

REACCIONES ORGANICAS

Estequiometría

Termoquímica

Espontaneidad

¿Cuánto se produce?
¿Cuánto reacciona?

¿Desprende o absorbe calor?
¿Cuánto calor?

¿Por qué se produce?
¿En qué dirección?

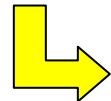
Equilibrio

Reacciones químicas

Cinética

¿Cuándo se alcanza?
¿Cómo modificarlo?

¿Cómo de rápido va?
¿Cómo acelerarla?



Tipos

Eq. de fases

Disoluciones

Eq. ácido-base

Eq. solubilidad

Eq. redox

¿Qué nos interesa de una reacción química?



REACCIONES ORGANICAS

Los Químicos hacen sus observaciones del mundo macroscópico y buscan comprender las propiedades de la materia al nivel microscópico. Esto significa que para explicar la manera en que las sustancias *reaccionan* unas con otras, es necesario entender la estructura de la materia.

La *química de los compuestos del carbono* es en la actualidad la rama de las ciencias químicas que crece con mayor rapidez.

La variedad de productos derivados del carbono puede resultar prácticamente ilimitada debido a las propiedades singulares de dicho átomo, constituyéndose en una de las fuentes potenciales de nuevos materiales (*medicamentos, productos sanitarios, colorantes, combustibles, etc*) con propiedades especiales.

Las transformaciones que sufren los seres vivos, y que observamos a simple vista, se corresponden, desde un punto de vista submicroscópico o molecular, con *cambios* o *Reacciones Químicas* de las sustancias biológicas.

En el interior de los organismos vivos se llevan a cabo la síntesis y degradación de muchas sustancias de carácter orgánico.

Azúcares, grasas, proteínas, hormonas, ácidos nucleicos.

Los *Compuestos Orgánicos* son los compuestos químicos constituidos por *carbono, hidrógeno y oxígeno y muchas veces con nitrógeno, azufre, fósforo, boro, halógenos.*

Los compuestos orgánicos pueden ser:

Compuestos orgánicos naturales: Son los sintetizados por los seres vivos.

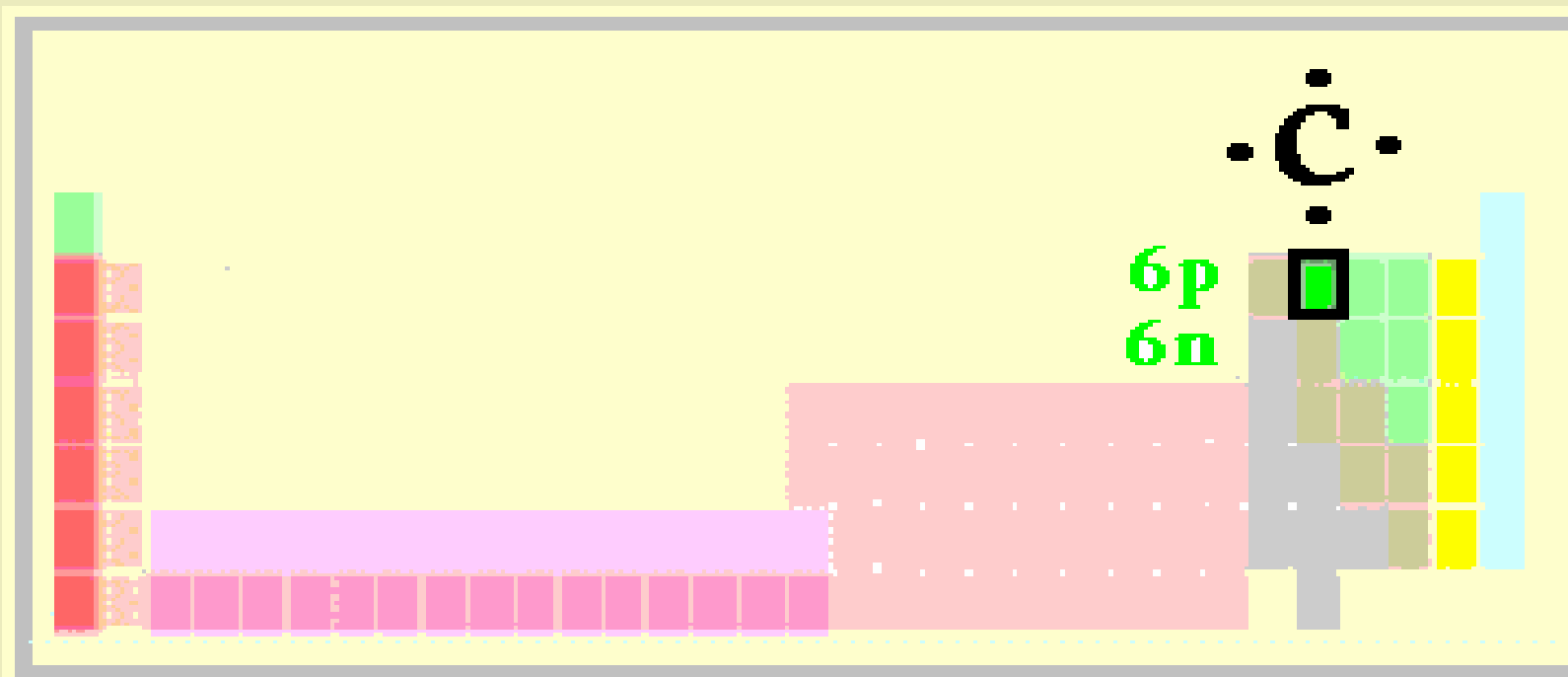
Compuestos orgánicos artificiales: Son sustancias que no existen en la naturaleza y han sido fabricadas por el hombre. La mayoría de los compuestos orgánicos puros se producen artificialmente.

La *Química Orgánica* se ocupa del estudio de las propiedades y transformaciones de los compuestos que contienen el elemento **Carbono**.

El elevado número y complejidad de estos compuestos se debe a las características de enlazamiento del carbono, que puede formar enlaces hasta con cuatro átomos más.

