

Programa de la asignatura Cinética Química 2018

Asignatura: Cinética Química

Se dicta en el Núcleo C del Ciclo de Formación Superior del plan 2013 de la Licenciatura en Química.

Objetivos

Se proponen los siguientes objetivos generales:

- que los alumnos adquieran conocimientos avanzados de modelos básicos para la interpretación de la velocidad de las reacciones químicas y de los mecanismos a través de los cuales se producen;
- que continúen su entrenamiento en la aplicación del método científico;
- que progresen en el desarrollo de criterio experimental;
- que continúen desarrollando las habilidades manuales requeridas para el trabajo en el laboratorio.

Se propone que los alumnos adquieran conocimientos de modelos avanzados para la interpretación de la velocidad de las reacciones químicas y de los mecanismos a través de los cuales se producen, integrando los nuevos conocimientos con los previos de asignaturas básicas de fisicoquímica, con énfasis en el análisis de estudios en escalas de tiempo menores al picosegundo y sus contribuciones a la teoría de la velocidad de reacción. Se propone además el entrenamiento en la aplicación del método científico a través del diseño de experimentos aplicando las habilidades manuales adquiridas para el trabajo en el laboratorio.

Se realizarán exposiciones de los estudiantes, tareas de aula destinadas a la resolución de problemas y trabajos de laboratorio.

Contenidos:

- Superficie de energía potencial de reacción. Colisiones moleculares. Cinemática. Fuerzas y potenciales de interacción. Dinámica de los choques. Tipos de colisiones. Sección eficaz de dispersión. Dispersión elástica de esferas rígidas. Cálculo de trayectorias mediante la mecánica clásica. Teoría de colisiones: interacciones entre moléculas reactivas; colisiones entre moléculas reactivas; sección eficaz reactiva; deducción de la constante de velocidad de reacción.
- Teoría del complejo activado. Versión actual de la teoría del estado de transición. Interpretación termodinámica. Espectroscopia del estado de transición: femtoquímica.
- Teoría de reacciones unimoleculares. Modelos RRK, Slater y RRKM para el cálculo de constantes de velocidad. Curvas de fall-off. Activación química.

- Reacciones en soluciones líquidas. Efecto jaula. Constante de velocidad controlada por difusión. Técnicas experimentales. Ejemplos de catálisis homogénea: catálisis enzimática. Reacciones de transferencia de carga. Diagramas de energía libre.
- Fotoquímica. Procesos fotofísicos. Eficiencia cuántica. Dinámica de la fotodisociación. Fluorescencia. Métodos experimentales. Química atmosférica.
- Cinética química formal. Mecanismos de reacción. Análisis de datos de reacciones complejas. Reacciones en cadena. Reglas de simetría para reacciones químicas.

Descripción de la actividades teóricas y prácticas

En el plan de estudios vigente se aplica la metodología teórico–práctica. Dedicándose, de las ocho horas totales, cuatro de ellas al trabajo en el laboratorio. Para el dictado de las clases de “teoría-seminario”, los alumnos disponen de la bibliografía completa clase a clase, o, de ser posible, con una antelación apropiada. Las primeras pueden consistir en explicaciones impartidas por el profesor, seguidas o alternadas con exposiciones de los alumnos. La preparación de temas asignados por el docente, para su exposición y discusión frente al resto, sirve de entrenamiento en la expresión de las ideas y manejo de un lenguaje preciso.

También se realizan experimentos; la discusión de los resultados obtenidos normalmente se lleva a cabo por el docente que se encuentra a cargo de la realización de los experimentos.

Las actividades experimentales se encuadran en el estudio ya sea de una reacción química en solución analizando el efecto de distintos factores sobre la constante de velocidad de reacción, o bien de la fotofísica de aminoácidos.

Por la modalidad elegida no existe una guía de trabajos prácticos sino que el docente orienta a los estudiantes en la realización de ensayos preliminares, para luego diseñar los experimentos.

Por tratarse de un curso poco numeroso, del noveno cuatrimestre, las clases se desarrollan en el INIFTA, Departamento de Química, donde se cuenta del equipamiento necesario para la realización de los experimentos.

