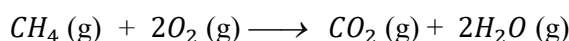


Cinética Química

Raymond Chang – CAPÍTULO 13
Condor Caruajulca, Evelin Teodora – 23190118

Ejemplo 13.1

Ejercicio de práctica Escriba la expresión de la rapidez para la siguiente reacción:

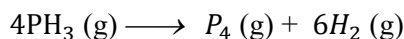


Los coeficientes son 1,2,1 y 2 por lo que

$$\text{rapidez} = -\frac{\Delta[\text{CH}_4]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[2\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

Ejemplo 13.2

Ejercicio de práctica Considere la reacción



Suponga que, en un momento determinado durante la reacción, se está formando el hidrógeno molecular con una rapidez de 0.078 M/s.

Los coeficientes son 4,1 y 6 por lo que

$$\text{rapidez} = -\frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{PH}_3]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{P}_4]}{\Delta t} = \frac{1}{6} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t}$$

Tenemos:

$$\frac{1}{6} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{6} (0,078 \text{ M/s})$$

$$\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = 0,013 \text{ M/s}$$

a) ¿A qué rapidez se está formando el P_4 ?

$$\frac{\Delta[\text{P}_4]}{\Delta t} = \frac{1}{6} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t}$$

Así que,

$$\frac{\Delta[\text{P}_4]}{\Delta t} = \frac{1}{6} (0,078 \text{ M/s})$$

$$\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = 0,013 \text{ M/s}$$

b) ¿Con qué rapidez está reaccionando el PH_3 ?

$$-\frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{PH}_3]}{\Delta t} = \frac{1}{6} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t}$$

Por lo que

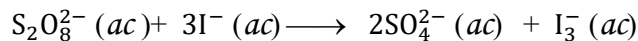
$$\frac{\Delta[\text{PH}_3]}{\Delta t} = \frac{-4}{6} (0,078 \text{ M/s})$$

$$\frac{\Delta[\text{PH}_3]}{\Delta t} = -0.052 \text{ M/s}$$

Condor Caruajulca Evelin Teodora
23190118

Ejemplo 13.3

Ejercicio de práctica La reacción del ion peroxodisulfato ($S_2O_8^{2-}$) con el ion yoduro (I^-)



A partir de los siguientes valores medidos a cierta temperatura, determine la ley de rapidez y calcule su constante de rapidez.

Experimento	$[S_2O_8^{2-}](M)$	$[I^-](M)$	Rapidez inicial (M/s)
1	0.080	0.034	2.2×10^{-4}
2	0.080	0.017	1.1×10^{-4}
3	0.16	0.017	2.2×10^{-4}

La ley de rapidez tiene la forma de

$$\text{rapidez} = k[S_2O_8^{2-}]^x[I^-]^y$$

Si se toma la proporción de las rapidezces a partir de estos dos experimentos

$$\frac{\text{rapidez}_2}{\text{rapidez}_1} = \frac{1.1 \times 10^{-4} M/s}{2.2 \times 10^{-4} M/s} = 0,5 = \frac{k(0.080)^x(0.017)^y}{k(0.080)^x(0.034)^y}$$

Por lo que tendremos

$$\frac{(0.017)^y}{(0.034)^y} = 2^{-y} = 0,5$$

$$y = 1$$

Entonces se usará el experimento 2 y 3

$$\frac{\text{rapidez}_3}{\text{rapidez}_2} = \frac{2.2 \times 10^{-4} M/s}{1.1 \times 10^{-4} M/s} = 2 = \frac{k(0.160)^x(0.017)^y}{k(0.080)^x(0.017)^y}$$

Por lo que tendremos

$$\frac{(0.160)^x}{(0.080)^x} = 2^x = 2$$

$$x = 1$$

Por lo tanto, la ley de rapidez está dada por

$$k[S_2O_8^{2-}]^1[I^-]^1 = k[S_2O_8^{2-}][I^-]$$

Es una reacción de 2 orden. Y para calcular su constante de rapidez, reemplazaremos en el experimento 1:

$$\text{rapidez} = k[S_2O_8^{2-}][I^-]$$

$$2.2 \times 10^{-4} = k[0.080][0.034]$$

$$808.82 \times 10^{-4} = k$$

Ejemplo 13.4

Ejercicio de práctica

La reacción $2A \longrightarrow B$ es de primer orden respecto a "A", con una constante de rapidez de $2.8 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ a 80°C . ¿Cuánto tiempo tomará (en segundos) para que A disminuya desde 0.88 M hasta 0.14 M ?

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

$$\ln \frac{0.14 \text{ M}}{0.88 \text{ M}} = -(2.8 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1})t$$

$$-1.83828 = -(2.8 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1})t$$

$$6565.284 \times 10^4 \text{ s} = t$$

$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

$$\ln [A]_t = -(2.8 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1})6565.284 \times 10^4 \text{ s} + \ln 0.88 \text{ M}$$

$$-1.83828 - 0.12783 = -1.96611$$

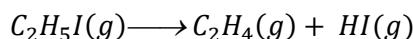
$$[A]_t = e^{-1.96611}$$

$$[A]_t = 0.14$$

Ejemplo 13.5

Ejercicio de práctica

El yoduro de etilo ($\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$) en fase gaseosa se descompone a cierta temperatura como se indica a continuación:



A partir de los siguientes datos, determine el orden de la reacción y la constante de rapidez.

