



Ministerio de Cultura y Educación  
Universidad Nacional de San Luis  
Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia  
Departamento: Química  
Área: Química Física

(Programa del año 2007)

### I - Oferta Académica

Materia	Carrera	Plan	Año	Período
QUIMICA FISICA II	PROF.EN QUIMICA	6/04	3	2c

### II - Equipo Docente

Docente	Función	Cargo	Dedicación
BLANCO, SONIA ENCARNACION	Prof. Responsable	P.ASO EXC	40 Hs
GASULL, ESTELA ISABEL	Prof. Colaborador	P.ADJ EXC	40 Hs
ALMANDOZ, MARIA CRISTINA	Responsable de Práctico	JTP EXC	40 Hs
SANCHO, MATIAS ISRAEL	Auxiliar de Laboratorio	A.1RA SEM	20 Hs

### III - Características del Curso

Credito Horario Semanal				
Teórico/Práctico	Teóricas	Prácticas de Aula	Práct. de lab/ camp/ Resid/ PIP, etc.	Total
Hs	40 Hs	40 Hs	30 Hs	8 Hs

Tipificación	Periodo
B - Teoría con prácticas de aula y laboratorio	2 Cuatrimestre

Duración			
Desde	Hasta	Cantidad de Semanas	Cantidad de Horas
06/08/2007	09/11/2007	14	110

### IV - Fundamentación

Entre los 'Objetivos Generales' de la Carrera del Profesorado en Química, se alienta la 'formación de profesores altamente capacitados en la enseñanza de la Química y la participación en actividades interdisciplinarias de las ciencias naturales'. En este sentido, es evidente que la Química-Física, que constituye un amplio campo del conocimiento al cual contribuyen la Matemática, la Física, la Biología y obviamente la Química, resulta esencial para alcanzar los objetivos precisados. Por consiguiente, es clara la importancia de considerar temas de Cinética de Reacción y sus aplicaciones en distintos sistemas de interés fisicoquímico y biológico. Estos temas son precisamente, los que se desarrollan en este Curso de Química-Física II.

### V - Objetivos

Haciendo uso de una metodología de enseñanza teórico-práctica, propender a que los Alumnos aprendan de forma amena y fácil, cuáles son los principales factores operativos que afectan los procesos cinéticos, la representación de los cambios observados en los mismos mediante ecuaciones empíricas de velocidad y cómo se establecen y cómo se analizan, los mecanismos de reacción en sistemas homogéneos y heterogéneos. Asimismo, enseñar la aplicación de los conocimientos adquiridos a sistemas químicos y biológicos de interés científico y aplicado. De esta manera se contribuye a que los futuros profesores utilicen diversas herramientas cinéticas, para interpretar y explicar los temas abordados por otras Asignaturas paralelas y posteriores, íntimamente relacionadas con las incumbencias específicas de la Carrera del Profesorado en Química.

### VI - Contenidos

**Tema 1. REACCIONES HOMOGENEAS.**

Velocidad de reacción. Variables que la afectan. Concentración de reactivos y velocidad de reacción: orden de reacción y constante de velocidad específica. Medidas experimentales: métodos químicos y físicos. Análisis de los datos experimentales. Reacciones de primer orden: Método de integración gráfico y numérico. Método de las series del tiempo. Período de vida media. Método diferencial. Derivación gráfica y analítica. Orden de reacción verdadero y orden de reacción respecto del tiempo.

### **Tema 2. REACCIONES DE ORDEN SUPERIOR.**

Reacciones de segundo orden. Métodos de integración, las series del tiempo, diferencial y período de vida media. Reacciones de orden "n": aplicación de los métodos de integración, vida media y diferencial. Análisis comparativos de los métodos de análisis. Reacciones compuestas: reacciones reversibles. Reacciones laterales.

