

Dinàmica de les reaccions químiques

Codi 20603

2n semestre

Professor: J. M. Lluch

Requisits: Química física I (aprovada), Química física II (aprovada)

- Superfícies d'energia potencial.
Aproximació de Born-Oppenheimer. Superfícies adiabàtiques i diabàtiques.
Hipersuperfícies d'energia potencial. Mètode de la supermolècula. Superfícies de dimensionalitat reduïda. Punts estacionaris. Mínims. Estats de transició. Teorema de Murrell-Laidler. Camí de reacció.
- Dinàmica de col·lisions entre dues partícules.
Secció eficaç reactiva diferencial i total. Relació amb la constant de velocitat. Model de col·lisions d'esferes rígides. Paràmetre d'impacte. Funció d'opacitat. Relació amb la secció eficaç reactiva. Model de col·lisions d'esferes rígides reactives. Energia lliurar. Factor estèric.
- Dinàmica molecular de les reaccions químiques.
Simulació numèrica de reaccions químiques. Mètode de les trajectòries clàssiques. Equacions de moviment de Hamilton i de Newton. 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. Distribució angular i energètica de productes. Superfícies atractives i repulsives.
- Mètodes experimentals.
Introducció. Mètodes cinètics per a reaccions lentes. Mètodes cinètics per a reaccions ràpides. Mètodes de relaxació. Ones de xoc. Mètodes de modulació. Mètodes de flux. Fotòlisi de Flash. Feixos moleculars. Interpretació de les mesures. Fonaments del làser. Experiments amb làser. Excitació selectiva. Làser químic. Quimioluminiscència. Espectroscopia de l'estat de transició.
- Teoria de l'estat de transició.
Fonaments de termodinàmica estadística. Funció de partició molecular. Formulació estadística de l'equilibri químic. Superfícies de divisió en la hipersuperfície d'energia potencial. Postulats bàsics de la teoria de l'estat de transició. Deducció de l'expressió de la constant de velocitat. Deducció dinàmica. Correccions quàntiques. Formulació termodinàmica. Comparació amb la teoria de col·lisions. Teoria microcanònica de l'estat de transició.
- Teorema variacional de l'estat de transició.
Introducció. Efecte de l'encreuament endarrerat. Estats de transició generalitzats. Teoria canònica variacional de l'estat de transició. Efecte túnel. Aproximació semiclàssica WKB.

Factor de transmissió. Doble pou simètric. Evidències experimentals de l'efecte túnel. Efectes cinètics isotòpics.

- Reaccions unimoleculars.
Introducció. Activació de les molècules. Mecanisme de Lindemann. Límits d'alta i baixa pressió. Tractament de Hinshelwood. Teories estadístiques. Teoria RRK. Teoria RRKM. Comportament no-RRKM.
- Reaccions en dissolució.
Introducció. Difusió i conducció. Solució de l'equació de conducció-difusió. Reaccions limitades per difusió. Reaccions lentes. Comparació de les constants de velocitat en solució i en fase gasosa. Exemples. Influència dinàmica del dissolvent. Teoria de Kramers. Paper actiu del dissolvent.