

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

---

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

**CARRERA:** Doctorado / Posgrado

**CUATRIMESTRE:** Segundo

**AÑO:** 2016

**CODIGO DE CARRERA:** 51

**MATERIA:** Cinética Química

**CODIGO:** 5123

**PUNTAJE:** 5 (cinco)

**DURACIÓN:** cuatrimestral

**HORAS DE CLASE SEMANAL:**

- **Teóricas:** 4 hs.
- **Problemas:** 4 hs.

**TOTAL:** 8 hs.

**CARGA HORARIA TOTAL:** 128 hs.

**ASIGNATURAS CORRELATIVAS:** Licenciatura en Ciencias Químicas, Física, Biología y carreras afines

**FORMA DE EVALUACIÓN:** Dos exámenes parciales y un seminario o examen final.

**PROGRAMA ANALÍTICO:**

**Mecanismos de reacción**

Obtención de ecuaciones de velocidad complejas, métodos de aislamiento. Validez de la condición de estado estacionario. Análisis de mecanismos complejos. Planteo de mecanismos de reacción a partir de ecuaciones de velocidad experimentales. Modelado y simulación de mecanismos de reacción mediante métodos numéricos. Casos de estudio. Reacciones de combustión y de interés atmosférico.

**Teoría de las reacciones químicas**

Superficies de energía potencial, coordenada de reacción, complejo activado. Enfoque aleatorio de la cinética química. Ecuación maestra. Algoritmo de Gillespie. Heterogeneidad temporal y espacial. Constantes de velocidad dependientes del tiempo.

# FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

## UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

---

### Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

Reacciones controladas por difusión. Efecto caja. Efectos de relajación del medio. Transferencia de energía electrónica. Decaimiento multiexponencial y complejo. Tiempos de vida promedio (en amplitud e intensidad) para decaimientos complejos. Variación de

CQ -

1/3

las constantes de velocidad con la densidad del medio: teorías de Lindemann y de Kramers.

#### **Métodos generales**

Forma de iniciación de reacciones químicas. Técnicas de seguimiento de reacciones cuasiestacionarias. Técnicas de flujo. Introducción sobre los métodos de pulso y modulación. La ecuación de convolución. Respuesta instrumental y ruido.

#### **Métodos de pulso**

Reacciones lentas ( $> 1 \mu\text{s}$ ): fotólisis flash convencional y por reflectancia difusa. Reacciones rápidas (10 ps - 1  $\mu\text{s}$ ): excitación mediante pulsos de luz y técnicas de deconvolución. Reacciones ultrarápidas ( $< 10 \text{ ps}$ ): *up-conversion*, *streak camera*, efecto Kerr óptico. *Time-correlated single photon counting*. Fuentes de luz, detectores y electrónica.

#### **Métodos de modulación**

Formas de excitación y métodos de análisis. Respuesta de un sistema en función de la frecuencia de excitación. Respuestas en fase y en frecuencia a excitación sinusoidal y de onda cuadrada. Técnicas de deconvolución. Detección de luminiscencia mediante amplificación *lock-in*. Análisis en el dominio de las frecuencias y en el dominio del tiempo.

#### **Métodos de relajación**

Teoría de los métodos de relajación. Reacciones de primero y segundo orden. Modos de reacción. Método de flujo detenido y flujo acelerado. Salto de temperatura, de presión, de campo eléctrico y de solvente.

#### **Métodos de correlación**

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

---

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

Fluctuaciones de sistemas en equilibrio. Difusión y procesos químicos. La integral de correlación. Instrumentación para correlación de fluorescencia. Estudios de procesos fotoquímicos, fotofísicos, asociación molecular y cambio conformacional. Moléculas individuales. Tiempos de residencia. Análisis en el dominio temporal y de distribución de intensidades. Instrumentación.

CQ - 2/3

### **Bibliografía**

#### **General**

- J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase, Chemical Dynamics and Kinetics, Prentice Hall, 1989
- B. G. Cox, Modern Liquid Phase Kinetics, Oxford University Press, 1994
- M. J. Pilling and P. W. Seakins, Reaction Kinetics, Oxford University Press, 1995
- M. Robson Wright, Introduction to Chemical Kinetics, Wiley, 2004
- K. A. Connors, Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution, Wiley, 1996
- F. Wilkinson, Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms, 1980
- G. Martin, G. S. Yablonsky, Kinetics of Chemical Reactions, Wiley-VCH, 2011

#### **Específica**

- V. Ramamurthy, Photochemistry in constrained media, VCH, 1991.
- C. F. Bernasconi (Ed.), Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions, en Techniques of Chemistry, Vol. VI, Part. II, Ed. A Weissberger, Wiley, 1986
- R.V. Bensasson, E.J. Land, T.G. Truscott, Excited States and Free Radicals in Biology and Medicine: Contributions from Flash Photolysis and Pulse Radiolysis, Oxford University Press, 1993
- W. Jost, H. Eyring, D. Henderson (Eds.), Physical Chemistry, an Advanced Treatise, Academic Press, 1970
- M. Eigen, L. De Mayer, Theoretical Basis of Relaxation Spectroscopy, Techniques of Chemistry, Vol. 6, 1973
- D. V. O'Connor, D. Phillips, Time-Correlated Single Photon Counting, Academic Press, 1984
- Ch. Zander, J. Enderlein, R. A. Keller (Eds.), Single molecule detection in solution, Wiley VCH, 2002.
- M. El Sayed, I. Tanaka, Y. Molin, Ultrafast Processes in Chemistry and Photobiology, Blackwell Science, 1995

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

---

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

- N. V. Tkachenko, Optical Spectroscopy: Methods and Instrumentations, Elsevier, 2006
- F. C. De Schryver, S. De Feyter, G. Schweitzer (Eds.), Femtochemistry, Wiley-VCH, 2001
- C. Gell, D. Brockwell. A. Smith. Handbook of single molecule fluorescence spectroscopy. Oxford University Press. 2006.

**Dr. Pedro Aramendía**

**Dr. Enrique San Román**