

## **Assignatura: *CINÈTICA QUÍMICA I DINÀMICA MOLECULAR***

**Professors teoria:** Josep Maria Luis (tel. 8362, email: [josepm.luis@udg.es](mailto:josepm.luis@udg.es))  
<http://stark.udg.es/~josepm/docencia/>

**Professors problemes:** Miquel Solà (email: [miquel.sola@udg.es](mailto:miquel.sola@udg.es)).  
Lluís Blancafort (email: [lluisb@iqc.udg.es](mailto:lluisb@iqc.udg.es)).

### **Objectius:**

Repassar els conceptes de la cinètica formal i aprendre els diferents mètodes matemàtics que existeixen per resoldre les equacions cinètiques. Introduir el concepte fonamental de superfície de potencial bàsic per poder entendre els diferents mètodes existents per fer prediccions de constants de velocitat. Conèixer els avantatges i inconvenients de la Teoria de col·lisions clàssica, la teoria del estat de transició i la Dinàmica Molecular en la determinació teòrica de constants de velocitat. Analitzar els mètodes experimentals que s'utilitzen per estudiar les interaccions existents entre les molècules.

### **Mètodes docents:**

Teoria: de dilluns a dimecres, de 10h a 11h

Problemes: dijous, de 10h a 11h

Com a complement de les classes habituals de teoria i problemes, hi haurà un sistema de tutories personalitzades on l'alumne podrà resoldre els seus dubtes de manera individual. També es donarà material complementari per millorar la comprensió del contingut de l'assignatura.

## **Avaluació:**

L'avaluació es realitza mitjançant una prova escrita que contindrà tant preguntes de teoria (75%) com problemes (25%). Opcionalment, es podrà gaudir d'un sistema d'avaluació continuada on regularment s'avaluarà la progressió de l'alumne. També hi ha la possibilitat de fer un treball voluntari durant el curs basats en els programes KINTECUS. El KINTECUS permet simular la cinètica de qualsevol reacció química o procés d'equilibri. L'avaluació continuada tindrà les activitats següents: Treball KINTECUS (10%), 3 Exàmens parcials (3x15%), Examen final (65%).

## **Observacions i Recomenacions:**

Recomano i encoratjo a tots els alumnes a participar activament en totes les activitats docents. Els coneixement i competències que s'han d'adquirir per assolir els mínims requerits en aquesta assignatura, són molt més fàcils d'assimilar si es treballa l'assignatura des del primer dia. També recomano utilitzar des del primer dia les **hores de tutories** amb el professor de teoria i els professors de problemes per resoldre qualsevol dubte o comentari sobre el desenvolupament de l'assignatura, incloent aspectes no acadèmics. També aconsello que els alumnes participin activament a les classes de teoria i problema, tant preguntat sobre qualsevol concepte que no s'hagin explicat de manera prou clara, o bé realitzant comentaris per millorar el desenvolupament de l'assignatura. Un punt d'especial importància és el procés d'**avaluació continuada**. Les dades estadístiques dels anys anteriors mostren que les activitats d'avaluació continuada són una eina clau per obtenir una bona qualificació de l'assignatura.

La major part del contingut de teoria de l'assignatura es pot trobar a web a l'adreça <http://iqc.udg.es/~josepm/docencia/cqdm/>. Aquest material també

estarà penjat en la pàgina de l'assignatura en la 'Meva UdG'. Es recomana portar a classe impreses les transparències de teoria per poder seguir la classe amb més facilitat, evitant la necessitat de transcriure el material mostrat amb el canó. Altres adreces on hi ha material molt relacionat amb el programa de l'assignatura són: Dinàmica molecular de les reaccions químiques del professor Miquel Solà (<http://iqc.udg.es/~miquel/docent/llico56.html>) i les planes WEB Prof. E. Besalú (<http://iqc.udg.es/~emili/docent>)

### **Continguts:**

- 1. Reaccions complexes I.** Revisió de conceptes fonamentals en Cinètica Química. La llei d'Arrhenius. Reaccions reversibles. Reaccions consecutives. Període d'inducció. Reaccions paral·leles. Aproximació de l'estat estacionari. Aproximació de l'equilibri. Etapa determinant de la velocitat. Mètode del pseudoprimer ordre. Reaccions en cadena.
- 2. Reacciones complexes II.** Solucions analítiques exactes de reaccions complexes. Mètode de transformades de Laplace. Mètode de determinants. Mètodes numèrics. Mètode estocàstic. Algorismes.
- 3. Teoria de col·lisions clàssica.** Distribució de velocitats de Maxwell-Boltzmann. Secció eficaç de col·lisió. Relació amb la constant de velocitat. Model de col·lisions d'esferes rígides. Requeriments estèrics.
- 4. Superfícies d'energia potencial.** Aproximació de Born-Oppenheimer. Superfícies adiabàtiques i diabàtiques. Superfícies d'energia potencial analítiques. Hipersuperfícies d'energia potencial. Superfícies de dimensionalitat reduïda. Punts estacionaris de la hipersuperfície de potencial. Camí de reacció. Mínims, estats de transició i punts cadira d'ordre més de gran d'ú. Teorema de Murrell-Laidler. Vector de transició.