### **Tema 3. TEMPERATURA Y VELOCIDAD DE REACCION.**

Influencia de la temperatura sobre la constante de velocidad. Ley de Arrhenius: el complejo activado y la energía de activación. Teoría de las colisiones: generalidades. Colisiones moleculares, obtención de Zab y de la fracción de choques efectivos, comentarios y aplicación. Teoría de Eyring de las velocidades absolutas: fundamentos, deducción de las ecuaciones cinéticas. Dependencia del factor de frecuencia y de la energía de activación con la temperatura. Expresión termodinámica de la teoría de Eyring. Conclusiones.

### **Tema 4. REACCIONES GASEOSAS.**

Reacciones elementales. Características. Reacción bimolecular entre el yodo y el hidrógeno: aplicación de las teorías de velocidad, conclusiones. Reacciones complejas. Características generales. El estado estacionario. Modelo de Lindemann para reacciones unimoleculares: fundamentos, formulación matemática, interpretación de los datos experimentales, críticas. Reacciones en cadena: descomposición del etano.

### **Tema 5. REACCIONES IONICAS.**

Reacciones entre iones. Interacciones electrostáticas y no electrostáticas, factores de frecuencia y carga de los iones reactivos. Análisis de la influencia del disolvente mediante la teoría de Eyring. Factores de frecuencia, entropía de activación y efecto de electro-restricción. Influencia de la fuerza iónica: ecuación de Brønsted-Bjerrum, gráficos log k vs. Fuerza iónica, desviaciones. Reacciones que involucran dipolos: efecto del disolvente, expresión de Kirkwood.

### **Tema 6. MECANISMOS. CATALISIS HOMOGENEA.**

Mecanismos de reacción. Sustituyentes y velocidad de reacción. Relaciones de Hammett y de Taft. Catálisis: criterios de catálisis y funciones de un catalizador. Mecanismo general de la catálisis homogénea. Catálisis ácido-base. Mecanismos de reacción de la hidrólisis de ésteres. Empleo de isótopos. Estudio de la interconversión de chalconas y flavanonas.

### **Tema 7. REACCIONES HETEROGENEAS.**

Adsorción por sólidos. Adsorción física y química. Isothermas de adsorción. Reacciones superficiales. Mecanismo básico de las reacciones de superficie. Características generales. Etapas. Función de la superficie en la catálisis. Importancia de las velocidades iniciales. Reacciones gas-sólido. Reacción superficial de fragmentación unimolecular. Reacciones superficiales bimoleculares. Ecuación de velocidad general. Casos particulares. Reacciones líquido-sólido. Isomerización de flavanona e hidroxilación de flavona sobre alúmina. Reacciones en dos fases líquidas. Interconversión de 2'-hidroxichalconas en ciclohexano-alcohol acuoso

### **Tema 8. REACCIONES BIOLÓGICAS.**

Desarrollo de microorganismos. Velocidad de crecimiento y muerte. Mecanismos de acción bacteriostática y velocidades de inhibición específica. Ejemplos. Actividad antimicrobiana de flavonoides y benzofenonas. Reacciones enzimáticas de sustrato único. Dependencia con la concentración de sustrato: variación del orden del proceso cinético. Mecanismo de Michaelis-Menten. Influencia del pH y la temperatura. Aplicación: transformación enzimática de flavanona. Mecanismo de bioconversión. Inhibición enzimática: competitiva, incompetitiva y no competitiva. Aplicaciones. Inhibición de xantina oxidasa por o-hidroxi-benzofenonas.

## VII - Plan de Trabajos Prácticos

### 1. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE REACTIVOS SOBRE LA VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN QUÍMICA

Objetivos:

- Aprender y aplicar las leyes básicas de cinética de reacción.
- Ilustrar la aplicación de un método espectrofotométrico en la realización de un estudio cinético.
- Determinar la velocidad específica y el orden de reacción del sistema en estudio.

### 2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA HIDRÓLISIS ÁCIDA DEL ACETATO DE METILO

Objetivos:

- Aprender y aplicar las leyes básicas de cinética de reacción.
- Utilizar un método volumétrico en la realización de un estudio cinético.
- Determinar la velocidad específica y el orden de la reacción.
- Analizar la variación de la velocidad específica con la temperatura.

