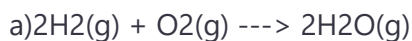


Actividad: Cinética Química

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

b) $R = -1/4 \, d[\text{NH}_3]/dt = -1/5 \, d[\text{O}_2]/dt = 1/4 \, d[\text{NO}]/dt = 3/2 \, d[\text{H}_2\text{O}]/dt$

13.8: a)

Rapidez de formación de $\text{NH}_3 = 3 \times \text{Rapidez de desaparición de } \text{H}_2$

Rapidez de formación de $\text{NH}_3 = 3 \times 0.074 \text{ M/s} = 0.222 \text{ M/s}$

b)

Rapidez de reacción de $\text{N}_2 = 3 \times \text{Rapidez de desaparición de } \text{H}_2$

Rapidez de reacción de $\text{N}_2 = 1/3 \times 0.074 \text{ M/s} = 0.0247 \text{ M/s}$

13.13:

La ecuación de la ley de rapidez es: $\text{Rapidez} = k[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]$

Simplemente sustituimos estos valores en la ecuación para calcular la rapidez de la reacción.

$\text{Rapidez} = (3.0 \times 10^{-4} \text{ M/s}) \times (0.26 \text{ M}) \times (0.080 \text{ M}) = 6.24 \times 10^{-6} \text{ M/s}$

13.14:

Datos 1:

- $[F_2]_1 = 0.10 \text{ M}$
- $[ClO_2]_1 = 0.010 \text{ M}$
- $Rapidez_1 = 1.2 \times 10^{-3} \text{ M/s}$

Datos 2:

- $[F_2]_2 = 0.10 \text{ M}$
- $[ClO_2]_2 = 0.040 \text{ M}$
- $Rapidez_2 = 4.8 \times 10^{-3} \text{ M/s}$

Usando estos datos, podemos calcular k de la siguiente manera:

Para Datos 1:

$$1.2 \times 10^{-3} \text{ M/s} = k * (0.10 \text{ M}) * (0.010 \text{ M})$$

Para Datos 2:

$$4.8 \times 10^{-3} \text{ M/s} = k * (0.10 \text{ M}) * (0.040 \text{ M})$$

Resolvamos para k utilizando cualquiera de los conjuntos de datos:

$$k = (1.2 \times 10^{-3} \text{ M/s}) / [(0.10 \text{ M}) * (0.010 \text{ M})] = 1.2 \times 10^3 \text{ L/(mol*s)}$$

Ahora que tenemos el valor de k , podemos usarlo para calcular la rapidez en el momento en que $[F_2] = 0.010 \text{ M}$ y $[ClO_2] = 0.020 \text{ M}$:

$$Rapidez = k * [F_2] * [ClO_2]$$

$$Rapidez = (1.2 \times 10^3 \text{ L/(mol*s)}) * (0.010 \text{ M}) * (0.020 \text{ M})$$

$$Rapidez = 2.4 \times 10^{-4} \text{ M/s}$$

Por lo tanto, la rapidez de la reacción en el momento en que $[F_2] = 0.010 \text{ M}$ y $[ClO_2] = 0.020 \text{ M}$ es de $2.4 \times 10^{-4} \text{ M/s}$.

13.15:

Los datos proporcionados son los siguientes:

1. $[A] = 1.50 \text{ M}$, $[B] = 1.50 \text{ M}$, Velocidad $= 3.2 \times 10^{-1} \text{ M/s}$
2. $[A] = 1.50 \text{ M}$, $[B] = 2.50 \text{ M}$, Velocidad $= 3.2 \times 10^{-1} \text{ M/s}$
3. $[A] = 3.00 \text{ M}$, $[B] = 1.50 \text{ M}$, Velocidad $= 6.4 \times 10^{-1} \text{ M/s}$

$$\frac{\text{Velocidad}_1}{\text{Velocidad}_2} = \frac{k \cdot [A]^n \cdot [B]_1^m}{k \cdot [A]^n \cdot [B]_2^m}$$