Coordenades cartesianes ponderades. Camí de reacció intrínsec. Localització de punts estacionaris.

5. **Teoria de l'estat de transició.** Superfícies de divisió a la hipersuperfície de potencial. Postulats de la teoria de l'estat de transició. Derivació de la constant de velocitat basada en el postulat del quasi-equilibri. Derivació dinàmica de la teoria de l'estat de transició. Correccions quàntiques: efecte túnel. Formulació termodinàmica de la teoria de l'estat de transició. Comparació amb la teoria de col·lisions. Efecte cinètic d'isòtop primari i secundari. Efecte de la força iònica. Teoria variacional de l'estat de transició.
6. **Dinàmica de col·lisions entre dues partícules.** Secció reactiva eficaç diferencial i total. Paràmetre d'impacte. Funció opacitat. Relació amb la secció eficaç reactiva. Model de col·lisions d'esferes rígides reactives. Energia llindar. Factor estèric. Dispersió rainbow.
7. **Dinàmica molecular de les reaccions químiques.** Simulació numèrica de reaccions químiques. Mètode de les trajectòries clàssiques. Selecció de les condicions inicials. Integració de les equacions de moviment. Aplicació a sistemes  $A + BC$ . Anàlisi de les trajectòries. Col·lisions reactives i no reactives. Duració de la col·lisió. Complexos de vida llarga. Distribució angular i energètica dels productes. Superfícies atractives i repulsives.
8. **Mètodes experimentals.** Femtoquímica. Feixos moleculars. Quimiluminiscència. Làsers.
9. **Reaccions en solució i catàlisi.** Propietats generals de les reaccions en solució. Difusió. Reaccions lentes. Mètodes de relaxació per a reaccions ràpides. Catàlisi i equilibri. Catàlisi homogènia. Autocatàlisi i reaccions oscil·lants. Catàlisi enzimàtica. Catàlisi heterogènia i reaccions gas-superfície.

**10. Reaccions unimoleculares.** Formació de molècules energitzades. Teoria Lindemann-Hinshelwood. Teories RRK i RRKM. Transferència d'energia intramolecular. Descripció mecànic-clàssica dels moviments intramoleculares i de la descomposició unimolecular.

### **Bibliografia:**

- AGUILAR, A.; GOMEZ, E.; LUCAS, J. M., *Cinética química, Libres de l'Índex*. Barcelona, 1997.
- ANDERSEN, J.R., BOUDART, M., (Eds.), *Catalysis. Science and Technology* (11 vols.), Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- BAER, T, HASE, W.L., *Unimolecular Reaction Dynamics: Theory and Experiments*, Oxford University Press, Oxford, 1996.
- BERRY, R. S., RICE, S. A., ROSS, J., *Physical and Chemical Kinetics*, 2<sup>a</sup> Ed., Oxford University Press, New York, 2002.
- BILLING, G.D., MIKKELSEN, K.V., *Introduction to Molecular Dynamics and Chemical Kinetics*, Wiley, New York, 1996.
- BILLING, G.D., MIKKELSEN, K.V., *Advanced to Molecular Dynamics and Chemical Kinetics*, Wiley, New York, 1997.
- BISSWANGER, H., *Enzyme Kinetics: Principles and Methods*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- BOUDART, M., *Kinetics of Chemical Processes*, Butterworths-Neinemann, Boston, 1991.
- BOWKER, M., *The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis*, Oxford University Press, Oxford, 1998.
- BROUARD, M., *Reaction Dynamics*, Oxford University Press, Oxford, 1998.
- CHORKENDORFF, I., NIEMANTSVERDRIET, J.W., *Concepts of modern catalysis and kinetics*. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- CONNORS, K.A., *Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rate in Solution*, VCH, New York, 1990.
- CORNISH-BOWDEN, A., *Fundamentals of Enzyme Kinetics*, 3<sup>a</sup> Ed., Portland Press, London, 2004.
- DENISOV, E.T., SARKISOV, O.M., LIKHTENSHEIN, G.I, *Chemical Kinetics: Fundamentals and new developments*, Elsevier, Amsterdam, 2003.
- EPSTEIN, I.R., POJMAN, J.A., *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics: Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos*, Oxford University Press, Oxford, 1998.

