

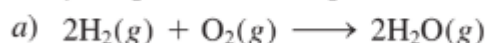
Balotario: Cinética Química

En el siguiente material: Raymond Chang - Capítulo 13

<https://drive.google.com/file/d/12gUSEBcoeuph76eyz1H0cIMpzJ9spm7b/view?usp=sharing>

1. La rapidez de una reacción:

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:

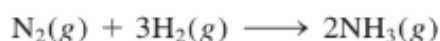


RPTA:

a) $V = -1/2 [\text{H}_2]/t = - [\text{O}_2]/t = 1/2 [\text{H}_2\text{O}]/t$

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

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?

RPTA:

a) $-1/3 (0,074) = 1/2 V_{\text{NH}_3}$

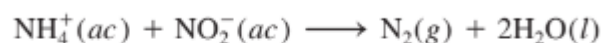
$-0,049 \text{ M/s} = V_{\text{NH}_3}$

b) $-V_{\text{N}_2} = -1/3 (0,074)$

$0,02467 \text{ M/s} = V_{\text{N}_2}$

2. Ley de rapidez:

13.13 La ley de rapidez para la reacción



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

RPTA: Usamos la fórmula:

rapidez = $K[\text{NH}_4][\text{NO}_2]$

rapidez = $(3 \cdot 10^{-4})(0.26)(0,080) = \mathbf{6.24 \cdot 10^{-6} \text{ M/s}}$

- 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 $[ClO_2] = 0.020 M$.

RPTA:

De los datos de la tabla, se escoge un caso:

$$V = K [Fe] [ClO_2]$$

$$1,2 \cdot 10^{-3} = K (0,10)(0,01)$$

$$K = 1,2$$

Entonces:

$$V_{rx} = (1,2)[Fe][ClO_2]$$

$$V_{rx} = 2,4 \times 10^{-4} M/s$$

- 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:

[A] (M)	[B] (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}

RPTA:

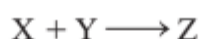
$$K_1 = 3,20 \cdot 10^{-1} / (1.50)(1.50) = 1,42 \cdot 10^{-2} / M.s$$

$$K_2 = 3,20 \cdot 10^{-1} / (1.50)(2.50) = 0,85 \cdot 10^{-1} / M.s$$

$$K_3 = 1,42 \cdot 10^{-1} / (3.00)(1.50) = 1,42 \cdot 10^{-1} / M.s$$

El orden es: $K_3 < K_2 < K_1$

- 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

RPTA:

a) $(0,40)^x / (0,20)^x = 2^x = 4 \quad x=2$

$$(0,60)^y / (0,30)^y = 2^y = 2 \quad y=1$$

$$K[x]^2[y]^1$$

El orden de la reacción es 2+1 = 3 orden

b) $K = 0,053 / (0,10M)^2 (0,50M) = 10,6M^{-2}$
 velocidad = $(10,6)(0,30)(0,40) = \mathbf{0,38 \text{ M/s}}$

13.17 Determine el orden global de las reacciones a las que se aplican las siguientes leyes de rapidez: a) rapidez = $k[NO_2]^2$, b) rapidez = k , c) rapidez = $k[H_2][Br_2]^{1/2}$, d) rapidez = $k[NO]^2[O_2]$.

RPTA:

- a) es de orden 2
- b) es de orden 0 ya que es constante e independiente de reactivos
- c) es de orden $1+1/2 = \text{orden } 3/2$
- d) es de orden $2+1 = \text{orden } 3$

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.

RPTA:

- a) en primer orden
 $1,6 \cdot 10^{-2} = K [A]$
 $1,6 \cdot 10^{-2} = K (0,35)$
 $\mathbf{0,046 = K}$
- b) en segundo orden
 $1,6 \cdot 10^{-2} = K [A]^2$
 $1,6 \cdot 10^{-2} = K (0,35)^2$
 $\mathbf{0,13 = K}$

- 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
2 000	316
4 000	248
6 000	196
8 000	155
10 000	122

RPTA:

$$K = \ln(400/122) / 10000$$

$$K = 0,0001 \cdot \text{s}^{-1}$$

El orden de la reacción es 1.

- 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
1 164	27.08

donde P es la presión total.

