

**Materia**

> *Título de la asignatura:*

Cinética y Dinámica de las reacciones químicas.

> *Licenciatura / Curso / Cuatrimestre:*

Lic. Química.

Optativa de segundo ciclo. Primer cuatrimestre.

> *Descripción:*

La Cinética Química estudia la velocidad con que transcurren las reacciones químicas y como ésta depende de factores como la concentración, la temperatura, la presión o el pH. Esta información permite determinar los mecanismos de reacción. Además, la combinación de resultados experimentales con las teorías de la reacción química permite conocer como dependen las propiedades cinéticas de la naturaleza de las especies reactivas de modo que pueden predecirse las propiedades de una reacción química en condiciones en las que no existe información experimental.

La información obtenida en cinética tiene su proyección en el diseño de reactores químicos, la determinación de mecanismos de reacción y optimización de vías sintéticas o la modelación de procesos de relevancia medioambiental o industrial.

**Objetivos generales:**

- Diferenciar entre reacciones elementales y complejas.
- Diferenciar entre reacciones arrhenianas y no arrhenianas.
- Estimar la energía de activación a partir de la dependencia experimental de la constante cinética con la temperatura.
- Reconocer las diferencias en su comportamiento entre distintos tipos de reacciones compleja.
- Obtener las ecuaciones de velocidad asociadas a un mecanismo de reacción.
- Utilizar técnicas de simulación para el análisis de mecanismos de reacción.
- Reconocer las técnicas experimentales más adecuadas para un estudio cinético atendiendo a la velocidad relativa de la reacción, la naturaleza de los reactivos y otros factores.
- Comprender que es una superficie de energía potencial de una reacción química elemental.
- Reconocer las características de la superficie de energía potencial más importantes para describir las propiedades de una reacción química, y calcular la constante cinética correspondiente.

**Profesor:** Pedro Alberto Enríquez Palma.

Despacho D-202. Edificio CCT.

[pedro.enriquez@dq.unirioja.es](mailto:pedro.enriquez@dq.unirioja.es)

## Metodología

### > Descripción:

En la parte presencial del curso combinaremos la descripción de contenidos teóricos con su aplicación mediante la resolución de ejercicios o problemas por parte del profesor, y a continuación de los alumnos. Los ejercicios propuestos tienen como fin que el alumno compruebe lo aprendido y desarrolle su espíritu crítico. Al final de cada tema, se propondrá una serie de ejercicios de autoevaluación de modo que el alumno pueda comprobar su progreso.

Los ejercicios y problemas a resolver en clase, y en las horas de trabajo personal se proporcionan en la colección de ejercicios y problemas de la asignatura que se incluye como parte de la documentación de la asignatura. Todos los alumnos deben tener un cuaderno en el que recojan sus soluciones a los ejercicios y problemas propuestos.

La solución de los problemas propuestos se evaluará en la clase (uno de los alumnos expondrá la solución del problema al común de la clase), en la corrección del cuaderno de problemas o enviando la respuesta utilizando el foro o el correo.

En algunos temas se incluyen actividades on-line. Idealmente estas se realizarán dentro del plazo de las dos semanas siguientes a la introducción del tema. Durante este periodo se abrirá un foro para discutir los problemas en la realización de las actividades, los resultados obtenidos y las observaciones de los alumnos.

Durante el desarrollo de las clases presenciales haremos uso frecuente del ordenador. Se utilizará como una herramienta para la realización de ejercicios propuestos, para las exposiciones de los alumnos y la consulta recursos de internet en su caso.

No se presupone que el alumno tenga conocimientos informáticos avanzados. El uso de las herramientas se explicará durante las clases, al igual que la introducción a las actividades on-line propuestas en el programa.

### > Índice de contenidos:

**Tema 1. Conceptos básicos.** Cinética macroscópica y cinética microscópica. Velocidad de reacción. Orden de reacción y molecularidad. Constante cinética. Reacciones elementales y complejas. Catálisis e inhibición.

**Tema2. Dependencia de la constante cinética con la temperatura.** La ecuación de Arrhenius y sus limitaciones. La ecuación de Kooij. Interpretación estadística de la energía de activación: el teorema de Tolmann y la expresión de Fowler-Guggenheim.

**Tema 3. Mecanismos de reacción y ecuaciones cinéticas.** Tipos de reacciones complejas. Reacciones reversibles. Reacciones paralelas. Reacciones consecutivas. Reacciones en cadena.

**Tema 4. Métodos aproximados para el análisis de mecanismos.** La aproximación del estado estacionario. La aproximación del cuasi-equilibrio y la etapa limitante de velocidad. Limitaciones de los métodos aproximados. Aplicación a mecanismos de diversas reacciones inorgánicas y orgánicas.

