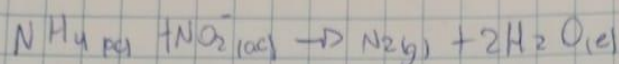
Si este mecanismo es correcto ¿qué se puede concluir respecto a las rapidez relativas de estas dos etapas?



- El mecanismo es correcto por lo tanto la ley de la velocidad de reacción lo determina la etapa 1.

- Además el intermediario es el $\text{NOCl}_2\text{(g)}$

13.13 La ley de rapidez para la reacción:



Datos: $k = 3 \times 10^{-4} / \text{M} \cdot \text{s}$

$$[\text{NH}_4^+] = 0.26 \text{ M}$$

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

$$[\text{NO}_2^-] = 0.080 \text{ M}$$

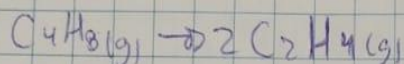
$$\text{rapidez} = k [\text{NH}_4^+] [\text{NO}_2^-]$$

$$\rightarrow \text{rapidez} = (3 \times 10^{-4} / \text{M} \cdot \text{s}) (0.26 \text{ M}) (0.080 \text{ M})$$

$$\text{rapidez} = (3 \times 10^{-4} / \text{M} \cdot \text{s}) (0.0208 \text{ M}^2)$$

$$\therefore \text{rapidez} = 6.24 \times 10^{-6} \text{ M/s}$$

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



peden la constante de rapidez y el orden de la reacción

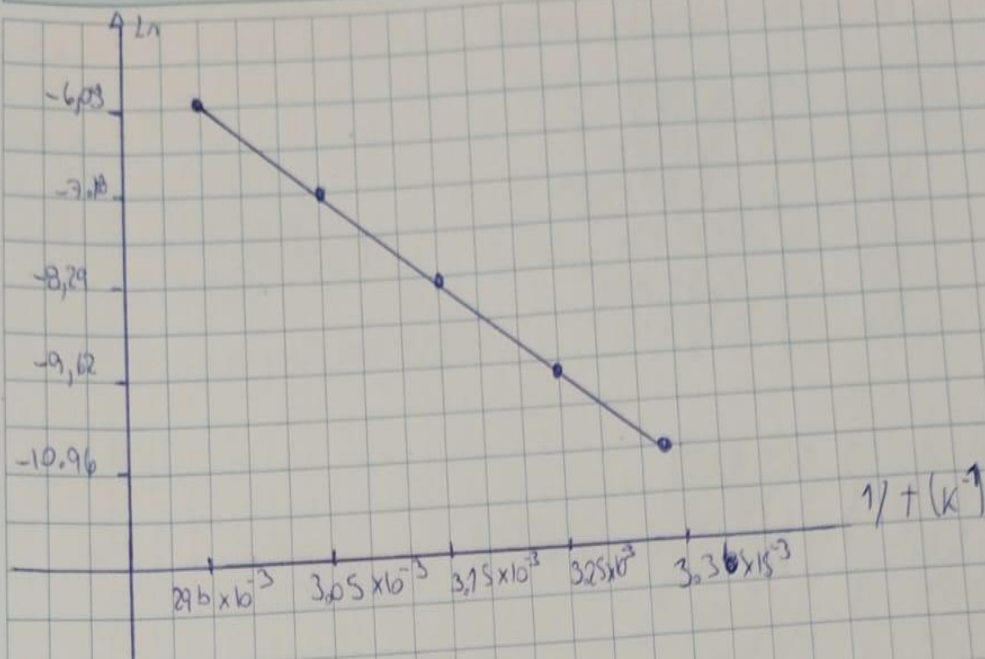
$$\ln \left(\frac{P_{\text{C}_6\text{H}_{12}}}{P_{\text{C}_6\text{H}_{12}}} \right) = k t$$

$$k = \frac{\ln (P_{\text{C}_6\text{H}_{12}} / P_{\text{C}_6\text{H}_{12}})}{t}$$

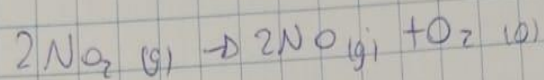
$$k = \frac{\ln (400 / 122)}{10000}$$

$$k = 0.0001 \text{ s}^{-1}$$

El orden de la reacción es 1



B.28



$$\frac{Q_p}{T_s} = 0.54/\text{s} \quad T = 800^\circ\text{C}$$

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \quad \begin{array}{l} [A] = 0.62\text{M} \\ [A] = 0.20\text{M} \end{array}$$

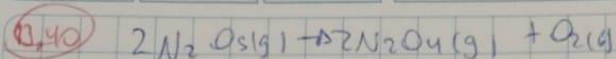
Calcular

$$\ln \frac{0.20}{0.62} = -0.54t$$

$$\ln 0.45 = -0.54t$$

$$-0.79 = -0.54t$$

$$1.46 = t \quad \rightarrow T = 1.46\text{s}$$



$T (\text{K})$	$k (\text{s}^{-1})$
298	1.74×10^{-5}
308	6.61×10^{-5}
318	2.91×10^{-4}
328	7.59×10^{-4}
338	2.40×10^{-3}

$\ln k$	$1/T (\text{K}^{-1})$
-10.96	3.36×10^{-3}
-9.62	3.25×10^{-3}
-8.29	3.15×10^{-3}
-7.18	3.05×10^{-3}
-6.03	2.96×10^{-3}

13.16

$k (\text{M}^{-1})$	$[A] (\text{M})$	$[B] (\text{M})$	Velocidad (M/s)
$k(1)$	1.50	1.50	3.20×10^{-1}
$k(2)$	1.50	2.50	2.20×10^{-1}
$k(3)$	3.00	1.50	6.40×10^{-1}

Calcular la constante de velocidad y el área de la reacción sobremanera

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

Dato $A+B \rightarrow \text{reacción}$

Entonces $x=1$ y $y=1$

Podemos A:

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

Luego del cuadro

$$k_1 = \frac{3.20 \times 10^{-1}}{(1.50)(1.50)^1} = \frac{3.2 \times 10^{-1}}{2.25 \times 10}$$

$$k_1 = 1,42 \times 10^{-2} / M \cdot s$$

Para k_2 :

$$k_2 = \frac{3,20 \times 10^{-1}}{(1,50)(2,50)} = \frac{3,2 \times 10^{-1}}{3,75}$$

$$k_2 = 0,085 \times 10^{-1} / M \cdot s$$

Para k_3 :

$$k_3 = \frac{6,40 \times 10^{-1}}{(3,00)(1,50)} = \frac{6,40 \times 10^{-1}}{4,5}$$

$$k_3 = 1,42 \times 10^{-1} / M \cdot s$$

Entonces comparando el orden

$$k_3 < k_2 < k_1$$

13.38 $\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$

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

$$7,031 = \frac{E_a}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \cdot \text{K}} \left(4,52 \times 10^{-4} \frac{1}{\text{K}} \right)$$

$$E_a = 1,035 \times 10^5 \text{ J/mol} = 103,5 \text{ kJ/mol}$$

13.39 $k = A e^{-E_a/RT} = (8,7 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}) e^{-\left[\frac{63,000 \text{ J/mol}}{(8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(1348 \text{ K})} \right]}$

$$k = (8,7 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}) (3,05 \times 10^{-10})$$

$$k = 3,0 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$$