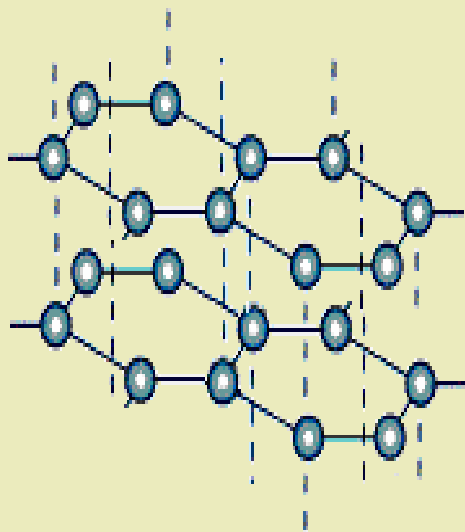
Además, este elemento se puede unir a otros átomos de carbono para dar lugar a largas cadenas constituidas por cientos e incluso miles de átomos.

El *Carbono* es el elemento químico de *número atómico* $Z = 6$ y *símbolo* **C**. Es el pilar básico de la química orgánica, se conocen cerca de 10 millones de compuestos de carbono, y forma parte de todos los seres vivos.

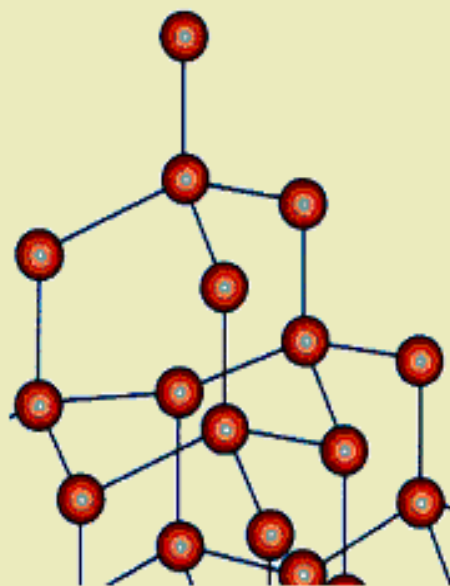


El *Carbono* es sólido a temperatura ambiente. Dependiendo de las condiciones de formación puede encontrarse en la naturaleza en distintas formas alotrópicas (carbono amorfo y cristalino) en forma de:

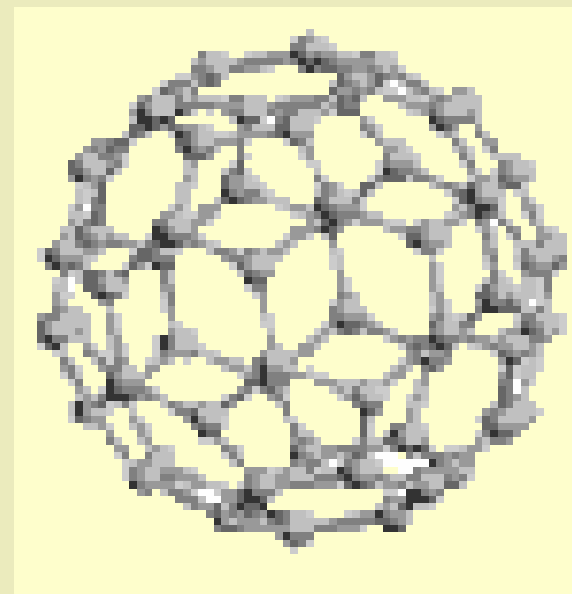
Grafito



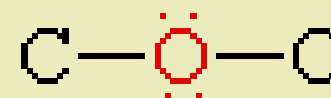
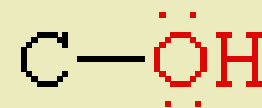
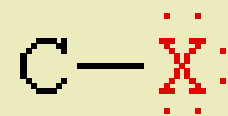
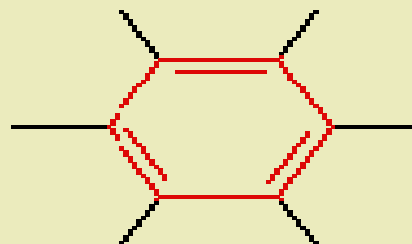
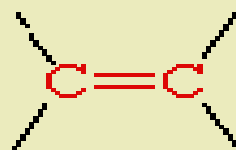
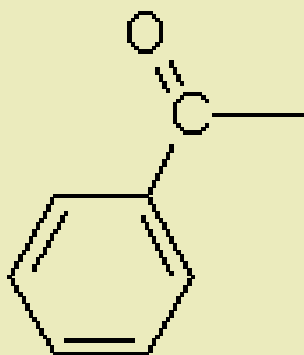
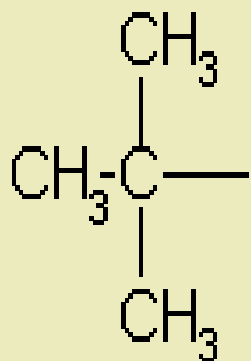
Diamante



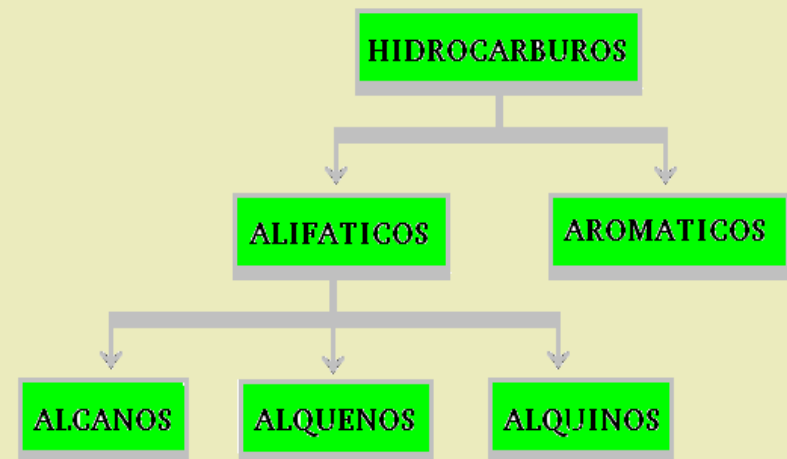
Fullereno



El **carbono** puede formar enlaces estables con muchos átomos distintos de la tabla periódica y además, puede formar diferentes *Tipos de Enlaces: simples, dobles o triples.*



El *Carbono* presenta una gran afinidad para enlazarse químicamente con otros átomos incluyendo átomos de carbono con los que puede formar *largas cadenas*. El carbono forma enlaces con el hidrógeno formando los *Hidrocarburos*, compuestos esenciales para la industria y el transporte y combinados con el oxígeno forman una gran variedad de compuestos, como por ejemplo los ácidos grasos, esenciales para la vida.

