

Plan 293 Lic. en Química

Asignatura 44213 QUIMICA FISICA II

Grupo 1

### Presentación

Cinética y Mecanismos de las reacciones químicas.

### Programa Básico

### Objetivos

Estudio de las velocidades de las reacciones químicas y de los factores de los que dependen. Leyes cinéticas y análisis de los resultados experimentales. Interpretación de las velocidades en términos teóricos. Mecanismos por el que se verifican las reacciones químicas.

### Programa de Teoría

Tema 1.-CINÉTICA FORMAL.

Objeto de la Cinética Química.- Velocidad de reacción.- Ecuación de velocidad. Constante de velocidad. Orden de reacción.- Análisis de los datos cinéticos: Método diferencial. Ecuaciones integradas de velocidad. Tiempo de vida media. Método integral.- Influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción. Ecuación de Arrhenius.- Métodos experimentales en Cinética Química.

Tema 2.- MECANISMOS DE REACCIÓN.

Reacciones elementales: molecularidad.- Reacciones complejas: mecanismo de reacción.- Reacciones consecutivas. Aproximación del estado estacionario.- Aproximación de la etapa controlante de velocidad.- Reacciones paralelas.- Reacciones opuestas. Tiempo de relajación.- Mecanismos con formación de complejo y con preequilibrios.- Límite de validez de la ecuación de Arrhenius.- Reacciones de recombinación.

Tema 3.- CINÉTICA MOLECULAR: I. TEORÍA DE COLISIONES PARA REACCIONES BIMOLECULARES.

Teorías cinéticas.- Teoría de colisiones. Modelo de esferas rígidas.- Deducción de la ecuación de velocidad para reacciones bimoleculares.- Comparación con los datos experimentales. Factor estérico.

Tema 4.- CINÉTICA MOLECULAR: II. TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN PARA REACCIONES BIMOLECULARES.

Superficies de energía potencial.- Teoría del estado de transición: concepto de complejo activado.- Deducción de la ecuación de velocidad.- Versión termodinámica de la Teoría del estado de Transición.- Relación entre parámetros de Arrhenius y funciones termodinámicas de activación.- Comparación con los datos experimentales y con la teoría de colisiones.

Tema 5.- REACCIONES EN FASE GASEOSA.

Reacciones unimoleculares. Teoría de Lindemann.- Reacciones trimoleculares.- Reacciones complejas. Reacciones en cadena lineal y en cadena ramificada.- Reacciones en regimen no estacionario: explosiones.

---

## Tema 6.- REACCIONES EN DISOLUCIÓN.

Características generales de las reacciones en disolución.- Reacciones controladas por difusión.- Reacciones controladas químicamente.- Ecuación de Brönsted-Bjerrum.- Influencia del disolvente. Efecto cinético salino primario.- Influencia de la presión sobre la velocidad de las reacciones en disolución: volumen de activación.

## Tema 7.- CATÁLISIS.

Características del fenómeno de la catálisis.- Catálisis homogénea. Catálisis ácido-base. Catálisis enzimática. Mecanismo de Michaelis-Menten.- Inhibición.- Autocatálisis.

---

### Programa Práctico

Las clases prácticas correspondientes a estos conocimientos teóricos constituyen otra asignatura independiente.

---

### Evaluación

La calificación se compone de:

Nota de la evaluación continua = y, computa el 30% (mínimo: 2/3 de las actividades realizadas). La realización y exposición del trabajo es una calificación más que computa en este apartado.

Nota del examen final = x, computa el 70%. Nota mínima: 4.0

Calificación final:  $0.7x + 0.3y$

---

### Bibliografía

- \* Atkins, P.W, ."Physical Chemistry", Oxford University Press 5ª ed. Oxford (1994).
  - \* Avery, H.E. y Shaw, D.J.; "Cálculos básicos en química física"(cap. 6), Reverté, Barcelona (1973).
  - \* Laidler, K.J., "Cinética de Reacciones", (2 Tomos) Alhambra, Madrid, (1977).
  - \* Levine, I.N. ,"Fisicoquímica", Mcgraw-Hill, 4ª Ed. Madrid, (1996).
  - \* Logan, S. R. "Fundamentos de Cinética Química", Addison Wesley (2000).
  - \* Moore, J.W. and Pearson R.G., "Kinetics And Mechanism", Wiley, New York, (1981).
  - \* Pilling, M.J., "Reaction Kinetics", Oxford University Press, Oxford (1995).
  - \* Pratt, G.L., "Gas Kinetics", John Wiley, London (1969).
-