Equipamiento disponible:

Retroproyector, cañón, PC

Material volumétrico

Medidor de pH, balanza

Espectrofotómetro UV–vis

PC – programa OriginPro versión 7.0

Equipo de fotólisis flash con laser de excímeros

Espectrómetro FTIR

Bibliografía recomendada

1. Physical and Chemical Kinetics, Berry R. S., Rice S. A., Ross J., Wiley, N. Y., 2002.
2. Chemical Kinetics and Reaction Dynamics, Houston P.L., Mc Graw Hill, N. Y., 2001.
3. Chemical Kinetics and Dynamics, J. I. Steinfeld, J.S. Francisco and W.L. Hase. Second Edition, Prentice Hall, New Jersey, 1999.
4. Modern Gas Kinetics. Theory, Experiments and Application. M.J. Pilling and I.W.M. Smith, Blackwell Scientific, Oxford, UK, 1987.
5. Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity. R.D. Levine and R.B. Bernstein, Oxford University Press, New York, 1987.
6. Reaction Dynamics. M. Brouard. Oxford Science Publications, 1998.
7. Kinetics and Dynamics of Elementary Gas Reactions. I.W.M. Smith. Butterworths, London, 1980.
8. Cinética y Dinámica Molecular Química, A. González Ureña. Edema Universidad, Manuales, Madrid, Segunda Edición, 1991.
9. Variational Transition–State Theory and Multidimensional Tunneling for Simple and Complex in the Gas Phase, Solids, Liquids and Enzymes, D. G. Truhlar, in Isotope Effects in Chemistry and Biology, edited by A. Kohen and H.-H. Limbach , Marcel Dekker Inc., New York, 2006.
10. Basic Chemical Kinetics, H. Eyring, S.H. Lin and S. M. Lin, John Wiley & Sons, New York, 1980.
11. Current Status of Transition–State Theory, D.G. Truhlar, B.C. Garrett and S.J. Klippenstein, J. Phys. Chem. **100**, 12771 (1996).
12. Theory of Elementary Atomic and Molecular Processes in Gases. E.E. Nikitin. Clarendon Press, Oxford, 1974.
13. Freezing atoms in motion: principles of femtochemistry and demonstration by laser stroboscopy, Spencer Baskin J. and Zewail A., Journal of Chemical Education **78**, 737 (2001).
14. Unimolecular Reactions. K.A. Holbrook, M.J. Pilling and S.H. Robertson. Second Edition, John Wiley & Sons, New York, 1986.
15. Unimolecular Reactions. A Concise Introduction, Forst W., Cambridge University Press, New York, 2003.
16. Theory of Unimolecular and Recombination Reactions. R.G. Gilbert and S.C. Smith, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1990.
17. Unimolecular Reaction Dynamics. T. Baer and W.L. Hase. Oxford University Press, Oxford, 1996.

18. Unimolecular Reactions Dynamics. Theory and Experiments. T. Baer and W.L. Hase, Oxford University Press, New York, 1996.
19. The Chemical Statics and Kinetics of Solutions. E.A. Moelwyn Hughes. Academic Press, New York, 1971.
20. Atmospheric Chemistry. Fundamentals and Experimental Techniques B.J. Finlayson-Pitts and J.N. Pitts Jr. John Wiley & Sons, New York, 1986.
21. The Foundations of Chemical Kinetics. S.W. Benson. McGraw-Hill, Inc., New York, 1960.
22. The Application of the concept of extent of reaction, A. E. Croce, Journal of Chemical Education **79**, 506 (2002).
23. Kinetic Systems. Mathematical Description of Chemical Kinetics in Solution. C. Capellos and B.H.J Bielski. Willey-Interscience, John Wiley & Sons, New York, 1972.
24. Non-Formal Kinetics. Monograhaps in Modern Chemistry. R. Schmid and V.N. Sapunov. Verlag Chemie, Weinheim, 1982.
25. Kinetics and Mechanism. J.W. Moore and R.G. Pearson. Third Edition, John Wiley & Sons, New York, 1981.
26. Fundamentos de Cinética Química. S.R. Logan, Addison Wesley, Harlow, 2000.
27. Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms. J.H. Espenson. Second Edition, McGraw-Hill, Inc., New York, 1995.
28. An improved interpretation of Woodward Hoffmann rules, Patterson R. T., Journal of Chemical Education **76**, 1002 (1999).
29. Revisiting Woodward Hoffmann rules, David C. W., Journal of Chemical Education **76**, 999 (1999).
30. Laser Experiments for Beginners. R.N. Zare, B.H. Spencer, D.S. Springer and M.P. Jacobson, University Science Books, Sausalito, 1995.

