

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

LICENCIATURA EN: QUÍMICA.

NOMBRE DE LA ASIGNATURA: FISICOQUÍMICA V.

ÓRGANO INTERNO QUE COORDINA EL PROGRAMA DE LA ASIGNATURA:

DEPARTAMENTO DE: CIENCIAS QUÍMICAS.
SECCIÓN DE: FISICOQUÍMICA.

CICLO AL QUE PERTENECE: PROFESIONAL.

REQUISITO DE SERIACIÓN: FISICOQUÍMICA III.

CARÁCTER DE LA ASIGNATURA: OBLIGATORIA.

TIPO DE ASIGNATURA: TEÓRICO-PRÁCTICA.

MODALIDAD: CURSO / LABORATORIO.

SEMESTRE: 6°.

NÚMERO DE HORAS /SEMANA/ SEMESTRE:

TEORÍA:

3

PRÁCTICA:

3

N° DE CRÉDITOS:

9

CLAVE

1619

OBJETIVOS GENERALES DE LA ASIGNATURA.

Estudio de las propiedades de sistemas químicos en donde sus propiedades cambian respecto al tiempo.

Aplicar el método cinético a reacciones químicas simples, complejas y catalizadas. Explicar los fundamentos teóricos en que se basan las teorías que explican el comportamiento cinético de las reacciones químicas, así como aplicar conceptos derivados de ellas como el de Energía de Activación.

UNIDAD 1. CINÉTICA QUÍMICA.

Número de horas de teoría: 16.

Número de horas de laboratorio: 15.

OBJETIVOS DE LA UNIDAD.

Definir el concepto de rapidez de una reacción desde el punto de vista matemático, sus unidades y las vías para evaluarla.

Utilizar métodos químicos y físicos para la obtención de datos cinéticos de concentración tiempo y propiedad física-tiempo respectivamente.

Establecer la ecuación cinética de rapidez de una reacción elemental, la cual transcurre en un solo paso.

Establecer las diferencias entre una reacción simple y una reacción compleja a través del concepto de mecanismo de reacción.

Establecer la ecuación cinética de rapidez de una reacción de primero, segundo y tercer orden.

Explicar el significado físico de la constante específica de rapidez de una reacción.

Explicar el concepto de orden de una reacción y su carácter empírico.

Realizar la caracterización cinética de una reacción simple a partir de evaluar orden, constante específica de rapidez, y obtener su ecuación cinética.

Realizar el procesamiento matemático de datos cinéticos de concentración-tiempo ó propiedad física-tiempo, aplicando diversos métodos como el integral, diferencial, etc. con el objetivo de efectuar la caracterización cinética de reacciones simples.

Obtener la ecuación cinética de una reacción a partir de su mecanismo de reacción.

Realizar la caracterización cinética de los modelos mas importantes de reacciones complejas obteniendo la ecuación cinética a partir de su mecanismo de reacción y aplicando el Principio de Independencia Diferencial.

Obtener la ecuación cinética de una reacción que transcurre por un mecanismo de radicales libres aplicando la Hipótesis del Estado Estacionario y aplicarlo a las reacciones en cadena.

a. Rapidez de una reacción.

1.2 Determinación de la rapidez de una reacción a partir de datos experimentales.

1.2.1 Método Químico.

1.2.2 Métodos físicos a través de una propiedad física.

1.3 La ecuación cinética de rapidez de una reacción.

1.3.1 La constante específica de rapidez.

1.3.2 El orden de una reacción.

1.3.2.1 La ecuación cinética para reacciones elementales de primero, segundo y tercer orden.

- 1.3.2.2 Reacciones de orden cero.
- 1.3.2.3 Reacciones de pseudo orden.
 - 1.3.2.3.1 Técnica del aislamiento.
- 1.4 Métodos para determinar el orden de una reacción.
 - 1.4.1 Métodos Integrales.
 - 1.4.2. Métodos Diferenciales.
 - 1.4.2.1 Método de la rapidez inicial.
 - 1.4.3 Vida media de una reacción.
- 1.5 El Mecanismo de una reacción. Reacciones Simples y Complejas.
- 1.6. Obtención de la ecuación cinética a partir del mecanismo de una reacción.
 - 1.6.1 Por la aproximación de la etapa determinante de la reacción.
 - 1.6.2 Por el Principio de Independencia Diferencial.
 - 1.6.2.1 Caso 1: Reacciones reversibles u opuestas.
 - 1.6.2.2 Caso 2: Reacciones paralelas.
 - 1.6.2.3 Caso 3: Reacciones Consecutivas.
 - 1.6.3 Por la aproximación del estado estacionario.
- 1.7 Estudio de las reacciones en cadena.

UNIDAD 2. TEORÍAS DE LA RAPIDEZ DE REACCIÓN.

Número de horas de teoría: 16.

Número de horas de laboratorio: 6.