Tiempo (min)	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}](\text{M})$
0	0.36
15	0.30
30	0.25
48	0.19
75	0.13

La ley de rapidez de primer orden:

$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

Si la reacción es de primer orden, una gráfica de $\ln [A]_t$ contra t (y contra x) producirá una recta con una pendiente igual a $-k$. Por lo tanto, sustituimos la presión parcial. Donde P_0 y P_t son las presiones parciales del azometano a $t = 0$ y $t = 1$,

$$\ln P_t = -kt + \ln P_0$$

Construimos la siguiente tabla de t contra $\ln P_t$.

t (s)	$\ln P_t$
0	-1.022
900	-1.204
1800	-1.386
2880	-1.661
4500	-2.040

La pendiente de la recta esta dada por

$$pendiente = \frac{(-2.040) - (-1.022)}{(4500 - 0) s}$$

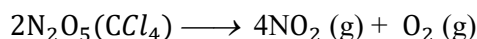
$$pendiente = -2,26 \times 10^{-4} s^{-1}$$

La pendiente es igual a $-k$, por lo que $k = 2,26 \times 10^{-4} s^{-1}$.

Ejemplo 13.6

Ejercicio de práctica

Calcule la vida media de la descomposición de N_2O_5 , estudiada en la página 577.



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

$$= \frac{0.693}{5,7 \times 10^{-4} s^{-1}}$$

$$= 0.13 \times 10^4 s^1$$

$$= 21.7 \text{ min}$$

Ejemplo 13.8

Ejercicio de práctica

La constante de rapidez de segundo orden de la descomposición del óxido nitroso (N_2O) en una molécula de nitrógeno y un átomo de oxígeno se ha medido a diferentes temperaturas:

k (1/M. s)	t (°C)
1.87×10^{-3}	600
0.0113	650
0.0569	700
0.244	750

Determina gráficamente la energía de activación para la reacción.

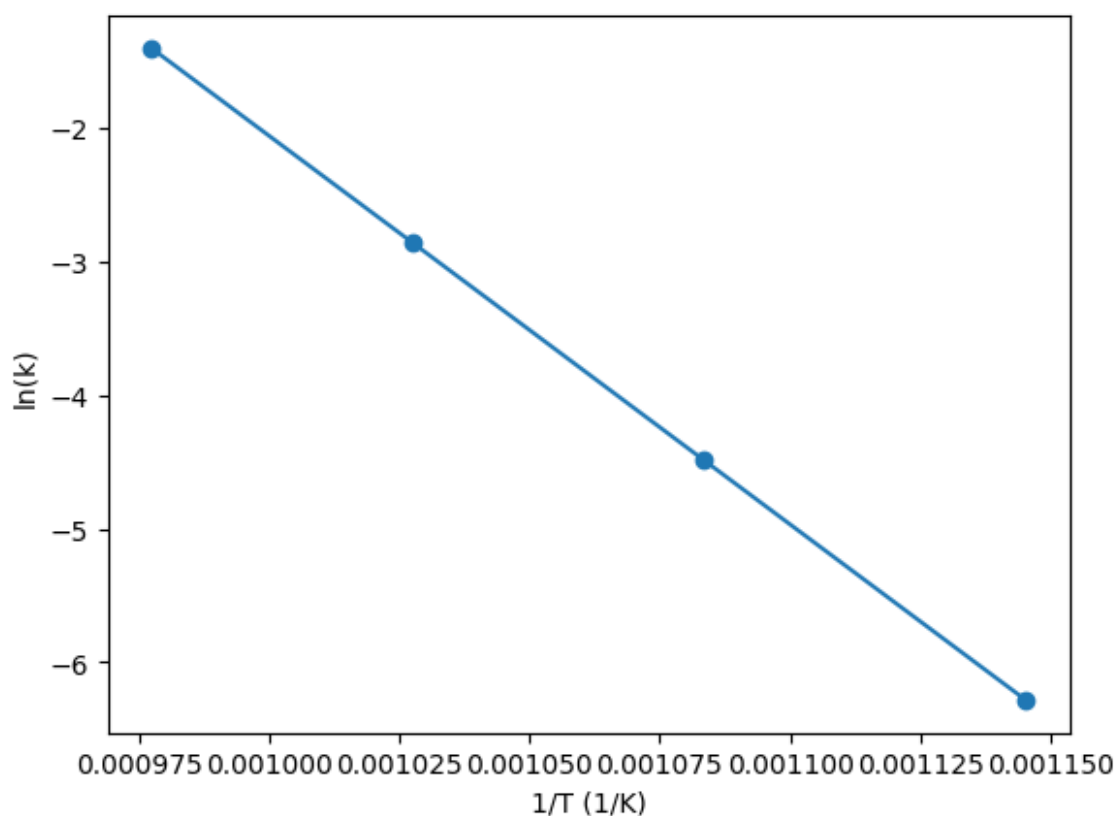
Primero arreglamos nuestra tabla a S.I.

k (1/M. s)	$\ln k$	T (°C)	$t(K)$	$1/T$ (K^{-1})
1.87×10^{-3}	-6.28	600	873.15	1.15×10^{-3}
0.0113	-4.48	650	923.15	1.08×10^{-3}
0.0569	-2.87	700	973.15	1.03×10^{-3}
0.244	-1.41	750	1023.15	0.97×10^{-3}

Considere la ecuación de Arrhenius escrita como una ecuación lineal

$$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$$

$$y = mx + b$$



La pendiente de la recta se calcula a partir de dos pares de coordenadas:

$$pendiente = \frac{(-6.28) - (-1.41)}{(1.15 - 0.97) \times 10^{-3} \times K^{-1}}$$

$$pendiente = -2.71 \times 10^4 K$$

Y de la forma lineal de la ecuación

$$pendiente = -\frac{E_a}{R} = -2.71 \times 10^4 K$$

$$E_a = (8.314 J/K \cdot mol)(-2.71 \times 10^4 K)$$

$$E_a = (22.53 \times 10^4 J/mol)$$

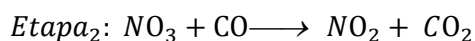
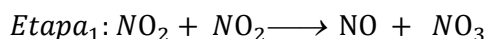
$$E_a = (2.25 \times 10^2 kJ/mol)$$