### 3. EFECTO SOLVENTE SOBRE LA OXIDACIÓN DE IODURO POR PERSULFATO.

Objetivos:

- Aprender las leyes básicas de cinética de reacción.
- Obtener para reacciones iónicas la expresión que vincula velocidad específica con permitividad.
- Analizar el efecto solvente para el sistema estudiado y calcular las contribuciones electrostáticas y no electrostáticas a la energía libre total.
- Estimar el radio del complejo activado

### 4. DETERMINACIÓN DEL pKa DE 3-HIDROXI-FLAVONA EN MEZCLAS HIDROALCOHÓLICAS

Objetivos:

- Ilustrar la preparación de soluciones buffers de fuerza iónica constante.
- Aplicar la ecuación de Henderson-Haselbalch en la determinación del pKa de 3-hidroxi-flavona.
- Utilizar la ecuación de Kirkwood para interpretar la variación del pKa con la permitividad del medio.

### 5. CATALISIS ALCALINA EN LA INTERCONVERSION FLAVANONA -2'-HIDROXI-CHALCONA

Objetivos:

- Explicar el tratamiento de datos cinéticos en reacciones reversibles.
- Determinar las velocidades específicas directa e inversa de la reacción.
- Analizar la influencia del catalizador sobre la velocidad de reacción
- Obtener la constante de equilibrio y la velocidad catalítica básica.
- Calcular las magnitudes termodinámicas ( $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$ ) de la reacción analizada.

### 6. ADSORCIÓN DE 4-N,N-DIMETILAMINO-CHALCONA EN CICLOHEXANO POR SILICA GEL

Objetivos:

- Utilizar las isotermas de Freundlich y Lagmuir para analizar el fenómeno de adsorción.
- Determinar la constante de equilibrio de la reacción de adsorción.
- Calcular el volumen de una molécula de adsorbato.

### 7. ESTUDIO DE LA HIDRÓLISIS ENZIMÁTICA DEL ALMIDÓN

Objetivos:

- Aplicar los conceptos básicos de cinética enzimática para reacciones de un único sustrato
- Determinar la  $V_{max}$  de la reacción.
- Obtener la actividad de la amilasa en muestras de miel.

## B) TRABAJOS PRACTICOS DE AULA.

B.1. Diseño de un trabajo de investigación educativa sobre los temas del Curso elegidos por los Alumnos. Este trabajo comprende la realización de búsquedas bibliográficas (mediante procedimientos computacionales), estudio de las referencias obtenidas, planificación del experimento y elaboración de una guía de estudios o material didáctico equivalente.

B.2. Resolución de Problemas de Aplicación sobre los diferentes temas de la Asignatura, con el objetivo de que el Alumno aprenda a:

- 1) Comprender ecuaciones y no a memorizarlas.
- 2) Leer el significado físico de los diferentes términos y signos algebraicos que aparecen en una ecuación.
- 3) Representar gráficamente ecuaciones, de forma que pueda ver la variación que se estudia.
- 4) Proponer problemas que involucren una determinada ecuación, resolverlos, volviendo una y otra vez sobre la ecuación hasta comprender su significado y aplicabilidad.

## VIII - Regimen de Aprobación

Consideraciones generales.

1. Son Trabajos Prácticos los ejercicios, problemas, experimentos de laboratorio, exposiciones, búsquedas bibliográficas, etc., realizados en cantidad, calidad y forma que más convenga a la enseñanza de una asignatura, de manera que, conjuntamente con las clases teóricas, tiendan a la mejor formación del alumno.
2. Toda comunicación o citación de la Cátedra, horarios y fechas de Trabajos Prácticos, de problemas y exámenes parciales, o cualquier otra observación que fuera necesaria, se hará por medio del avisador de la misma.
3. Cada Comisión de Trabajos Prácticos estará constituida como máximo por cuatro alumnos.
4. El Personal Docente de la Asignatura establecerá oportunamente horas de consulta, en los días y horarios que convenga a la mayoría de los alumnos, para responder a las dudas vinculadas con la interpretación y/o realización de los diferentes Trabajos Prácticos.