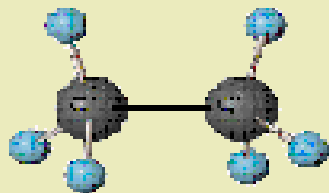


HIDROCARBUROS ALIFATICOS

Saturados

ALCANOS

Todos los enlaces entre carbono son Sencillos
 $C - C$

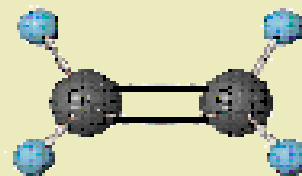


Etano $CH_3 - CH_3$

Insaturados

ALQUENOS

Existe algún enlace Doble
 $C = C$



Eteno $CH_2 = CH_2$

ALQUINOS

Existe algún enlace Triple
 $C \equiv C$



Etino $CH \equiv CH$

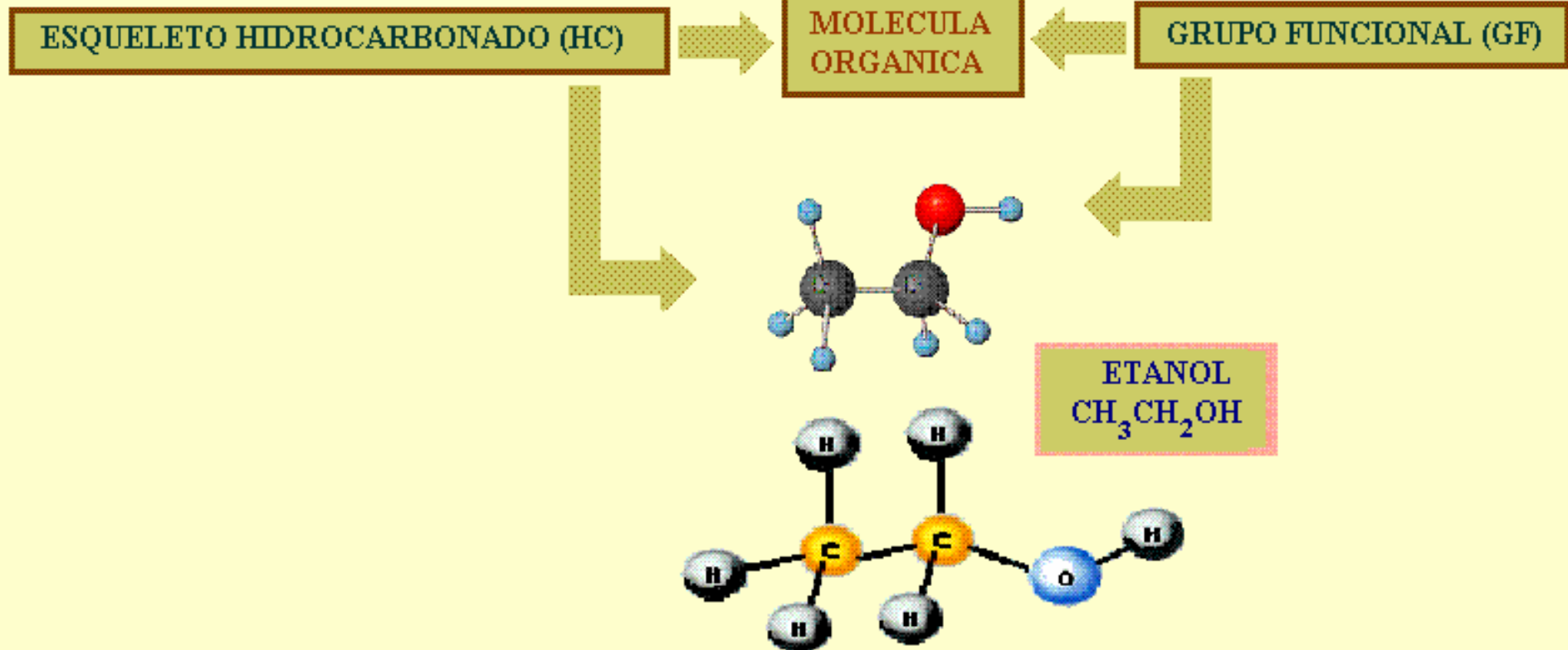
Grupos Funcionales.

En el *esqueleto hidrocarbonado de los compuestos orgánicos*, además de los enlaces $C - C$ y $C - H$ pueden estar presentes otros diferentes grupos atómicos, que dan lugar a distintos tipos de moléculas orgánicas.

Estos **grupos atómicos** que incrementan y modifican, de acuerdo con su composición, la capacidad de reacción de los hidrocarburos se denominan ***grupos funcionales.***

REACCIONES ORGANICAS

Un grupo funcional es un átomo o grupo de átomos presentes en una Molécula Orgánica, que determina de forma prioritaria sus propiedades químicas



El conjunto de Compuestos Orgánicos que contienen un mismo Grupo Funcional se denomina Serie Homóloga, y todos muestran propiedades químicas similares.

Grupos Funcionales.

Los *grupos funcionales* son estructuras submoleculares, caracterizadas por:

- una conectividad y
- una composición específica elemental, que le confiere *reactividad* a la molécula que los contiene.

En ellos figuran elementos tales como el oxígeno, el nitrógeno o el azufre, que hacen de los grupos funcionales auténticos centros reactivos de la molécula.