Metodología de la enseñanza:

Los estudiantes llegan habiendo cursado el ciclo básico y las asignaturas comunes a todas las orientaciones. Han incorporado los conceptos básicos de Cinética, en particular el de velocidad de reacción, y aprendido de qué manera las variables temperatura y concentración afectan la velocidad de las reacciones químicas. También han visto mecanismos de reacción y la fundamental hipótesis del estado estacionario de M. Bodenstein. La Teoría del Complejo Activado, una de las teorías más exitosas de la Fisicoquímica, revitalizada a partir de los cálculos de Química Cuántica de alto nivel, ha sido también objeto de análisis y de aplicación en muchas asignaturas de la carrera. Además han cursado en el octavo semestre las asignaturas Matemáticas Especiales y Termodinámica Estadística, que proveen herramientas de gran importancia operacional y conceptual. Conocen modelos para interpretar experimentos que permiten determinar propiedades estructurales de moléculas, y las interacciones entre ellas. Han incorporado formalismos que relacionan las propiedades de la molécula aislada con las propiedades termodinámicas de sistemas macroscópicos y con el equilibrio químico. Puede esperarse entonces que su preparación resulte apropiada para la comprensión de los temas que se dictan en la asignatura.

Por otra parte, la materia se encuentra en la etapa final de la orientación Química-Física y un propósito fundamental de su dictado es proveer los conceptos fundamentales de aspectos actuales de la cinética química, que constituye una herramienta de valor para otras ramas de especialización, incluyendo la química biológica, por ejemplo. Además, en razón de la ubicación de la asignatura en el plan de estudios de la carrera, es de esperar que se trate de un curso poco numeroso, con una relación docente alumno muy favorable.

El buen funcionamiento del curso depende de la organización: selección de los contenidos, profundidad en el tratamiento de cada tema, distribución de la carga horaria entre clases de teoría-seminario, problemas de aplicación y trabajo de laboratorio, integración de todas las actividades, y disponibilidad de material bibliográfico.

El plan de estudios fija la carga horaria en ocho horas durante el noveno semestre que se distribuyen en cuatro horas de laboratorio y cuatro horas de clases de teoría-seminario así como los regímenes de evaluación. Se dictan las cuatro horas de “teoría-seminario” repartidas en dos días de la semana. Se alterna la exposición de los estudiantes con la discusión de temas en la modalidad de diálogo, propuestas que capten la atención de los estudiantes y descansos oportunos. Estos últimos brindan una ocasión para la charla informal, y el sondeo de la relación entre los avances y las expectativas que permiten corregir el rumbo. Por tratarse de un curso por promoción, resulta apropiado que los estudiantes realicen presentaciones orales de parte de los temas, tanto en forma individual como grupal. Puede proponerse la realización de problemas como tarea extra-áulica para acompañar el estudio. Las dificultades que van surgiendo pueden discutirse en las clases o bien en permanentes consultas presenciales o por correo electrónico, modalidad adoptada desde los cursos básicos.

Debe destacarse asimismo la importancia del trabajo experimental. A lo largo de su realización los estudiantes aplican lo aprendido en asignaturas de Química Orgánica e Inorgánica y Química Analítica, (preparación de las muestras, caracterización de reactivos) a la vez que diagraman nuevos experimentos, de concepción sencilla pero que permiten la aplicación de conceptos de fotoquímica. Se promueve que los estudiantes propongan las actividades experimentales para el estudio de una reacción química en solución analizando el efecto de distintos factores sobre la constante de velocidad de reacción. Dado que no se les presenta una guía de trabajos prácticos, es el docente quien orienta a los estudiantes en la realización de ensayos preliminares, para luego diseñar los experimentos.

Los estudiantes realizan los experimentos, analizan los resultados obtenidos y confeccionan un informe en el que presentaron una discusión de los mismos y de los antecedentes de la literatura.

Evaluación

La evaluación se realiza en forma permanente, en las clases, mediante exposiciones orales de los alumnos, realización de breves trabajos escritos al finalizar cada tema, y la entrega de un informe de los experimentos y de una breve monografía sobre un tema de la asignatura, del interés particular de cada alumno, de ser posible relacionado con su trabajo futuro.

Las condiciones para la promoción consisten en la asistencia regular a las clases de acuerdo con la reglamentación de la Facultad, la continuidad en las exposiciones, la aprobación de los cuestionarios escritos y realización e informe de los experimentos. Existe una instancia de examen final para los que no optan por el curso por promoción.

Adelina Croca