Sobre la realización de los Trabajos Prácticos.

5. Antes de la realización de un trabajo experimental, todo alumno deberá responder a un cuestionario escrito sobre el tema de trabajo. Sólo podrán realizar el trabajo experimental, aquellos alumnos que contesten satisfactoriamente el referido cuestionario.
6. En ningún caso los alumnos iniciarán un trabajo experimental eléctrico, óptico, etc. sin que previamente el Personal Docente de la Cátedra haya dado la autorización correspondiente.
7. Cada alumno dejará su sector de trabajo y el material utilizado en cada experiencia, en las mismas condiciones que le fuere entregado, guardando el orden y la limpieza en todas las operaciones.
8. Los Trabajos Prácticos de Aula consistirán en la resolución de problemas, aplicando los conocimientos desarrollados por el Personal Docente, de acuerdo al programa teórico del Asignatura y/o al procesamiento de los datos experimentales obtenidos en el laboratorio.
9. Cada alumno deberá llevar dos cuadernos de anotaciones. Uno dedicado exclusivamente a los Trabajos Prácticos de Aula. El otro, a los Trabajos Prácticos de Laboratorio. En este último cuaderno el Alumno confeccionará previamente a cada Trabajo Práctico, un esquema de las operaciones a realizar y consignará en forma ordenada todos los valores experimentales que obtenga. Una vez finalizada la experiencia, realizarán los cálculos y las correspondientes gráficas, si fueran necesarios.
10. Los cuadernos de Trabajos Prácticos de Aula y de Laboratorio, deberán ser visados por el Jefe de Trabajos Prácticos toda vez que se complete un Trabajo. Se podrá rechazar el informe presentado a la firma, cuando no se haya cuidado el orden y/o

los resultados obtenidos no fueran satisfactorios.

Sobre la aprobación de los Trabajos Prácticos.

11. Un Trabajo Práctico de Laboratorio, se dará por aprobado si el alumno cumple, con los requisitos siguientes: a) rinde satisfactoriamente el cuestionario previo; b) realiza la parte experimental correctamente; c) presenta un informe ordenado, con las operaciones fundamentales, cuadro de valores, gráficas, errores cometidos, etc. Los valores obtenidos experimentalmente deben ser coherentes con los tabulados. De no satisfacerse estos requisitos, el alumno será considerado ausente.

12. Un Trabajo Práctico de Aula se dará por aprobado si el alumno cumple con los siguientes requisitos:

- a) posee un conocimiento teórico mínimo de los problemas a resolver.
- b) presenta un informe correcto.

Sobre las recuperaciones y aprobaciones de Trabajos Prácticos.

13. Para regularizar el curso los alumnos deberán cumplir con los siguientes requisitos:

- a) Haber asistido al 80% de las clases Teórico-Prácticas.
- b) Haber realizado la totalidad de los Trabajo Prácticos de Laboratorio. El alumno dispondrá de las recuperaciones necesarias para lograr este objetivo.

Sobre las exámenes parciales.

14. Durante el desarrollo de la Asignatura se tomarán tres parciales escritos sobre los Trabajos Prácticos, cuyas fechas se darán a conocer con 7 (siete) días de anticipación. Podrán rendir cada examen parcial aquellos alumnos que hayan realizado los Trabajos Prácticos de Laboratorio y Aula correspondientes a dicho parcial.

15. La Ord. 13/03 CS en su Artículo 24 establece: “cada parcial tendrá al menos una recuperación y no más de dos”. Por consiguiente cada parcial tendrá dos recuperaciones. La Cátedra considerará dentro de su crédito horario los días destinados a estas recuperaciones.

Sobre las exámenes libres.

16. El Alumno que en condición de libre, se presente a rendir la Asignatura, deberá aprobar:

- a) un examen práctico.
- b) un examen teórico.

Del examen práctico:

Este constará de dos partes a saber:

A. Examinación sobre los Trabajos Prácticos de Aula.

El alumno deberá resolver satisfactoriamente, una serie de cinco problemas tipo, como los desarrollados a lo largo de la Asignatura.