Esto se simplifica a:

$$\frac{3.2 \times 10^{-1}}{3.2 \times 10^{-1}} = \frac{1.50^0}{1.50^0} \cdot \frac{1.50^m}{2.50^m}$$

$$1 = \frac{1.50^m}{2.50^m}$$

Resolviendo esta ecuación:

$$\frac{1}{2} = \frac{1.50^n}{3.00^n}$$

Dividimos ambos lados por 1.50^n :

$$\frac{1}{2} = \left(\frac{1.50}{3.00} \right)^n$$

$$\frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2} \right)^n$$

$$3.2 \times 10^{-1} = k \cdot (1.50^1) \cdot (1.50^0)$$

$$3.2 \times 10^{-1} = 1.5k$$

Finalmente, resolvemos para k :

$$k = \frac{3.2 \times 10^{-1}}{1.5} = 2.13 \times 10^{-1} \text{ M/s}$$

13.16 Considere la siguiente reacción: $X + Y \rightarrow$

Z

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)

$$V = k[X]^a[Y]^b$$

Experimentos: 2 y 5

X v_i

0.20 → 0.127

0.40 → 0.509

Aumenta

$$2^a = 4$$

$$2^2 = 4$$

$$a = 2$$

Experimentos: 2 y 4

Y: v_i

0.30 → 0.127

0.60 → 0.254

Aumenta

$$2^b = 2$$

$$2^1 = 2$$

$$b = 1$$

Orden global de la reacción $2+1=3$

b)

Primero calcularemos la constante de uno de los experimentos: experimento 3

$$V = k[X]^2[Y]^3$$

$$1.02 \text{ M/s} = k[0.40 \text{ M}]^2[0.60 \text{ M}]^3$$

$$1.02 \text{ M/s} \div [0.40 \text{ M}]^2[0.60 \text{ M}]^3 = k$$

$$1.02 \text{ M/s} \div [0.16 \text{ M}^2][0.216 \text{ M}^3] = k$$

$$1.02 \text{ M/s} \div [0.03456 \text{ M}^5] = k$$

$$k = 29.5 \text{ M}^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k = 29.5 \text{ M}^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Ahora procederemos a determinar la rapidez inicial de desaparición: $[X] = 0.30 \text{ M}$ y $[Y]$

$$= 0.40 \text{ M}$$

$$V = k[X]^2[Y]^3$$

$$V = (29.5 \text{ M}^{-5} \text{ s}^{-1})(0.30 \text{ M})^2(0.40 \text{ M})^3$$

$$V = (29.5 \text{ M}^{-5} \text{ s}^{-1})(0.09 \text{ M}^2)(0.064 \text{ M}^3)$$

$$V = 0.172 \text{ M/s}$$

13.17

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

b) rapidez = $k = 0$

c) rapidez = $k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2} = 1 + 1/2 = 1.5$

d) rapidez = $k[\text{NO}]^2[\text{O}_2] = 2 + 1 = 3$

13.18

a) Reacción de primer orden respecto a A:

La ecuación de la velocidad de reacción para una reacción de primer orden es:

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

Ahora, resolvemos para k :

$$k = \frac{1.6 \times 10^{-2}}{0.35} \approx 4.57 \times 10^{-2} \text{ M/s}$$

Entonces, la constante de rapidez k para una reacción de primer orden respecto a A es aproximadamente $4.57 \times 10^{-2} \text{ M/s}$.

b) Reacción de segundo orden respecto a A:

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

ción para una reacción de segundo orden es:

Resolvemos para k :

$$k = \frac{1.6 \times 10^{-2}}{(0.35)^2} \approx 0.164 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

13.27

a)

$$\tau = \frac{1}{k[NOBr]_0}$$

Donde:

- τ es la constante de tiempo.
- k es la constante de rapidez.
- $[NOBr]_0$ es la concentración inicial de NOBr.

Para este caso, τ es igual a:

$$\tau = \frac{1}{(0.80 \text{ M/s}) \cdot (0.086 \text{ M})} \approx 14.53 \text{ s}$$

b)

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

Donde:

- $[NOBr]_t$ es la concentración de NOBr en el tiempo t .
- $[NOBr]_0$ es la concentración inicial de NOBr.
- k es la constante de rapidez.
- t es el tiempo.

Sustituyendo los valores conocidos:

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

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

Donde:

- $t_{\frac{1}{2}}$ es la vida media.
- k es la constante de rapidez.
- $[NOBr]_0$ es la concentración inicial de NOBr.

Calculamos $t_{\frac{1}{2}}$ para dos casos diferentes: cuando $[NOBr]_0 = 0.072 \text{ M}$
 $[NOBr]_0 = 0.054 \text{ M}$.