Grupos funcionales más comunes

Grupo funcional	Fórmula general	Serie Homóloga	Ejemplos
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} - \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}'$	Alcanos	CH_3-CH_3
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$	Alquenos	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$	Alquinos	$\text{HC}\equiv\text{CH}$
$-\text{OH}$	$\text{R}-\text{OH}$	Alcoholes	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$
$-\text{O}-$	$\text{R}-\text{O}-\text{R}'$	Éteres	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	$\text{R}-\text{CHO}$	Aldehídos	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO}$
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$	$\text{R}-\text{CO}-\text{R}'$	Cetonas	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{R}-\text{COOH}$	Ácidos carboxílicos	CH_3-COOH
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O}- \end{array}$	$\text{R}-\text{COO}-\text{R}'$	Ésteres	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_3$
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\text{R}-\text{CO}-\text{NH}_2$	Amidas	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{NH}_2$
$-\text{NH}_2$	$\text{R}-\text{NH}_2$	Aminas 1 ^{rias}	CH_3-NH_2
$-\text{NH}-$	$\text{R}-\text{NH}-\text{R}'$	Aminas 2 ^{rias}	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_3$
$-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	$\text{R}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{R}' \\ \text{R}'' \end{array}$	Aminas 3 ^{rias}	$\text{CH}_3-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$
$-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	Nitrilos	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$

Nomenclatura de algunos GRUPOS FUNCIONALES.

Grupo funcional	Nombre del grupo	Sufijo	Prefijo
-OH	Hidroxilo	-ol	Hidroxil-
-O-	Oxi	-éter	R-oxi
$\text{O}=\text{C}-\text{H}$	Carbonilo	-al	Formil-
$\text{O}=\text{C}-$	Carbonilo	-ona	Oxo-
$\text{O}=\text{C}-\text{OH}$	Carboxilo	X-ico	Carboxi-
$\text{O}=\text{C}-\text{O}-$	Éster	-ato de R	-
$\text{O}=\text{C}-\text{NH}_2$	Carboxiamida	-amida	Carbamoil
-NH ₂	Amino	-amina	Amino-

Enlaces carbono-carbono y Geometría molecular.

El átomo de carbono constituye el elemento esencial de toda la química orgánica, y dado que *las propiedades químicas de los elementos y compuestos son consecuencia de las características electrónicas de sus átomos y de sus moléculas*, es necesario considerar *la configuración electrónica del átomo de carbono para poder comprender su singular comportamiento químico.*

Enlaces carbono – carbono y Geometría molecular.

Para el elemento Carbono ($Z = 6$).

Configuración electrónica: $1s^2 2s^2 2p^2$.

La existencia de cuatro electrones en la última capa sugiere la posibilidad de:

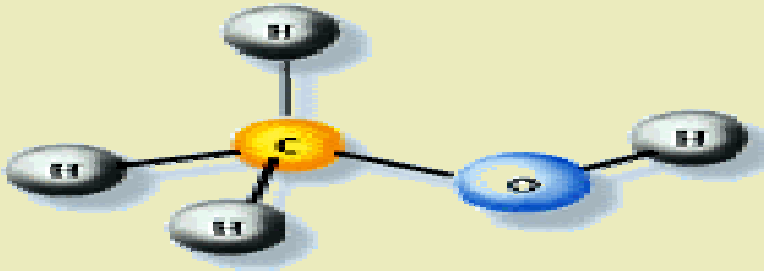
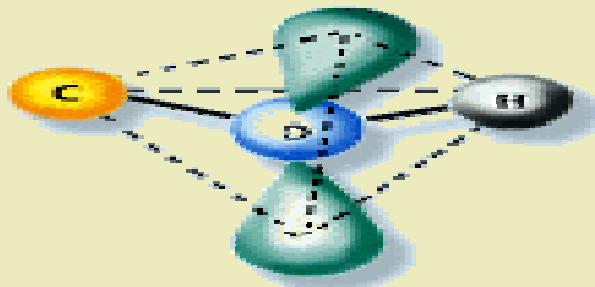
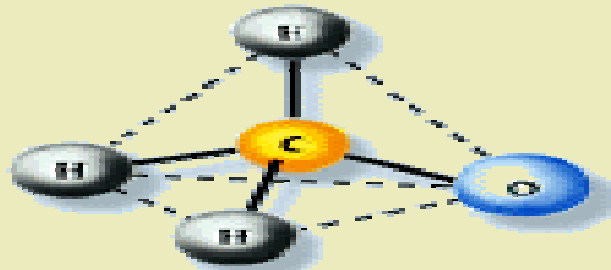
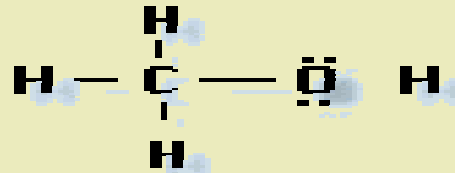
- ganar otros cuatro convirtiéndose en el ion C^{4-} , isoelectrónico con el gas noble Ne,
- perderlos pasando a ion C^{4+} , de configuración electrónica idéntica a la del He.

Enlaces carbono – carbono y Geometría molecular.

La *pérdida* o *ganancia* de un número tan elevado de electrones implica una energía elevada, y el átomo de carbono opta por *compartir sus cuatro electrones externos con otros átomos mediante enlaces covalentes*.

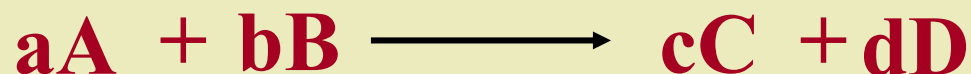
Esa cuádruple posibilidad de enlace que presenta el átomo de carbono se denomina *tetravalencia*.

metanol



La *velocidad de una reacción química* indica cómo varía la concentración de *Reactivos* o *Productos* con el tiempo.