Ejemplo 13.10

Ejercicio de práctica

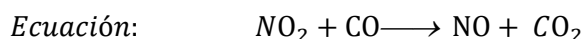
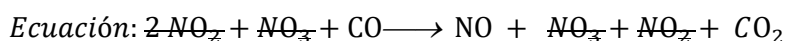
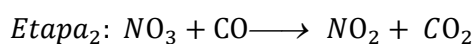
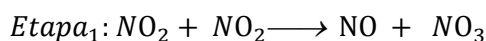
Se cree que la reacción entre NO_2 y CO para producir NO y CO_2

ocurre en dos etapas:



La ley de rapidez experimental es $\text{rapidez} = k[\text{NO}_2]^2$. a) Escriba la ecuación para la reacción global. b) Identifique el intermediario. c) ¿Qué puede decirse de las rapideces relativas de las etapas 1 y 2?

Hallamos la reacción global



Por la suma hecha se ve que el NO_3 es un intermediario, ya que se forma en la primera etapa, pero en la ecuación global desaparece.

Y para hallar la reacción parcial de las etapas tendremos

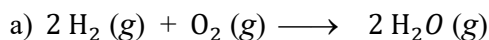
$$\text{Reacción}_{e1} = k[\text{NO}_2]^2$$

$$\text{Reacción}_{e2} = k[\text{NO}_3][\text{CO}]$$

De esto se puede determinar que la etapa 1 es determinante para la reacción además de ser lenta a comparación de la etapa 2 que será más rápida. Y la rapidez global $= k[\text{NO}_2]^2$

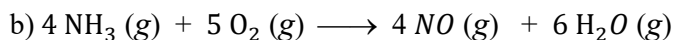
La rapidez de una reacción 13.6

Escriba las expresiones de rapidez para las siguientes reacciones, en función de la desaparición de los reactivos y la aparición de los productos:



Los coeficientes son 2,1 y 2 por lo que

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

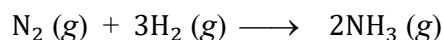


Los coeficientes son 4,5,4 y 6 por lo que

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

Ley de rapidez 13.8

Considera 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?

Los coeficientes son 1,3 y 2 por lo que

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

Tenemos:

$$-\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{3} (0,074 \text{ M/s})$$

$$\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = -0,025 \text{ M/s}$$

c) ¿A qué rapidez se está formando el NH_3 ?

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

Así que,

$$\frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = -\frac{2}{3} (-0,025 \text{ M/s})$$

$$\frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = 0,017 \text{ M/s}$$

d) ¿Con qué rapidez está reaccionando el N_2 ?

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

Por lo que

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

$$\frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = -0.025 \text{ M/s}$$

Ley de rapidez 13.12

¿De cuál de las siguientes propiedades depende la constante de rapidez de una reacción?: a) concentración de los reactivos, b) naturaleza de los reactivos, c) temperatura.

La constante de rapidez de una reacción química depende de las siguientes propiedades:

a) Concentración de los reactivos: La constante de velocidad (k) generalmente depende de la concentración de los reactivos. Las reacciones químicas suelen seguir una relación de velocidad directa con respecto a la concentración de los reactivos. En muchas reacciones, el aumento de la concentración de los reactivos conlleva un aumento en la velocidad de reacción.

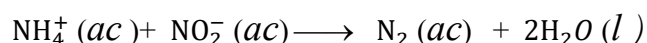
b) Naturaleza de los reactivos: La constante de velocidad también puede depender de la naturaleza de los reactivos y de la estructura de las moléculas que participan en la reacción. Algunas reacciones pueden ser más sensibles a la estructura o la forma de las moléculas, y esto puede influir en la constante de velocidad.

c) Temperatura: La temperatura es una de las propiedades más significativas que afecta la constante de velocidad. A medida que aumenta la temperatura, la constante de velocidad generalmente aumenta debido al aumento en la energía cinética de las moléculas y la probabilidad de que colisionen con la energía de activación requerida para la reacción. La dependencia de la temperatura se describe mediante la ecuación de la ley de Arrhenius.

En resumen, la constante de velocidad de una reacción depende de la concentración de los reactivos, la naturaleza de los reactivos y la temperatura. Cada una de estas variables puede influir en la velocidad de reacción y, por lo tanto, en el valor de la constante de velocidad.

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

La ley de rapidez tiene la forma de

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

$$\text{rapidez} = 3.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} [0.26 \text{ M}]^1 [0.08 \text{ M}]^1$$

$$\text{rapidez} = 624 \text{ M} \cdot \text{s}$$

Ley de rapidez 13.14

Con los datos de la tabla 13.2 calcule la rapidez de la reacción en el momento en que $[F_2] = 0.010 \text{ M}$ y $[ClO_2] = 0.020 \text{ M}$.