Para el primer caso, con $[NOBr]_0 = 0.072 \text{ M}$:

$$t_{\frac{1}{2_1}} = \frac{1}{(0.80 \text{ M/s}) \cdot (0.072 \text{ M})}$$

Para el segundo caso, con $[NOBr]_0 = 0.054 \text{ M}$:

$$t_{\frac{1}{2_2}} = \frac{1}{(0.80 \text{ M/s}) \cdot (0.054 \text{ M})}$$

13.28

$$\frac{1}{[NO_2]_t} = \frac{1}{[NO_2]_0} + kt$$

Sustituyendo los valores conocidos:

$$[NO_2]_0 = 0.62 \text{ M}$$

$$[NO_2]_t = 0.28 \text{ M}$$

$$k = 0.54 \text{ M/s}$$

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

Vamos a resolver esta ecuación para encontrar el tiempo t :

$$\frac{1}{0.28} - \frac{1}{0.62} = 0.54t$$

Primero, calculemos el valor de $\frac{1}{0.28} - \frac{1}{0.62}$:

$$\frac{1}{0.28} - \frac{1}{0.62} \approx 3.5714 - 1.6129 \approx 1.9585$$

Ahora, divide ese valor por 0.54 para encontrar el tiempo t :

$$t \approx \frac{1.9585}{0.54} \approx 3.6285 \text{ s}$$

13.38

$$\frac{k_{250^\circ\text{C}}}{k_{150^\circ\text{C}}} = 1.50 \times 10^3$$

Utilizamos la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Donde k es la constante de rapidez, A es el factor de frecuencia, E_a es la energía de activación, R es la constante de los gases (8.314 J/(mol·K)), y T es la temperatura en Kelvin.

Tomamos el logaritmo natural (ln) de ambos lados de la ecuación:

$$\ln\left(\frac{k_{250^\circ\text{C}}}{k_{150^\circ\text{C}}}\right) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{250^\circ\text{C}}} - \frac{1}{T_{150^\circ\text{C}}}\right)$$

Sustituimos los valores de temperatura en Kelvin (250°C = 523.15 K y 150°C = 423.15 K):

$$\ln\left(\frac{1.50 \times 10^3}{1}\right) = -\frac{E_a}{8.314} \left(\frac{1}{523.15} - \frac{1}{423.15}\right)$$

Simplificamos la ecuación:

$$\ln(1.50 \times 10^3) = -\frac{E_a}{8.314} (0.0019 \text{ K}^{-1})$$

Resolvemos para E_a :

$$\ln(1.50 \times 10^3) = -\frac{E_a}{8.314} \cdot 0.0019 \text{ K}^{-1}$$

$$E_a = -\frac{8.314 \cdot 0.0019 \text{ K}^{-1}}{\ln(1.50 \times 10^3)}$$

Calculamos E_a :

$$E_a \approx 71.6 \text{ kJ/mol}$$

13.41

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Donde:

- k es la constante de rapidez.
- A es el factor de frecuencia ($8.7 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$).
- E_a es la energía de activación (63 kJ/mol).
- R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$).
- T es la temperatura en Kelvin.

Primero, necesitamos convertir la temperatura de 75°C a Kelvin:

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

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

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

Primero, calculamos el exponente:

$$-\frac{63 \text{ kJ/mol}}{(8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}))(348.15 \text{ K})}$$

$$\approx -6.58$$

Ahora, utilizamos el valor del exponente para calcular la constante de rapidez k :

$$k \approx (8.7 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}) \cdot e^{-6.58}$$

$$k \approx (8.7 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}) \cdot 0.001316$$

$$k \approx 1.146 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

13.55

a)

$$\text{Rapidez} = k[\text{NO}][\text{Cl}_2]$$

$$1 + 1 = 2$$

b)

b) Respecto al mecanismo de reacción propuesto, que consta de dos etapas:

1. $\text{NO}(g) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{NOCl}_2(g)$
2. $\text{NOCl}_2(g) + \text{NO}(g) \rightarrow 2\text{NOCl}(g)$

Si este mecanismo es correcto, entonces las etapas individuales deben sumarse para dar la ley de rapidez global que hemos observado en la reacción global. La ley de rapidez global para la reacción global $2\text{NO}(g) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow 2\text{NOCl}(g)$ es $k[\text{NO}][\text{Cl}_2]$, que implica un orden de reacción de 2.

Para que las etapas se sumen y den lugar a la ley de rapidez global, la segunda etapa debe ser más lenta que la primera, ya que la etapa más lenta determina la rapidez de la reacción global. En otras palabras, la rapidez de la etapa 2 debe ser la etapa limitante para que la reacción global sea de segundo orden en NO y Cl_2 .

Por lo tanto, podemos concluir que en este mecanismo propuesto, la segunda etapa ($\text{NOCl}_2(g) + \text{NO}(g) \rightarrow 2\text{NOCl}(g)$) es más lenta que la primera etapa ($\text{NO}(g) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{NOCl}_2(g)$) y, por lo tanto, determina la rapidez de la reacción global.