- ESPENSON, J.H., *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, 2ª Ed., McGraw-Hill, New York, 2002.
- FULLEA, J., *Acumuladores Electroquímicos*, McGraw-Hill, Madrid, 1996.
- GATES, B.C., *Catalytic Chemistry*, Wiley, New York, 1992.
- GILBERT, R.G., SMITH, S.C., *Physical Chemistry Texts. Theory of Unimolecular and Recombination Reactions*, Blackwell, Oxford, 1990.
- GONZALEZ UREÑA, A., *Cinética y Dinámica Molecular Química*, 2ª Ed., Eudema Universidad Manuales, Madrid, 1991.
- **GONZALEZ UREÑA, A., *Cinética Química, Síntesis, Madrid, 2001.***
- GONZALEZ UREÑA, A., ZEWAIL, A.H., LETOKHOV, V.S., LOESCH, H.J., LEVINE, R.D., KARU, T., VELARDE, M.G., *Láseres y reacciones químicas*, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 1990.
- **GONZALEZ VELASCO, J. R.; GONZALEZ MARCOS, J. A.; GONZALEZ MARCOS, M. P.; GUTIERREZ ORTIZ, J. I.; GUTIERREZ ORTIZ, M. A. *Cinética Química Aplicada, Síntesis, Madrid, 1999.***
- GREEN, N.J.B., (Ed.), *Kinetics of multisteps reactions*, Elsevier, Amsterdam, 2004.
- HAILE, J.M., *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*, Wiley, New York, 1992.
- HELFERICH, F.G., *Kinetics of Homogeneous Multistep Reactions*, Elsevier, Amsterdam, 2001.
- HOLBROOK, K.A., PILLING, M.J., *Unimolecular reactions*, 2ª Ed., John Wiley & Sons, New York, 1996.
- HOUSE, J., *Principles of Chemical Kinetics*, McGraw-Hill, New York, 1997.
- **HOUSTON, P.L., *Chemical Kinetics and Reactions Dynamics*, McGraw-Hill, New York, 2001.**
- KLESSINGER, M., MICHL, J., *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH, New York, 1995.
- LAIDLER, K.J., *Chemical Kinetics*, 3ª Ed., HarperCollins, New York, 1990.
- LEVINE, R.D., *Molecular reaction dynamics*, Cambridge University Press, New York, 2005.
- LEVINE, R.D., *Quantum Mechanics of Molecular Rate Processes*, Dover, New York, 1999.
- LIEBMAN, J.F., GREENBURG, A., *Molecular Structure and Energetics. Mechanistic Principles of Enzyme Activity*, VCH, New York, 1988.
- **LOGAN, S. R., *Fundamentals of Chemical Kinetics. Addison Wesley Longman, Londres. 1996. (Versió castellana: *Fundamentos de Cinética Química*, Addison Wesley Iberoamericana, Madrid, 1999).***
- MASEL, R.I., *Chemical Kinetics and Catalysis*, Wiley-Interscience, New York, 2001.
- MICHL, J., BONACIC-KOUTECKY, V., *Electronic Aspects of Photochemistry*, Wiley, New York, 1990.

- MILLS, I.M., CHILD, M.S., MARCUS, R.A., *Intramolecular motion and Chemical Reaction*, Royal Chemical Society, London, 1990.
- MORTIMER, M., TAYLOR, P.G. (Eds.), *The Molecular World: Chemical Kinetics and Mechanisms*, 2<sup>a</sup> Ed., Springer, Berlin, 2002.
- MURRELL, J.N., BOSANAC, S.D., *Introduction to the Theory of Atomic and Molecular Collisions*, Wiley, New York, 1989.
- PILLING, M.J., SEAKINS, P.W., *Reaction Kinetics*, 2<sup>a</sup> Ed., Oxford University Press, Oxford, 1996.
- REICHARDT, C., *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH, Weinheim, 1988.
- ROBSON, M., *An introduction to chemical kinetics*, John Wiley & Sons, Chichester, 2004.
- SCHINKE, R., *Photodissociation Dynamics*, Cambridge University Press, London, 1993.
- SERPONE, N., PELIZZETTI, E., *Photocatalysis*, Wiley, New York, 1989.
- SPENCER, J.N., BODNER, G.M., RICKARD, L.H., *Chemistry: Structure and Dynamics*, Wiley, New York, 1995.
- **STEINFELD, J.I., FRANCISCO, J.S., HASE, W.L., *Chemical Kinetics and Dynamics*, 2<sup>a</sup> Ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1999.**
- TAYLOR, P., MORTIMER, M., Eds., *Chemical Kinetics and Mechanism*, Royal Society of Chemistry: Open University, Cambridge, 2002.
- TURRO, N.J., *Modern Molecular Photochemistry*, W.H. Freeman, Oxford, 1991.
- VAN HEUVEN, J.W., BEEK, W.J., *Transport Phenomena*, 2<sup>a</sup> Ed., Wiley, New York, 1999.
- VAN SANTEN, R.A., NIEMANTSVERDIET, J.W., *Chemical Kinetics and Catalysis*, Plenum, New York, 1995.
- WAYNE, R.P., *Principles and Applications of Photochemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1991.
- WAYNE, C.E., WAYNE, R.P., *Photochemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1996.
- ZARE, R.N., LEVINE, R.D., *Molecular Dynamics*, University Science Books, Mill Valley, 2003.
- ZAIKOV, G.E., *Chemical and biochemical kinetics: mechanism of reactions*, Nova Science Publishers, Hauppauge N.Y., 2004.
- ZEWAIL, A.H., *The Chemical Bond: Structure and Dynamics*, Academic Press, New York, 1992.
- ZEWAIL, A.H., *Femtochemistry - Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond*, World Scientific, Teaneck, 1994