$[F_2](M)$	$[ClO_2](M)$	Rapidez inicial (M/s)
0.10	0.010	1.2×10^{-3}
0.10	0.040	4.8×10^{-3}
0.20	0.0100	2.4×10^{-3}

La ley de rapidez está dada por

$$\text{rapidez} = k[F_2][ClO_2]$$

Es una reacción de 2 orden. Y para calcular su constante de rapidez, reemplazaremos en el experimento 1:

$$\text{rapidez} = k[F_2][ClO_2]$$

$$1.2 \times 10^{-3} = k[0.10 \text{ M}][0.010 \text{ M}]$$
$$1.2 = k$$

Entonces la rapidez

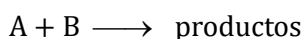
$$\text{rapidez} = k[F_2][ClO_2]$$

$$\text{rapidez} = 1.2 [0.010 \text{ M}][0.020 \text{ M}]$$

$$\text{rapidez} = 2.4 \times 10^{-4}$$

Ley de rapidez 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	3.2×10^{-1}
1.50	2.50	3.2×10^{-1}
3.00	1.50	6.4×10^{-1}

La ley de rapidez tiene la forma de

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

Si se toma la proporción de las rapidezces a partir de estos dos experimentos

$$\frac{\text{rapidez}_2}{\text{rapidez}_1} = \frac{3.2 \times 10^{-1} \text{ M/s}}{3.2 \times 10^{-1} \text{ M/s}} = 1 = \frac{k(1.50)^x(2.50)^y}{k(1.50)^x(1.50)^y}$$

Por lo que tendremos

$$\frac{(2.50)^y}{(1.50)^y} = 1.67^{-y} = 1$$

$$y = 0$$

Entonces se usará el experimento 2 y 3

$$\frac{\text{rapidez}_3}{\text{rapidez}_2} = \frac{6.4 \times 10^{-1} M/s}{3.2 \times 10^{-1} M/s} = 2 = \frac{k(3.00)^x(1.50)^y}{k(1.50)^x(2.50)^y}$$

Por lo que tendremos

$$\frac{(3.000)^x}{(1.500)^x} = 2^x = 2$$

$$x = 1$$

Por lo tanto, la ley de rapidez está dada por

$$k[A]^x[B]^y = k[A]$$

Es una reacción de 1 orden. Y para calcular su constante de rapidez, reemplazaremos en el experimento 1:

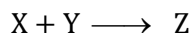
$$\text{rapidez} = k[A]$$

$$3.2 \times 10^{-1} M/s = k[1.50 M]$$

$$0.21 \times s^{-1} = k$$

Ley de rapidez 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
1.020	0.40	0.60
0.254	0.20	0.60
0.509	0.40	0.30

La ley de rapidez general para una reacción genérica $aX + bY \longrightarrow Z$ es:

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

Para determinar el orden de la reacción, podemos utilizar los datos proporcionados para calcular las velocidades iniciales de desaparición de X y Y en función de sus concentraciones iniciales.

Los coeficientes son a y b por lo que

$$\text{rapidez} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[X]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[Y]}{\Delta t}$$

Luego, examinaremos cómo cambian estas velocidades con cambios en las concentraciones.

Primero, calcularemos los órdenes de la reacción (x e y) utilizando los datos proporcionados. Para determinar el orden de la reacción con respecto a X, podemos comparar los valores de la rapidez inicial mientras mantenemos la concentración de Y constante. Usaremos los datos 3 y 2:

$$\frac{\text{rapidez}_3}{\text{rapidez}_2} = \frac{0.254 \text{ M/s}}{1.020 \text{ M/s}} = \frac{k(0.20)^x(0.60)^y}{k(0.40)^x(0.60)^y}$$

Por lo que tendremos

$$\frac{(0.20)^x}{(0.40)^x} = \frac{0.254 \text{ M/s}}{1.020 \text{ M/s}} \approx \frac{1}{4}$$

$$x = 2$$

Ahora usaremos 3 y 5:

$$\frac{\text{rapidez}_5}{\text{rapidez}_3} = \frac{0.509 \text{ M/s}}{1.02 \text{ M/s}} = \frac{k(0.40)^x(0.30)^y}{k(0.40)^x(0.60)^y}$$

Por lo que tendremos

$$\frac{(0.30)^y}{(0.60)^y} = 2^{-y} \approx \frac{1}{2}$$

$$y = 1$$

Por lo tanto, la ley de rapidez está dada por

$$k[A]^x[B]^y = k[A][B]$$

Es una reacción de 2 orden. Y para calcular su constante de rapidez, reemplazaremos en el experimento 1:

$$\text{rapidez} = k[A][B]$$

$$0.053 \text{ M.s} = k[0.10 \text{ M}][0.50 \text{ M}]$$

$$1.06 \times \text{M}^{-1} \times \text{s}^{-1} = k$$

Tenemos de X cuando su concentración es 0.30 M y la de Y es 0.40 M. Para hallar su velocidad:

$$\text{rapidez} = k[A][B]$$

$$\text{rapidez} = 1.06 \times \text{M}^{-1} \times \text{s}^{-1} [0.30 \text{ M}] [0.40 \text{ M}]$$

$$\text{rapidez} = 0.1272 \text{ M} \times \text{s}^{-1}$$

Ley de rapidez 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 = $k[\text{H}_2][\text{Br}_2]$, d) rapidez = $k[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$.

El orden global de una reacción química se determina sumando los exponentes de las concentraciones de los reactivos en la ecuación de la ley de rapidez. Vamos a analizar cada una de las leyes de rapidez dadas:

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

En esta ley de rapidez, el exponente de $[\text{NO}_2]$ es 2. Por lo tanto, el orden global de la reacción es 2.

b) Rapidez = k

En esta ley de rapidez, no hay dependencia de ninguna concentración de reactivo. La rapidez es constante y no varía con la concentración de los reactivos. Por lo tanto, el orden global de la reacción es 0.

c) Rapidez = $k [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}$

En esta ley de rapidez, los exponentes de $[\text{H}_2]$ es 1 y de $[\text{Br}_2]$ es $\frac{1}{2}$. Por lo tanto, el orden global de la reacción es $1 + \frac{1}{2} = 3/2$.

d) Rapidez = $k [\text{NO}_2]^2 [\text{O}_2]$

En esta ley de rapidez, el exponente de $[\text{NO}_2]$ es 2 y el exponente de $[\text{O}_2]$ es 1. Por lo tanto, el orden global de la reacción es $2 + 1 = 3$.

Resumiendo, el orden global de las reacciones dadas es:

a) 2 b) 0 c) 1.5 y d) 3

Ley de rapidez 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.