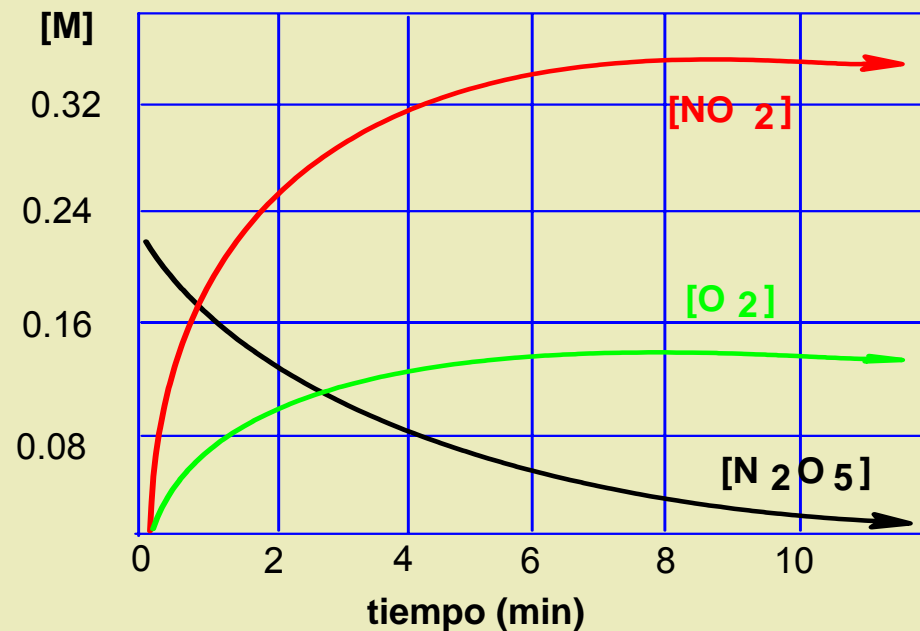
Para la reacción:



La velocidad de la reacción se puede expresar:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

La *velocidad de reacción* es una magnitud positiva que expresa cómo cambia la concentración de un reactivo o producto con el tiempo.



$$\text{Velocidad} = \frac{-\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{1/2} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}$$

Velocidad de reacción =

Velocidad de Desaparición de los reactivos =

$$= - \frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = - \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

= Velocidad de Aparición de productos =

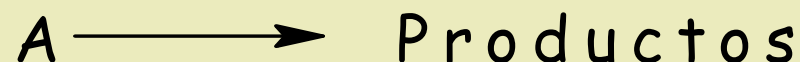
$$= \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

» *La velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de los reactivos* ».

Las reacciones son el resultado de las colisiones entre moléculas de reactivos.

- Cuanto mayor es [moléculas], mayor es el n° de colisiones por unidad de tiempo, por lo que la reacción es más rápida.
- Cuando el reactivo limitante se consume, la velocidad es cero.

Para la reacción:



La expresión de la velocidad tiene la forma general:

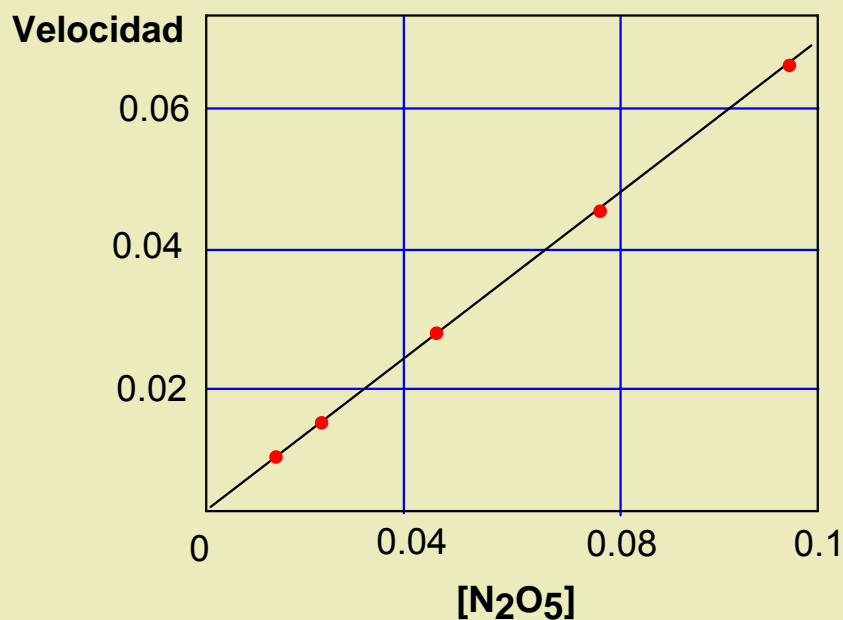
$$\text{velocidad} = k[A]^m$$

“m” se denomina *orden de reacción*.

- m= 0, la reacción es de *orden cero*
- m= 1, la reacción es de *primer orden*
- m= 2, la reacción es de *segundo orden*

El *orden de una reacción* se determina experimentalmente, y no puede deducirse a partir de los coeficientes de la reacción ajustada.

Expresión de la velocidad de reacción para la descomposición de N_2O_5



$$\text{Velocidad} = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$

k = constante de velocidad

Una forma de averiguar el orden de una reacción es medir *la velocidad inicial*, en función de la concentración del reactivo.

Tomando dos mezclas de la misma reacción con diferentes concentración, obtenemos:

$$\text{velocidad 1} = k[A_1]^m$$

$$\text{velocidad 2} = k[A_2]^m$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{velocidad 1} = k[A_1]^m \\ \text{velocidad 2} = k[A_2]^m \end{array} \right\} \frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{[A]_1}{[A]_2} \right)^m$$

Orden de la reacción con más de un reactivo.



$$\text{Velocidad} = k [A]^m [B]^n$$

Constante de velocidad = k

- m es el orden de reacción respecto a A

n es el orden de reacción respecto a B

Orden total de la reacción es la suma de los ordenes parciales:

$$\text{Orden total} = m + n + \dots$$

El orden se calcula manteniendo constante la concentración inicial de uno de los reactivos mientras se varía la del otro. De este modo podemos determinar el orden de reacción con respecto al reactivo cuya concentración inicial se varía.