B. Examinación sobre Los Trabajos Prácticos de Laboratorio.

Del conjunto de trabajos experimentales que forman parte del plan de Trabajos Prácticos de la materia, se seleccionará por sorteo uno de ellos. El alumno deberá realizarlo en forma total.

El examen práctico se dará por aprobado o no-aprobado. La aprobación del mismo, es condición ‘sine qua nom’ para poder pasar al examen teórico.

Del examen teórico:

Será de las mismas características que la evaluación por examen final, para los alumnos regulares.

## IX - Bibliografía Básica

[1] ‘Organic Reactions. Equilibria, Kinetics and Mechanism’. F. Ruff and I.G. Csizmadia. Elsevier, London, 1994.

[2] ‘Physical Chemistry’. P. W. Atkins. 6th ed., Oxford University Press, USA, 1998.

[3] ‘Chemical Kinetics’. Keith J. Laidler. 3rd ed. Harper-Collins. NY, 1987.

[4] ‘Fisicoquímica’. K.J. Laidler, J.H. Meiser. Compañía Editorial Continental, 2003.

[5] ‘Mechanism in Organic Chemistry’. P. Sykes, Longman, England, 1997.

- [6] 'Physical Organic Chemistry'. 2nd ed., N. Isaacs, Longman, England, 1995.
- [7] 'Physical Chemistry of Surfaces'. A. W. Adamson. 5th ed., Wiley & Sons, USA, 1990.
- [8] 'Fisicoquímica'. G. W. Castellan, Addison-Wesley Iberoamericana, USA, 1987.
- [9] 'Fisicoquímica para Biólogos'. J. G. Morris. Ed. Reverté. 1982.
- [10] PUBLICACIONES.
- [11] Isomerization of 4-methoxyflavanone in alkaline medium. Determination of the enolate formation constant. J. Molec. Struct. (Theochem), 636, 157-166, 2003
- [12] An experimental and theoretical study of the complexation mechanism of Al(III) with 2-hydroxy-4-methoxy-benzophenone. Chemistry Physical: An Indian Journal, 1, 32-40, 2006.
- [13] 'Kinetic Determination of pKa in 2-Hydroxychalcones', Tetrahedron Lett., 34(29), 4615-4618, 1993
- [14] Determination of the pKa of hydroxy-benzophenones in ethanol-water mixtures. Solvent effects. J. Molec. Struct. (Theochem), 626, 167-178, 2003.
- [15] Effects of the solvent and temperature on the 2:1 catechol-Al(III)-complex. Spectrochim. Acta Part A (2006), doi:10.1016/j.saa.2006.12.007.
- [16] 'Consideraciones Sobre el Significado de Algunas Constantes Fisicoquímicas'. Inf. Tecnol. (Chile), 8, 43-48, 1997.
- [17] 'Antibacterial activity of flavonoids against methicillin-resistant Staphylococcus aureus strains', J. Theor. Biol., 205(2), 231-240, 2000.
- [18] Inhibition of xanthine-oxidase by 2,4-Dihydroxy-benzophenone and 2,3,4-trihydroxy-benzophenone. G.T. Castro, S.E. Blanco, F. H. Ferretti. Internet Electron. J. Mol. Des. 3, 684-703, 2004, <http://www.biochempress.com>.
- [19] OTROS
- [20] Guías de Trabajo Prácticos de Laboratorio y Aula de la Cátedra