La ley de rapidez tiene la forma de

$$\text{rapidez} = k[A]^x$$

a) Si se toma de primer orden respecto de A

$$k = \frac{\text{rapidez}}{[A]^x}$$

$$k = \frac{1.6 \times 10^{-2} \text{ M/s}}{[0.35 \text{ M}]^1}$$

$$k = 4.57 \times 10^{-2} \times \text{s}^{-1}$$

b) Si se toma de segundo orden respecto de A

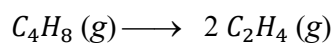
$$k = \frac{\text{rapidez}}{[A]^x}$$

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

$$k = 13.06 \times 10^{-2} \times \text{s}^{-1}$$

Ley de rapidez 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)	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}](\text{mmHg})$
0	400
2 000	316
4 000	248
6 000	196
8 000	155
10 000	122

Dado que la reacción es de primer orden, la ley de velocidad toma la forma:

$$\text{Rapidez} = k [\text{C}_4\text{H}_8]$$

Construimos la siguiente tabla

Tiempo (s)	$[C_2H_5I](\text{mmHg})$	$\ln P_t$
0	400	5.99
2 000	316	5.75
4 000	248	5.51
6 000	196	5.28
8 000	155	5.04
10 000	122	4.80

La pendiente de la recta está dada por

$$\text{pendiente} = \frac{(4.80) - (5.99)}{(10\,000 - 0) \text{ s}}$$

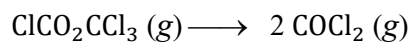
$$\text{pendiente} = -1.19 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

La pendiente es igual a $-k$, por lo que

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

Ley de rapidez 13.20

Se estudio 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.

Dado que la reacción es de primer orden, la ley de velocidad toma la forma:

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

Construimos la siguiente tabla

Tiempo (s)	P (mmHg)	ln P _t
0	15.76	2.76
181	18.88	2.94
513	22.79	3.13
1 164	27.08	3.30

La pendiente de la recta está dada por

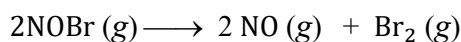
$$pendiente = \frac{(3.30-2.76)}{(1\,164 - 0) s}$$

$$pendiente = 4.64 \times 10^{-4} s^{-1}$$

La pendiente es igual a $-k$, por lo que $k = -4.64 \times 10^{-4} s^{-1}$.

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.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 $[\text{NOBr}]_0 = 0.072 \text{ M}$ y cuando $[\text{NOBr}]_0 = 0.054 \text{ M}$.

La reacción es de segundo orden, podemos utilizar la siguiente ecuación de la ley de rapidez es:

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

Para a) calcular la concentración de NOBr después de 22 s, podemos utilizar la ecuación de la velocidad de reacción de segundo orden.

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

$$\frac{1}{[\text{NOBr}]_t} = 0.80 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 22 \text{ s} + \frac{1}{0.086 \text{ M}}$$

$$[\text{NOBr}]_t = 29.23 \text{ M}^{-1}$$

Entonces, la concentración de NOBr después de 22 s es 29.23 M^{-1}

Para b) calcular la vida media, utilizaremos la siguiente ecuación para una reacción de segundo orden:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k(\text{NOBr})}$$

$$= \frac{0.693}{0.80 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 0.072 \text{ M}}$$

$$= 12.12 \text{ s}^1$$

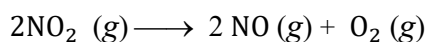
$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k(\text{NOBr})}$$

$$= \frac{0.693}{0.80 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 0.054 \text{ M}}$$

$$= 16.04 \text{ s}^1$$

Relación entre la concentración de reactivos y el tiempo 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 ?

La reacción es de segundo orden, podemos utilizar la siguiente ecuación de la ley de rapidez es:

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

Para calcular el tiempo podemos utilizar la ecuación de la velocidad de reacción de segundo orden.

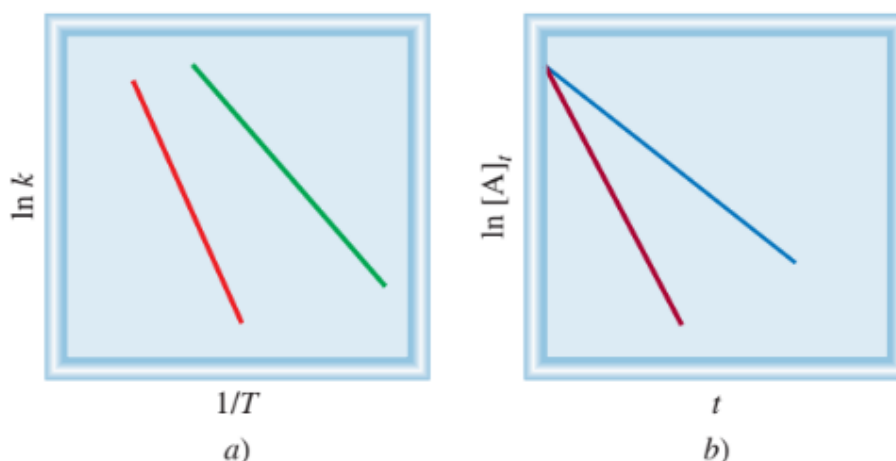
$$\frac{1}{[\text{NO}_2]_t} = kt + \frac{1}{[\text{NO}_2]_o}$$

$$\frac{1}{0.28} = k \cdot t + \frac{1}{0.62}$$

$$t = 3.63 \text{ s}$$

Energía de activación 13.37

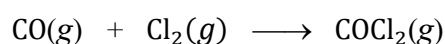
1) El diagrama en a) muestra las gráficas de $\ln k$ contra $1/T$ para dos reacciones de primer orden, donde k es la constante de rapidez y T es la temperatura absoluta. ¿Cuál reacción tiene una mayor energía de activación? 2) El diagrama en b) muestra las gráficas para una reacción de primer orden a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