Es posible relacionar la concentración del reactivo con el tiempo mediante las ecuaciones integradas de velocidad.

$$\frac{-\Delta[A]}{\Delta t} = k \longrightarrow \frac{-d[A]}{dt} = k$$

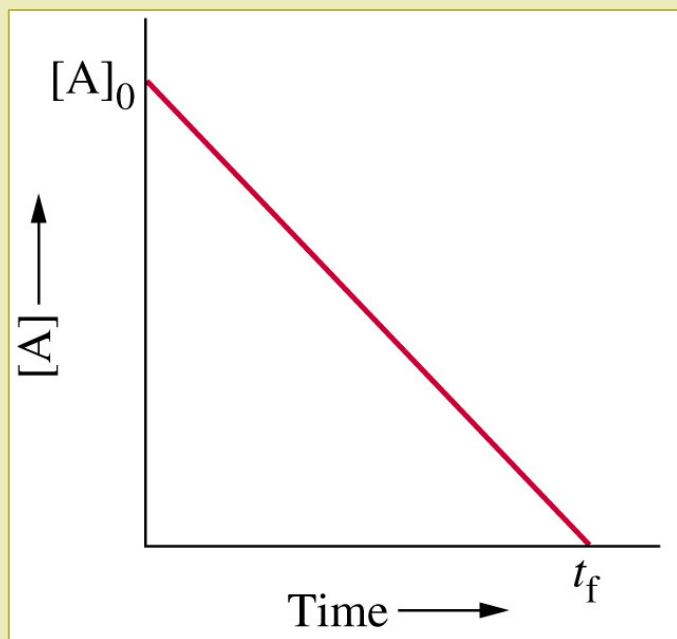
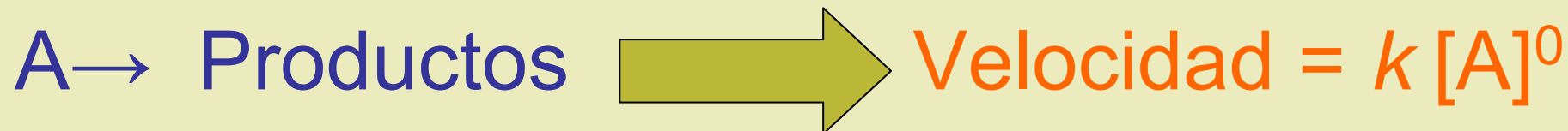
Integrando desde 0 a un tiempo igual a t:

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = \int_0^t k dt$$

$$-[A]_t + [A]_0 = kt$$

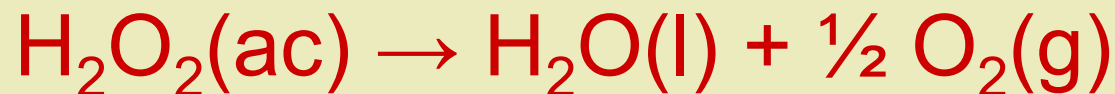
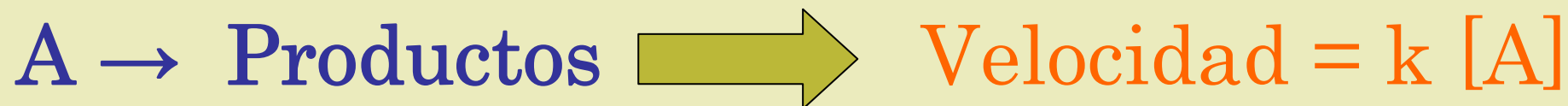
$$[A]_t = [A]_0 - kt$$

Reacciones de orden cero.



Unidades de $[k] = \text{M s}^{-1}$

La **velocidad de reacción de orden cero** es una constante independiente de la concentración.
(Velocidad es igual a k)

Reacciones de primer orden.

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -k [\text{H}_2\text{O}_2] \quad \text{Unidades de } [k] = \text{s}^{-1}$$

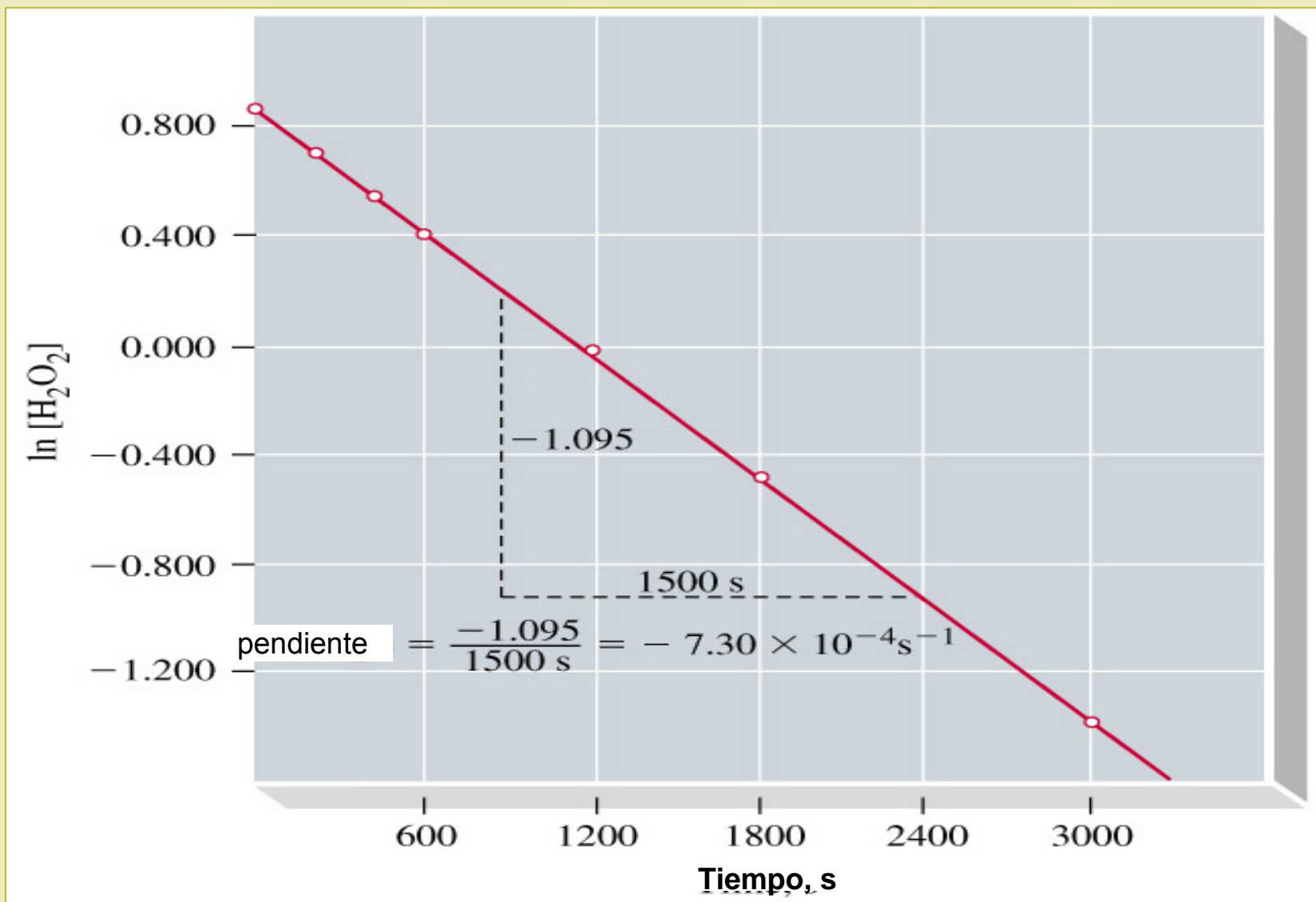
Integrando desde 0 a un tiempo igual a t:

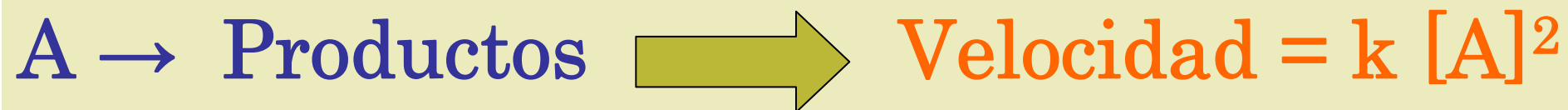
$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = - \int_0^t k \, dt$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$$

Reacciones de primer orden.



Reacciones de segundo orden.

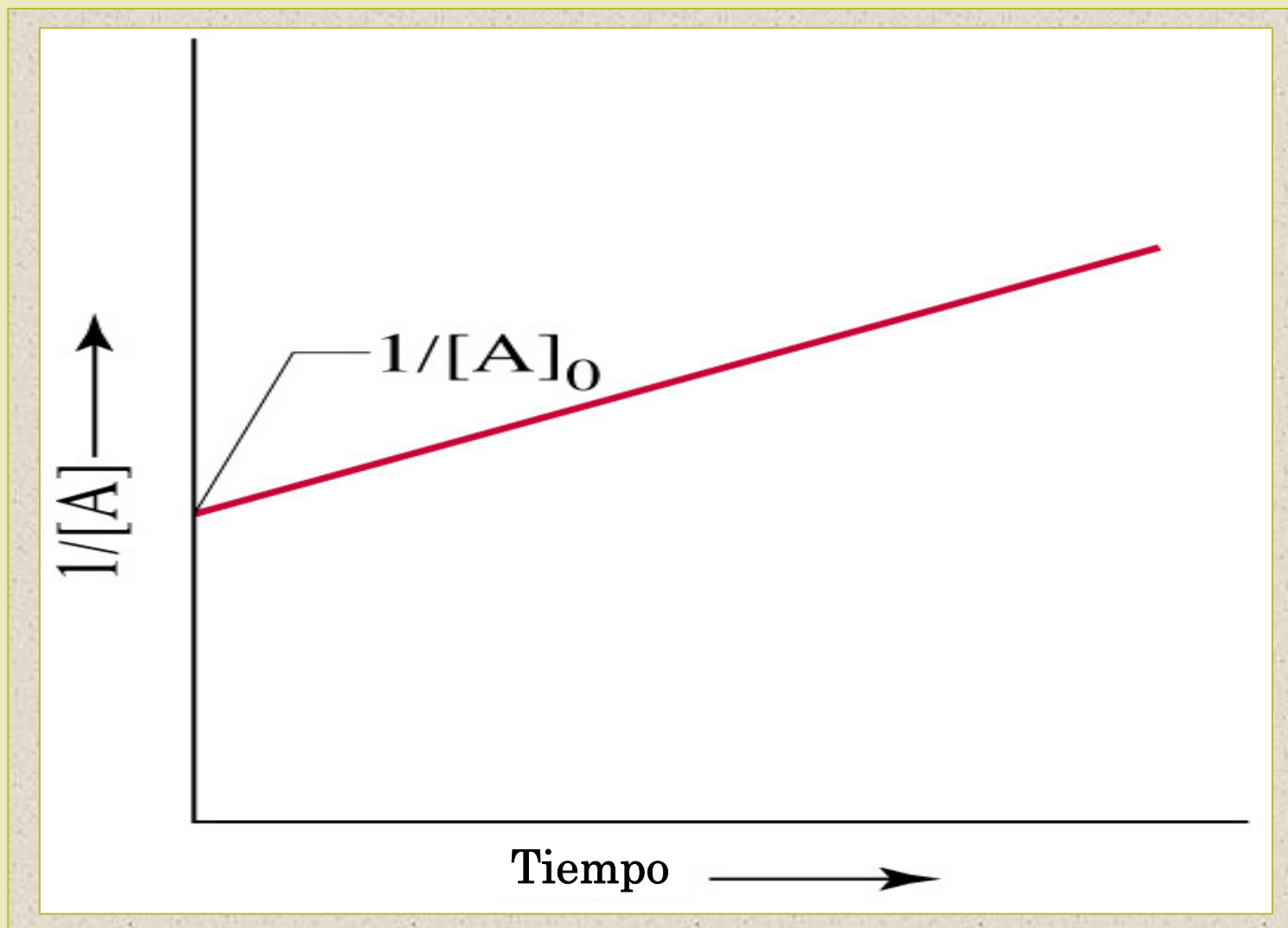
$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \quad [k] = \text{M}^{-1} \text{s}^{-1} = \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$

Integrando desde 0 a un tiempo igual a t:

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -\int_0^t k \, dt$$

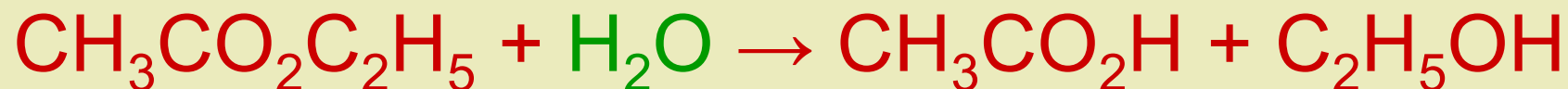
$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

Reacciones de segundo orden.