OBJETIVOS DE LA UNIDAD.

Establecer la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura a través de la ecuación de Arrhenius.

Exponer los fundamentos básicos de la Teoría de las Colisiones de esferas rígidas y reconocer en la Teoría Cinético Molecular de los Gases las bases físico-matemáticas de ésta teoría.

Interpretar la Ecuación de Arrhenius desde el punto de vista de la teoría de las Colisiones de esferas rígidas, utilizando los conceptos de Frecuencia de colisiones, colisiones activas y colisiones efectivas, derivados de la Teoría Cinético Molecular de los Gases aplicada a reacciones bimoleculares .

Calcular la constante de rapidez y el Factor de Frecuencia A a partir de expresiones derivadas de la Teoría de las Colisiones de esferas rígidas.

Evaluar las limitaciones de la Teoría de las Colisiones de esferas rígidas y la necesidad de una nueva teoría que considerara la energía asociada con las diversas formas de movimientos de las moléculas individuales (traslación, rotación, vibración, electrónica).

Exponer los fundamentos básicos de la Teoría del Estado de Transición y reconocer en la Termodinámica Estadística las bases físico-matemáticas de ésta teoría.

Comprender el concepto de función de partición.

Explicar los conceptos de Estado de Transición y coordenada de reacción a partir del análisis de los diagramas de Superficies de Energía Potencial.

Obtener la ecuación fundamental de la Teoría del Estado de Transición utilizando los conceptos de función de partición derivados de la Termodinámica Estadística.

Calcular la constante de rapidez y el Factor de Frecuencia A de Arrhenius, a partir de expresiones derivadas de la Teoría del Estado de Transición.

Interpretar los conceptos de Entalpía de Activación, Entropía de Activación y Energía libre de Activación a la luz de la Teoría del Estado de Transición y relacionándolos con la Ecuación de Arrhenius.

Explicar el efecto del disolvente sobre la rapidez en reacciones en disolución.

Explicar el efecto de la fuerza iónica del medio sobre la rapidez en reacciones iónicas.

2.1 Constantes cinéticas y Energía de Activación. Ecuación de Arrhenius.

2.2 La Teoría de las Colisiones de esferas rígidas (TC).

2.2.1 La Teoría Cinético Molecular de los Gases.

2.2.1.1 Rapidez y Energía cinética Media de una molécula.

2.2.2 La Teoría Cinético Molecular aplicada a reacciones Bimoleculares.

2.2.2.1 Colisiones entre moléculas. Frecuencia de colisiones y diámetro eficaz de choque.

2.2.2.2 Frecuencia de colisiones activas.

2.2.3 Calculo de la constante de rapidez y del Factor de Frecuencia A

2.2.4 El Factor Estérico. Limitaciones de la TC.

2.3 La Teoría del Estado de Transición (TET).

2.3.1 Superficies de Energía Potencial.

2.3.1.1 Energía de Activación y Complejo Activado.

2.3.1.2 La coordenada de reacción.

2.3.2 Fundamentos de Termodinámica Estadística.

2.3.2.1 La ley de distribución de Maxwell-Boltzmann.

2.3.2.2 Funciones de partición.

2.3.2.3 Magnitudes Termodinámicas a partir de funciones de partición.

2.3.2.4 La constante de equilibrio a partir de funciones de partición.

2.3.3. Formulación Termodinámica de la TET.

2.3.3.1. Cálculo de la constante de rapidez.

2.3.3.2 Energía libre, Entropía y Energía de Activación.

2.4 Relaciones entre la TC y TET.

2.5 Teoría de la reacciones en disolución

2.5.1 Influencia del disolvente. Constante Dieléctrica.

2.5.2 Influencia del medio. Fuerza iónica.

2.5.3 Reacciones controladas por difusión.

2.5.4 Reacciones iónicas.

UNIDAD 3. CATÁLISIS.

Número de horas de teoría: 16.

Número de horas de laboratorio: 12.

OBJETIVOS DE LA UNIDAD.

Explicar el fenómeno de la catálisis y su importancia industrial.

Caracterizar las propiedades de un catalizador.

Clasificar los tipos de catálisis atendiendo a la fase en que se encuentran el catalizador y los reactivos e identificarlos.

Interpretar los perfiles de Energía vs coordenada de reacción para la catálisis Homogénea y Heterogénea a la luz de la Teoría del Estado de transición.

Diferenciar los mecanismos generales para la catálisis Homogénea, Heterogénea y Enzimática a la luz de la Teoría del Estado de transición.

Explicar el efecto del pH sobre la Catálisis Ácido-Base a través de la ecuación cinética correspondiente e interpretar los diagramas cinéticos relacionados.

Explicar el concepto de enzima desde el punto de vista cinético.

Derivar la Ecuación de Michaelis Menten para una catálisis enzimática.