- 1) Para determinar cuál de las dos reacciones de primer orden tiene una mayor energía de activación, se debe examinar las gráficas de $\ln(k)$ de contra $1/T$. La energía de activación está relacionada con la pendiente, cuanto más empinada sea la pendiente (mayor inclinación), mayor será la energía de activación. En otras palabras, la reacción de la línea roja tiene la pendiente más pronunciada por lo que tendrá una mayor energía de activación.
- 2) En el segundo diagrama, donde se muestran las gráficas a dos diferentes temperaturas, la gráfica que corresponde a una temperatura más alta será aquella con una pendiente más pronunciada en la gráfica $\ln(A)t$ de contra t . A temperaturas más altas, la energía cinética de las moléculas es mayor, lo que aumenta la velocidad de las reacciones químicas, y esto se refleja en una pendiente más empinada en la gráfica. Por lo tanto, la línea fucsia representa la temperatura más alta en la grafica $\ln(A)t$ de contra t .

Energía de activación 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.

Para calcular la energía de activación (E_a) para esta reacción, puedes utilizar la ecuación de la ley de Arrhenius y la relación de velocidad de reacción a dos temperaturas diferentes

$$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$$

Donde:

$$\ln k_1 = \left(-\frac{E_{a1}}{R}\right) \left(\frac{1}{T_1}\right) + \ln A_1$$

$$\ln k_2 = \left(-\frac{E_{a2}}{R}\right) \left(\frac{1}{T_2}\right) + \ln A_2$$

La rapidez tiene la forma de

$$k_1 = k_2(1.50 \times 10^3)$$

$$T_1 = 250^\circ\text{C} = 523 \text{ K}$$

$$T_2 = 150^\circ\text{C} = 423 \text{ K}$$

$$A_1 = A_2 \text{ y } E_{a1} = E_{a2}$$

Con las temperaturas en kelvin (T_1 y T_2) y la constante de los gases ideales (R), se calcula E_a :

$$\ln k_2(1.50 \times 10^3) = \left(-\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{523 \text{ K}}\right) + \ln A$$

$$\ln k_2 = \left(-\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{423 \text{ K}}\right) + \ln A$$

Se puede dividir la ecuación:

$$\ln \frac{k_2(1.50 \times 10^3)}{k_2} = \left(\frac{E_a}{R}\right)\left(-\frac{1}{523 \text{ K}} + \frac{1}{423 \text{ K}}\right)$$

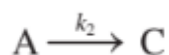
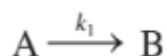
$$\ln (1.50 \times 10^3) = \left(\frac{E_a}{R}\right) 0.45 \times 10^{-3} \times \text{K}^{-1}$$

$$7.31 = (E_a) 5.41 \times 10^{-5}$$

$$1.35 \times 10^5 = (E_a)$$

Energía de activación 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 $k_1/k_2 = 2.00$?

Para encontrar la temperatura a la cual $k_1/k_2 = 2.00$ con las energías de activación dadas, se usa la ecuación de Arrhenius para k_1 y k_2

$$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$$

Donde:

$$\ln k_1 = \left(-\frac{E_{a1}}{R}\right) \left(\frac{1}{T_1}\right) + \ln A_1$$

$$\ln k_2 = \left(-\frac{E_{a2}}{R}\right) \left(\frac{1}{T_2}\right) + \ln A_2$$

Para comparar k_1 y k_2 , se puede dividir la ecuación de k_1 por la ecuación de k_2 :

$$\ln \frac{k_1}{A_1} = \left(-\frac{45.3 \text{ kJ/mol}}{8.314 \text{ J/mol.K}}\right) \left(\frac{1}{320 \text{ K}}\right)$$

$$\ln \frac{k_2}{A_2} = \left(-\frac{69.8 \text{ kJ/mol}}{8.314 \text{ J/mol.K}}\right) \left(\frac{1}{320 \text{ K}}\right)$$

Si las constantes de rapidez son iguales a 320 K :

$$\frac{k_1}{A_1} = e^{-5.45 \times 10^3 \frac{1}{320 \text{ K}}}$$

$$\frac{k_2}{A_2} = e^{-8.40 \times 10^3 \frac{1}{320 \text{ K}}}$$

Sustituye los valores dados:

$$\frac{A_2}{A_1} = e^{-9.22}$$

Si $k_1/k_2 = 2.00$, cuál será la temperatura si son iguales

$$\frac{k_1}{A_1} = e^{-5.45 \times 10^3 \frac{1}{T_1}}$$

$$\frac{k_2}{A_2} = e^{-8.40 \times 10^3 \frac{1}{T_2}}$$

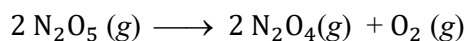
$$2.00 \times e^{-9.22} = e^{2.95 \times 10^3 \frac{1}{T}}$$

$$\frac{11.22}{2.95 \times 10^3} = \frac{1}{T}$$

$$T = 0.26 \times 10^3 = 262.92 \text{ K}$$

Energía de activación 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.