## X - Bibliografía Complementaria

- [1] 'Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications (Surfactant Science Series, V. 85)', Jyh-Ping Hsu (Editor), Marcel Dekker Inc., NY, 1999.
- [2] 'Particle and Surface Characterization Methods', R.H. Müller and W. Mehnert (Editors), Medpharm Scientific Publishers, Stuttgart, Germany, 1997.
- [3] 'Reactividad y Bioactividad de Flavonoides', Capítulo 15, pp 353-373. 'Temas Actuales de Química Cuántica' Editores: J.M. Fernández Rico y J.M. García de la Vega. Ediciones UAM, Madrid 1998.
- [4] PUBLICACIONES.
- [5] Y. Marcus, 'The properties of organic liquids that are relevant to their use as solvating solvents,' Chem. Soc. Rev., 409 (1993).
- [6] Mechanism of the complexation reaction of aluminum chloride with o-hydroxy-benzophenone. J. Molec. Struct. (Theochem), 634, 107-120, 2003.
- [7] 'Influencia del pH en la Transformación Microbiológica de Flavanona y 2-Hidroxichalcona por A. niger NRRL 3', Rev. Microbiol., Sao Paulo, 21(2), 175-182, 1990.
- [8] 'Alternative Application of the Michaelis and Menten Equation on Enzyme-Catalyzed Reaction Analysis', Com Biol (Bs Aires), 11(4), 321-355, 1993.
- [9] 'Acción de la Permitividad del Disolvente sobre la Disociación del Acido Pícrico', An. Asoc. Quím. Argent., 83(3), 129-134, 1995.
- [10] Solvent and substituent effects on the conformational equilibria and intramolecular hydrogen bonding of 4-substituted-2-hydroxybenzaldehydes. Tetrahedron Lett., 48, 2577-2581, 2007.

## XI - Resumen de Objetivos

Hacer uso del crédito horario de 110h asignado (distribuido en 40h de clases teóricas y 70h de trabajos prácticos de laboratorio y de aula) para desarrollar los 8 temas que lo constituyen. Estos comprenden principalmente los fundamentos de la Cinética de Reacción y sus aplicaciones en diversos sistemas químicos y biológicos novedosos, homogéneos y heterogéneos. Su objetivo principal es enseñar conocimientos y leyes básicas que permiten explicar la ocurrencia de las reacciones químicas y los mecanismos por los cuales se verifican. Esto implica cumplimentar los siguientes objetivos parciales: a) Conocer los principales factores operativos involucrados en experimentos cinéticos; b) Formular ecuaciones empíricas de velocidad; c) Emplear las teorías de velocidad más comunes para comprender y justificar cómo suceden las reacciones químicas y biológicas. d) Proponer y analizar los mecanismos de reacción que sean pertinentes. De este modo, contribuir a que los Alumnos aprendan de forma amena y fácil, diversos conceptos y herramientas propios de la Cinética de

Reacción, de utilidad en el desarrollo de otras Asignaturas relacionadas con el quehacer propio de otros campos del conocimiento científico y humanístico.

## **XII - Resumen del Programa**

### **Tema 1. REACCIONES HOMOGENEAS.**

Velocidad de reacción. Concentración de reactivos y velocidad de reacción. Medidas experimentales. Reacciones de primer orden: Métodos de análisis de datos cinéticos.

### **Tema 2. REACCIONES DE ORDEN SUPERIOR.**

Reacciones de segundo orden. Reacciones de orden "n". Reacciones compuestas.

### **Tema 3. TEMPERATURA Y VELOCIDAD DE REACCION.**

Ley de Arrhenius. Teoría de las colisiones. Teoría de Eyring de las velocidades absolutas.

### **Tema 4. REACCIONES GASEOSAS.**

Reacciones elementales. Reacciones complejas. Reacciones en cadena.

### **Tema 5. REACCIONES IONICAS.**

Reacciones entre iones. Reacciones que involucran dipolos: efecto del disolvente, expresión de Kirkwood.

### **Tema 6. MECANISMOS. CATALISIS HOMOGENEA.**

Mecanismos de reacción. Catálisis. Catálisis ácido-base.

### **Tema 7. REACCIONES HETEROGENEAS.**

Tensión superficial. Adsorción por sólidos. Reacciones superficiales. Reacciones gas-sólido. Reacciones superficiales bimoleculares. Reacciones líquido-sólido.

### **Tema 8. REACCIONES BIOLOGICAS.**

Desarrollo de microorganismos. Reacciones enzimáticas de sustrato único. Inhibición enzimática.

## **XIII - Imprevistos**