Caracterizar cinéticamente una reacción de catálisis enzimática aplicando la Ecuación de Michaelis Menten.

Identificar los tipos de inhibición y caracterizarlos cinéticamente a través de la Ecuación de Michaelis Menten.

Describir las bases de la Catálisis Heterogénea a partir del estudio de la interacción Sustrato-Superficie.

3.1 Catálisis y Catalizadores. Definiciones.

3.1.1 Las bases de la acción catalítica.

3.1.2 Propiedades de los catalizadores.

3.1.2.1 Actividad.

3.1.2.2 Selectividad.

3.1.2.3 Promoción.

3.2 Tipos de Catálisis

3.3 Catálisis homogénea.

3.3.1 Mecanismo general y perfil de energía.

3.3.2 Ejemplos.

3.3.3 Catálisis ácido base.

3.4 Catálisis enzimática.

3.4.1 Estructura y actividad de una enzima.

3.4.2 La ecuación de Michaelis-Menten.

3.4.3 Inhibición enzimática

3.4.3.1 Tipos de inhibición: competitiva, acompetitiva y no competitiva.

3.4.3.2 Mecanismo de acción de los diferentes tipos de inhibidores.

3.4.3.3 Identificación del tipo de inhibición aplicando la ecuación de Michaelis-Menten.

3.4.4 Interacciones alostéricas.

3.4.5 Efecto del pH sobre la actividad enzimática.

3.5 Catálisis Heterogénea.

3.5.1 Interacción molécula-superficie. Activación de enlaces.

3.5.2 Adsorción Física y Adsorción Química.

3.5.3 Mecanismo general y perfil de energía.

3.5.4 Ejemplos y Aplicaciones de la Catálisis..

PROYECTO DE APLICACIÓN

Número de horas de laboratorio: 15.

Las horas asignadas al laboratorio se dedicarán al desarrollo de experiencias de aprendizaje experimentales en cualquiera de las siguientes modalidades: Prácticas, experiencias de cátedra y proyectos de aplicación relacionadas con las unidades temáticas correspondientes. El tiempo de laboratorio asignado a cada unidad comprende: La investigación previa que realiza el alumno, introducción a la práctica, desarrollo experimental, discusión de resultados, elaboración del informe y evaluación.

METODOLOGIA DE ENSEÑANZA-APRENDIZAJE.

Exposición oral del profesor, uso de apoyo didácticos como: proyectores de acetatos, diapositivas y videos.

Realización de seminarios, donde el estudiante tome parte activa en la discusión de aspectos teóricos del contenido, o exponga artículos de la literatura científica.

Resolución de problemas.

Se sugiere además, el uso de herramientas computacionales para la tabulación del procesamiento de datos y su graficación en las actividades de laboratorio.

PROPUESTA DE EVALUACIÓN.

Se sugiere la realización de tres exámenes parciales, complementada con la evaluación de la participación activa del estudiante en seminarios, talleres y a través de la entrega de tareas, resolución de series de problemas y asistencia a clase etc.

La Evaluación Final del curso deberá otorgarse utilizando como mínimo (para el Laboratorio) la siguiente relación porcentual:

TEORÍA 70%
LABORATORIO 30%

PERFIL PROFESIOGRÁFICO DEL DOCENTE.

Profesional de la Química con experiencia en Fisicoquímica o estudios de especialidad, maestría o doctorado en el área de Fisicoquímica.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA.

1. Atkins, Peter Williams et al. *Physical chemistry*, 7^{a.}, W H Freeman, USA, 2001.
2. Berry, R.S. y S.A. Rice. *Physical Chemistry, Part III physical and chemical kinetics*, Oxford University Press, New York, 2001.
3. Castellan, Gilbert W. *Fisicoquímica*, 2^{a.}, Addison Wesley Longman de México, México, 2000.
4. Connors, K.A. y A. Kenneth. *Chemical kinetics: the study of reaction rates in solution*, John Wiley and Sons, New York, 2000.
5. Laidler, K.J. *Chemical kinetics*, 3^{a.}, Addison Wesley Pub. Co., USA, 1997.

BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA.

1. Billing G.D. y D. Gert. *Introduction to molecular dynamics and chemical kinetics*, 2^{a.}, Prentice Hall Professional Reference, USA, 1998.
2. Hammes, G.G. *Thermodynamics and kinetics for biological science*, John Wiley and Sons, New York, 2000.
3. Likhtenshtein, G.I. et al, *Chemical kinetics: Fundamentals and recent developments*, 3^{a.}, Elsevier Science and Technology, USA, 2003.

4. Steinfeld, J.L., S. Francisco y W.L. Hase. *Chemical kinetics and dynamics*, 2^a., Pearson Education, Madrid, 1998.
5. Wojciechowski, B.W. *Experimental methods in kinetics studies*, 3^a., Elsevier Science and Technology, USA, 2003.