$T \text{ (K)}$	$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$
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}

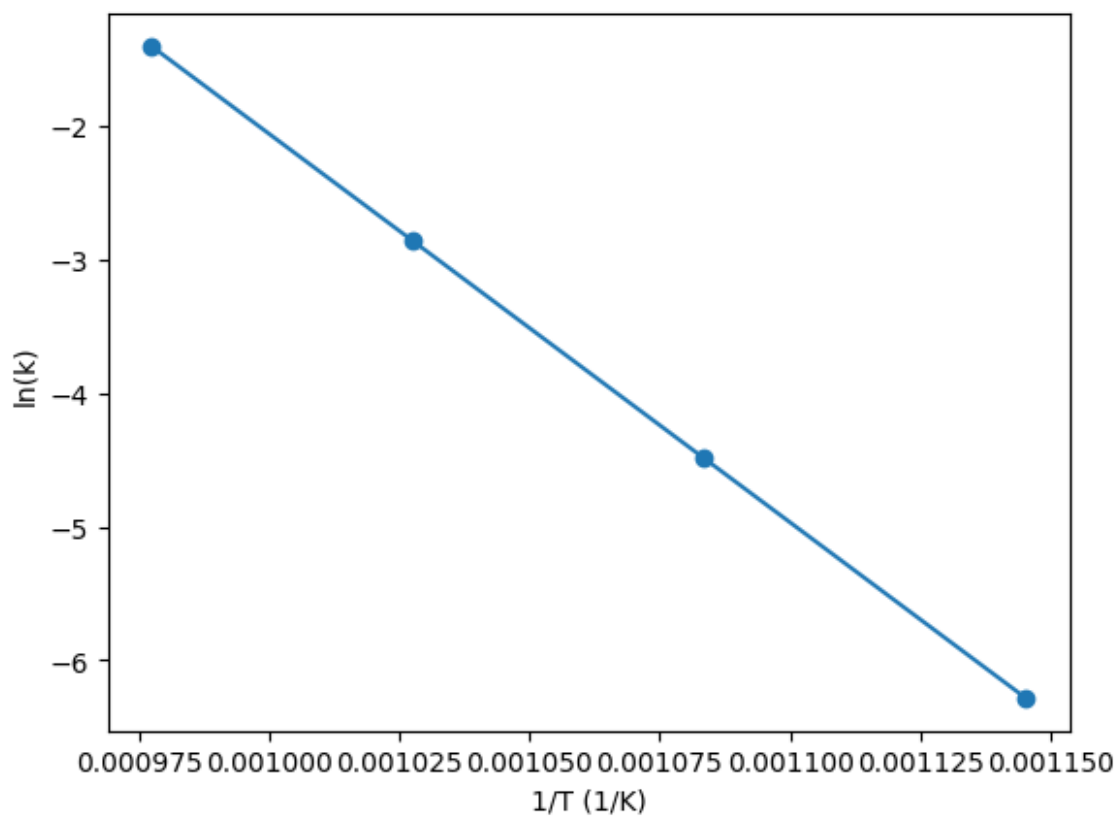
Primero construimos nuestra tabla a S.I.

$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\ln k$	$T \text{ (K)}$	$1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$
1.74×10^{-5}	-10.96	298	3.36×10^{-3}
6.61×10^{-5}	-9.62	308	3.25×10^{-3}
2.51×10^{-4}	-8.29	318	3.15×10^{-3}
7.59×10^{-4}	-7.18	328	3.05×10^{-3}
2.40×10^{-3}	-6.03	338	2.96×10^{-3}

Considere la ecuación de Arrhenius escrita como una ecuación lineal

$$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$$

$$y = mx + b$$



La pendiente de la recta se calcula a partir de dos pares de coordenadas:

$$\text{pendiente} = \frac{(-6.03) - (-10.96)}{(2.96 - 3.36) \times 10^{-3}}$$

$$\text{pendiente} = -1.23 \times 10^{-1}$$

Y de la forma lineal de la ecuación

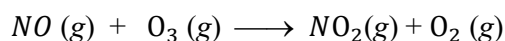
$$\text{pendiente} = -\frac{E_a}{R} = -1.23 \times 10^{-1} K$$

$$E_a = (8.314 J/K \cdot mol)(-1.23 \times 10^{-1} K)$$

$$E_a = -1.022 J/mol$$

Energía de activación 13.41

Para la reacción



el factor de frecuencia A es de $8.7 \times 10^{12} s^{-1}$ y la energía de activación es de 63 kJ/mol. ¿Cuál es la constante de rapidez para la reacción a 75°C?

Para calcular la constante de velocidad (k) de la reacción a 75°C usaremos la ecuación de la ley de Arrhenius:

$$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$$

Ahora, sustituyendo los valores en la ecuación:

$$\ln k = \left(-\frac{63 \text{ kJ/mol}}{8.314 \text{ J/mol.K}}\right) \left(\frac{1}{348 \text{ K}}\right) + \ln 8.7 \times 10^{12} s^{-1}$$

$$\ln k = (-7.58 \text{ k K}) \left(\frac{1}{348 \text{ K}}\right) + 29.79$$

$$\ln k = (-21.77) + 29.79$$

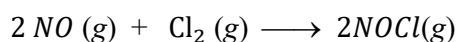
$$\ln k = (8.02)$$

$$k = 3041.2$$

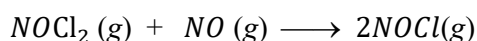
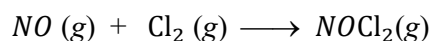
La constante de velocidad para la reacción a 75°C es $k = 3041.2$

Mecanismos de reacción 13.55

La ley de rapidez para la reacción



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:



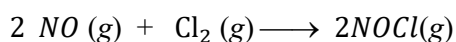
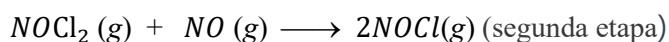
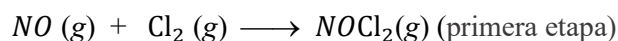
Si este mecanismo es correcto, ¿qué se puede concluir respecto de las rapidezces relativas de estas dos etapas?