**Tema 5. Técnicas avanzadas para el análisis de mecanismos.** Integración de las ecuaciones cinéticas utilizando transformadas de Laplace. (voluntario – on line)

**Tema 6. Técnicas computacionales para el análisis de mecanismos.** Integración numérica de las ecuaciones cinéticas. **Análisis de mecanismos de reacción (online).**

**Tema 7. Técnicas experimentales en cinética macroscópica.** Modelos y medidas, ¿cómo contrastar un mecanismo?. Métodos para el estudio de cinéticas lentas y rápidas. Tratamiento de datos cinéticos. Análisis de sensibilidad.

**Tema 8. Potenciales de interacción.** La aproximación de Born-Oppenheimer. Potenciales intermoleculares. Moléculas diatómicas. Camino de mínima energía, coordenadas de reacción y superficies de energía potencial de reacciones. **Estudio de la superficie de energía potencial de reacciones elementales (online)**

**Tema 9. Teorías de la reacción química (I).** La teoría de colisiones simple. Correcciones. **Simulación de colisiones moleculares con métodos dinámicos (online)**

**Tema 10. Teorías de la reacción química (II).** Postulados de la teoría canónica del estado de transición. La expresión de CTST para  $k(T)$ . Limitaciones de la CTST. **Aplicación al cálculo de constantes cinéticas, correlaciones de entalpía libre y efectos de sustitución isotópica. (online)**

**Tema 11. Teorías de la reacción química (III).** Reacciones unimoleculares: características. La teoría de Lindemann-Hinselwood. La teoría RRKM. Aplicación al cálculo de constantes cinéticas.

**Tema 12. Sistemas multicomponentes.** Cinéticas de polimerización. Procesos de combustión. Química de la Atmósfera.

> *Calendario:*

> *Criterios de evaluación:*

Participación en la clase: 15%

Cuaderno de ejercicio y problemas resueltos: 30%

Participación en actividades on-line: 35%

Ejercicios on-line. 20%

Participación en foros. 5%

Actividades voluntarias: Módulos voluntarios, glosario de la asignatura y otros: 5%

Examen final: 20%

### **Bibliografía básica:**

Todos los textos de Química Física tienen al menos un capítulo dedicado a la Cinética Química y en los textos más modernos también a la Dinámica de Reacciones. Recomendamos estos textos por la claridad de su exposición y por que contienen gran número de ejemplos resueltos. Además, los de Levine, Atkins y MacQuarrie y Simon tienen asociados textos de apoyo en los que se resuelven detalladamente todos los problemas propuestos en el libro de texto, y están disponibles en la biblioteca de la Universidad.

**J. Bertrán Rusca y J. Núñez Delgado (coordinadores),. Química Física , vols.I y II, Ariel Ciencia, Madrid, 2002.**

**Ira N. Levine, Fisicoquímica, Mc Graw-Hill, Madrid, 2004**

**P.W. Atkins, Química Física 6ª ed., Barcelona, Omega, 1999**

**D. A. McQuarrie John D. Simon, Physical chemistry: a molecular approach, University Science Books (1997)**

A continuación indicamos los libros de texto de la asignatura. Como libros de consulta cubren buena parte de los contenidos del curso, priman la claridad de los contenidos frente al detalle o a su extensión, y cada tema suele venir acompañado de ejemplos o ejercicios resueltos.

- **Ángel González Ureña, Cinética Química, Editorial Síntesis, Madrid, 2001**
- **P. L. Houston, Chemical Kinetics and Reaction Dynamics, Mc Graw Hill, 2001**
- **Michael J. Pilling and Paul W. Seakins., Reaction Kinetics, Oxford University Press, 1995**

## **Enlaces:**

### **Bases de datos.**

<http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>

#### **IUPAC. COMMISSION ON CHEMICAL KINETICS.**

##### **Subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry.**

En esta página se compilan constantes cinéticas de reacciones relevantes en Química Atmosférica. Esta compilación recoge las mejores estimaciones de las constantes cinéticas disponibles en la literatura Química.

<http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/>

##### **Chemical Kinetics and Photochemical Data for Stratospheric Modeling**

En esta página se compilan constantes cinéticas de reacciones relevantes para describir la Química de la Estratosfera con especial énfasis en aquellas reacciones que pueden ser relevantes en los ciclos de consumo de ozono.

### **Grupos experimentales.**

Además de la investigación desarrollada en estos laboratorios, las páginas seleccionadas incluyen tutoriales sobre las técnicas experimentales que utilizan en sus estudios.

<http://physchem.ox.ac.uk/~mb/> Dr. Mark Brouard (Oxford University).

<http://physchem.ox.ac.uk/~gh/> Dr. Gus Hancock (Oxford University).

<http://www.chem.leeds.ac.uk/research/node2.html> Dainton/Wolfson Laser Laboratory (Leeds University)