

Cinética formal de las reacciones químicas.

1. En cinética en fase gaseosa algunas veces se usa la presión en lugar de la concentración en las ecuaciones cinéticas. Supongamos que para la reacción  $aA \rightarrow \text{productos}$  se encuentra que  $-a^{-1}dp_A/dt = k_p p_A^n$ , siendo  $k_p$  una constante y  $p_A$  la presión parcial de A.

(a) Demuestra que  $k_p = k(RT)^{1-n}$ , siendo  $k$  la constante cinética en términos de concentraciones.

(b) ¿Es válida esta relación para cualquier reacción de orden  $n$ ?

(c) Calcula  $k_p$  para una reacción en fase gaseosa con  $k = 2.00 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , a 400 K.

2. La constante de velocidad de la reacción en fase gaseosa  $2\text{NO}_2 + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2\text{F}$  vale  $k = 38 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , a  $27^\circ\text{C}$ . La reacción es de primer orden en  $\text{NO}_2$  y  $\text{F}_2$ . Calcula el número de moles de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{F}_2$  y  $\text{NO}_2\text{F}$  presentes después de 10.0 s, si se mezclan 2.00 mol de  $\text{NO}_2$  con 3.00 mol de  $\text{F}_2$  en un recipiente de  $400 \text{ dm}^3$  a  $27^\circ\text{C}$ .

3. En la descomposición de  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  (especie A) a 777 K, el tiempo necesario para que  $[A]_0$  se reduzca a  $0.69 [A]_0$ , en función de  $[A]_0$ , es:

$10^3[A]_0/(\text{mol}/\text{dm}^3)$	8.13	6.44	3.10	1.88
$t_{0.69}/\text{s}$	590	665	900	1140

Calcula el orden de la reacción y  $k_A$ , suponiendo que  $d[A]/dt = -k_A[A]^n$ .

4. En el tiempo  $t = 0$ , se introduce butadieno en un recipiente vacío a  $326^\circ\text{C}$ , siguiéndose a continuación la reacción de dimerización  $2\text{C}_4\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{12}$  por medidas de presión. Se obtuvieron los datos siguientes:

$t/\text{s}$	0	367	731	1038	1751	2550	3652	5403	7140	10600
$P/\text{torr}$	632.0	606.6	584.2	567.3	535.4	509.3	482.8	453.3	432.8	405.3

Calcula el orden de reacción, usando el método del tiempo fraccionario, y evalúa la constante de velocidad, suponiendo que  $r = k[\text{C}_4\text{H}_6]^n$ .

5. En la reacción  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ , cuya ecuación cinética es de la forma  $r = k[\text{A}]^\alpha[\text{B}]^\beta$ , un experimento con  $[\text{A}]_0 = 400 \text{ mmol dm}^{-3}$  y  $[\text{B}]_0 = 0.400 \text{ mmol dm}^{-3}$  dio los resultados siguientes:

$t/\text{s}$	0	120	240	360	$\infty$
$[\text{C}]/(\text{mmol dm}^{-3})$	0	0.200	0.300	0.350	0.400

y un experimento con  $[\text{A}]_0 = 0.400 \text{ mmol dm}^{-3}$  y  $[\text{B}]_0 = 1000 \text{ mmol dm}^{-3}$ , los siguientes:

$10^{-3}t/\text{s}$	0	69	208	485	$\infty$
$[\text{C}]/(\text{mmol dm}^{-3})$	0	0.200	0.300	0.350	0.400

Determinar la ecuación cinética y la constante de velocidad.