a) Para determinar el orden de la reacción, podemos observar la expresión de la rapidez, que se da como:

$$\text{Rapidez} = k [NO] [Cl_2]$$

El orden de reacción se obtiene al sumar los exponentes de las concentraciones de los reactantes en la expresión de la rapidez. En este caso, el orden de reacción es 1 con respecto a $[NO]$ y 1 con respecto a $[Cl_2]$. Sumando ambos, el orden total de la reacción es $1 + 1 = 2$. Por lo tanto, la reacción es de segundo orden en términos de $[NO]$ y $[Cl_2]$.

b) El mecanismo propuesto consta de dos etapas:



La expresión de la rapidez en función de estas dos etapas sería:

$$\text{Rapidez 1} = k [NO] [Cl_2] \text{ (primera etapa)}$$

$$\text{Rapidez 2} = k [NOCl_2][NO] \text{ (segunda etapa)}$$

Si este mecanismo es correcto, entonces la etapa más lenta (la etapa limitante) determinará la velocidad de la reacción global. Esto se debe a que la velocidad global de la reacción no puede ser más rápida que su etapa más lenta.

Si asumimos que la primera etapa es más lenta que la segunda (es decir, es la etapa limitante), entonces el $NOCl_2$ será el intermedio de reacción. Entonces la expresión de rapidez será

$$\text{Rapidez 1} = k [NO] [Cl_2]$$

Mecanismos de reacción 13.57

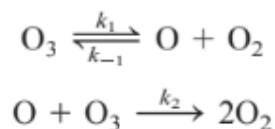
La ley de rapidez para la descomposición del ozono en oxígeno molecular



es

$$\text{rapidez} = k \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]^1}$$

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 .

La ley de velocidad es: $v = k [\text{O}_3]^2 [\text{O}_2]^{-1}$.

La orden de reacción parcial con respecto al ozono es 2 y el orden de reacción parcial respecto al oxígeno -1. Por lo que el orden de reacción global es $2-1=1$

En este ejemplo, en la primera etapa se forman átomos de oxígeno que son eliminados en la segunda etapa, porque son intermedios de reacción.

En el caso de la descomposición del ozono, la primera etapa es reversible y rápida y la segunda etapa es lenta. Esta última es la que gobierna la velocidad de reacción observada.

Las leyes de velocidades parciales en cada etapa son:

$$v_1 = k_1 [\text{O}_3]$$

$$v_2 = k_2 [\text{O}_3] [\text{O}_2]$$

Como la primera etapa es rápida y reversible y la segunda es lenta, los reactivos y productos de la primera etapa están en equilibrio (constante K_1):

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{O}_2][\text{O}]}{[\text{O}_3]}$$

por tanto, la concentración del intermedio de reacción O es la siguiente:

$$[\text{O}] = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2]}$$

Formado Descompuesto Consumido

$$k_1[O_3] = k_{-1}[O][O_2] + k_2[O][O_3]$$

$$[O] = \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$$

Como la segunda etapa es lenta
 $k_2 \ll k_{-1}$

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

Por tanto, la velocidad de formación de O₂ es:

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

Luego

$$v = k \frac{[O_3]^2}{[O_2]^1} \text{ donde } k = \frac{2 k_2 k_1}{k_{-1}}$$

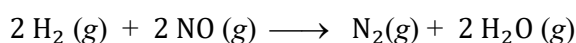
Ahora, para explicar por qué la rapidez disminuye cuando se aumenta la concentración de O₂, debemos considerar el equilibrio químico entre las especies O y O₃ en la etapa lenta.

La etapa lenta involucra la descomposición del ozono (O₃) en oxígeno molecular (O₂) y oxígeno atómico (O). A medida que aumenta la concentración de O₂, se desplaza el equilibrio hacia la izquierda (según el principio de Le Chatelier), lo que significa que se forma más O₃ a partir de O₂ y O. A medida que se forma más O₃, la concentración de O disminuye, lo que ralentiza la velocidad de la reacción global.

En resumen, la rapidez de la reacción disminuye cuando se aumenta la concentración de O₂ debido a la formación de O₃ a partir de O₂ y O en la etapa lenta. Esto desplaza el equilibrio químico hacia la izquierda y reduce la concentración de O, lo que a su vez reduce la rapidez de la reacción global.

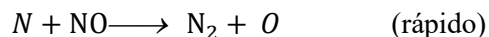
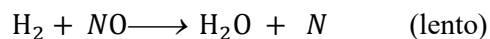
Mecanismos de reacción 13.58

La ley de rapidez para la reacción

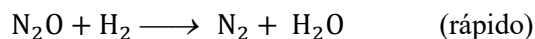
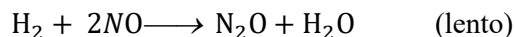


es rapidez = $k [\text{H}_2] [\text{NO}]^2$. ¿Cuáles de los siguientes mecanismos deben ser descartados con base en la expresión de rapidez observada?

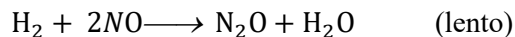
Mecanismo I



Mecanismo II



Mecanismo III



Para determinar qué mecanismo debe ser descartado con base en la expresión de rapidez observada, primero debemos comparar la expresión de rapidez del mecanismo propuesto con la expresión de rapidez experimental, que en este caso es:

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

Para el *Mecanismo I*, la expresión de rapidez sería $k_1[\text{H}_2][\text{NO}]$ ya que se usará la reacción más lenta.

Para el *Mecanismo II*, la expresión de rapidez sería $k_2[\text{H}_2][\text{NO}]^2$ ya que se usará la reacción más lenta.

Para el *Mecanismo III*, la expresión de rapidez sería $k_3[\text{H}_2][\text{NO}]^2$ ya que se usará la reacción más lenta.

En resumen, el mecanismo que debe ser descartado es el *Mecanismo I*, ya que no coincide con la expresión de rapidez experimental. Los *Mecanismos II y III* son plausibles en función de la expresión de rapidez observada.