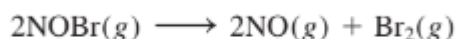
RPTA:

$$k = 1.08 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Es de orden 1

2. Relación entre la concentración de reactivos y el tiempo :

13.27 La constante de rapidez para la reacción de segundo orden



es de $0.80/M \cdot s$ a 10°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 $[\text{NOBr}]_0 = 0.054 M$.

RPTA:

a) Usando la fórmula:

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad (0,8)(22) + 1/0,086M = 3,4 \cdot 10^{-2} = \mathbf{0,034M}$$

b) Calculando la vida media

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$$

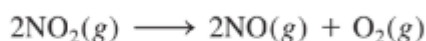
1. $t_{\frac{1}{2}} = 1/(0.8)M/s (0,072)M$

$t_{\frac{1}{2}} = \mathbf{17,36s}$

2. $t_{\frac{1}{2}} = 1/(0.8)M/s (0,054)M$

$t_{\frac{1}{2}} = \mathbf{23,15s}$

13.28 La constante de rapidez para la reacción de segundo orden



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

RPTA:

Usamos la fórmula:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$\ln(0.28)/(0,62) = -0,54t$
 $\ln(0,45) = -0,54t$
 $\mathbf{1,46s = t}$

4. Energía de activación:

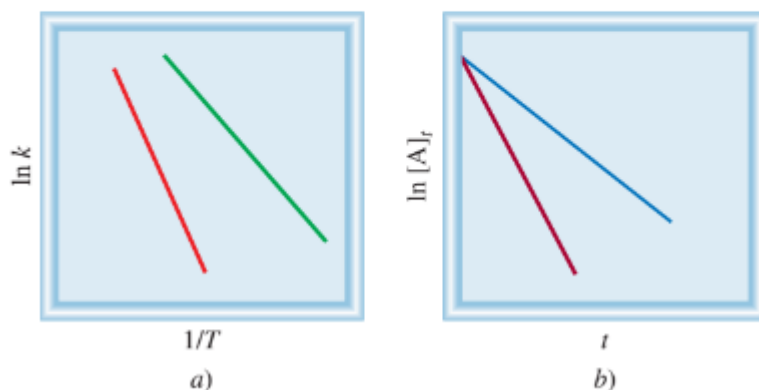
13.37 1) El diagrama en a) muestra las gráficas de $\ln k$ contra $1/T$ para dos reacciones de primer orden, donde k es la

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.

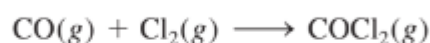
¿Cuál gráfica corresponde a una temperatura más alta?



RPTA:

- a) La gráfica en **VERDE** tiene una mayor energía de activación pues su pendiente es mayor.
- b) La gráfica en **AZUL** sería la de temperatura más alta pues la constante de rapidez es más grande a mayor temperatura.

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.

RPTA: Usamos la fórmula:

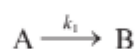
$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

$$\ln(1,5 \cdot 10^3) = E_a / 8,314 \text{ J/mol.k } (523\text{K} - 423\text{K} / (523\text{K})(423\text{K}))$$

$$7,31 = E_a / 8,314 \text{ J/mol.k } (4,52 \cdot 10^{-4} / \text{K})$$

$$E_a = 1,35 \cdot 10^5 \text{ J/mol} = \mathbf{135 \text{ KJ/mol}}$$

- 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



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 $k_1/k_2 = 2.00$?

RPTA:

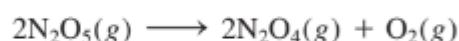
$$k = Ae^{-E_d/RT}$$

$$K = (8,7 \cdot 10^{12}) \cdot e^{-[6300/8,314 \cdot 348]}$$

$$K = (8,7 \cdot 10^{12}) (3,5 \cdot 10^{-10})$$

$$K = 3,0 \cdot 10^3$$

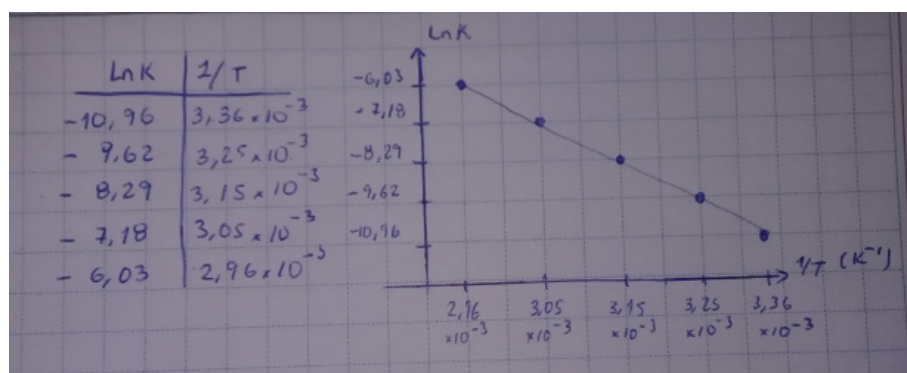
- 13.40 La variación de la constante de rapidez con la temperatura para la reacción de primer orden



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

T (K)	k (s ⁻¹)
298	1.74×10^{-5}
308	6.61×10^{-5}
318	2.51×10^{-4}
328	7.59×10^{-4}
338	2.40×10^{-3}

RPTA:



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?

RPTA:

75°C \leftrightarrow 348K

R = 8,31 J/mol

Según la fórmula:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

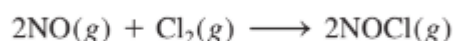
$$K = 8,7 \cdot 10^{12} e^{(-63/R \cdot 348)}$$

$$K = 8,7 \cdot 10^{12} \cdot e^{(-21,7)}$$

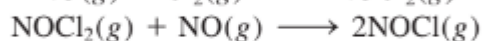
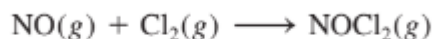
$$\mathbf{K = 3275,89}$$

5. Mecanismo de reacción:

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 rapidezces relativas de estas dos etapas?

RPTA:

a) Para $K[\text{NO}][\text{Cl}_2]$: el orden de la reacción es $1 + 1 = 2$

b) El mecanismo es correcto, por lo tanto la ley de la velocidad de reacción es determinada por la etapa 1 (lenta); se tiene como intermediario a NOCl_2 .

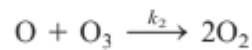
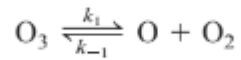
13.57 La ley de rapidez para la descomposición del ozono en oxígeno molecular



es

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

El mecanismo propuesto para este proceso es

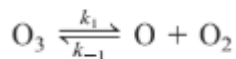


Derive la ley de rapidez a partir de estas etapas elementales. Explique con claridad las suposiciones utilizadas en su derivación. Explique por qué disminuye la rapidez cuando se aumenta la concentración de O_2 .

RPTA:

$$V = K [\text{O}_3]^2/[\text{O}_2]$$

mecanismo propuesto:



$$V = K_1[\text{O}_3]$$

$$V_1 = K_{-1} [\text{O}][\text{O}_2]$$

$$V_2 = K_2 [\text{O}][\text{O}_3]$$

$$[\text{O}_3] = [\text{O}][\text{O}_2]$$

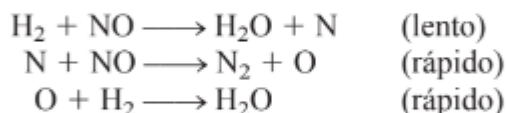
$$m\text{O}_3 = m\text{O} + m\text{O}_2$$

13.58 La ley de rapidez para la reacción

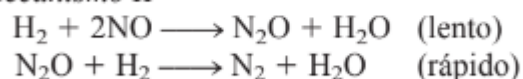


es rapidez = $k[\text{H}_2][\text{NO}]^2$. ¿Cuáles de los siguientes mecanismos deben ser descartados con base en la expresión de rapidez observada?

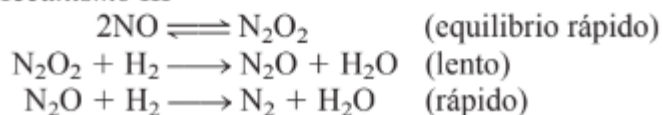
Mecanismo I



Mecanismo II



Mecanismo III



RPTA: Se descartan los mecanismos **I y III**, ya que estos no cumplen con el segundo requisito de las etapas elementales, el cual el PASO DETERMINANTE debe ser la misma que la ley de rapidez proporcionada.

- La suma de las etapas elementales debe dar la ecuación global balanceada para la reacción.
- El paso determinante de la reacción debe predecir la misma ley de rapidez que la que se determina de manera experimental.