Reacciones de pseudo-primer orden.

Es posible simplificar la cinética de reacciones complejas, de forma que las leyes de velocidad sean más sencillas para trabajar. Por ejemplo, si en la siguiente reacción se mantiene constante la concentración de agua, la reacción sigue una cinética de primer orden:



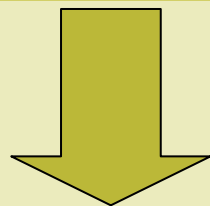
En general, podemos tratar de

seudo-primer orden

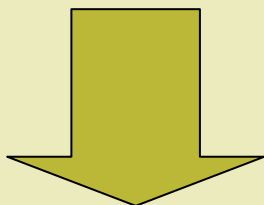
aquellas reacciones donde se mantenga constante la concentración de uno o mas reactivos, usando altas concentraciones y para los reactivos objeto de estudio bajas concentraciones.

Determinación del orden de reacción

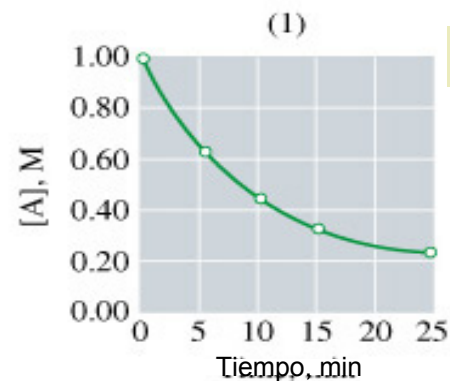
Determinación del orden de reacción



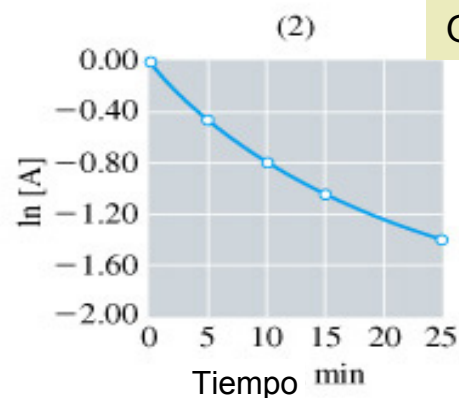
Buscar la representación lineal



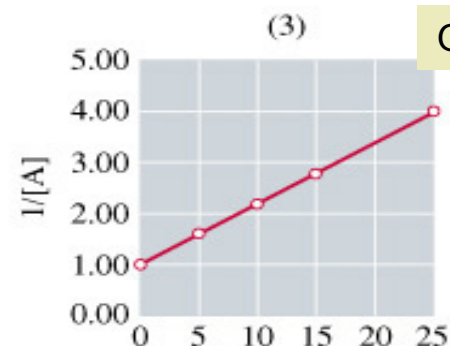
- Orden cero → $[A]$ vs t
- 1^{er} Orden → $\ln[A]$ vs t
- 2^o Orden → $1/[A]$ vs t



Graficar $[A]$ vs t .



Graficar $\ln[A]$ vs t .



Graficar $1/[A]$ vs t .



2^o orden

Modelo de colisiones.

El concepto fundamental de esta teoría es que:

“para que una reacción química pueda producirse es necesario que existan colisiones entre las partículas (átomos, iones, o moléculas”.

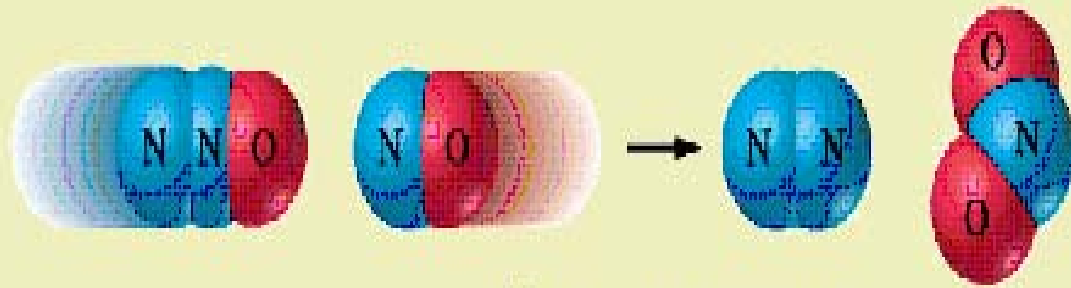
En los gases el N° de colisiones por segundo es de 10^{30} .

Si cada colisión produjera una reacción la velocidad sería de 10^6 M/s, pero se sabe experimentalmente que es menor (104 M/s), lo cual indica que no todas las colisiones producen reacción.

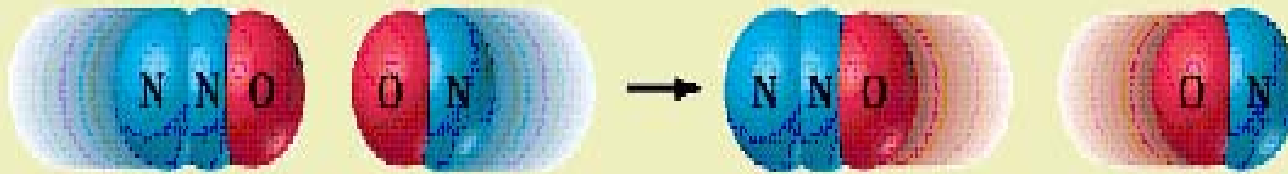
Para que una colisión sea efectiva es necesario dos requerimientos:

- Tener una energía mínima necesaria para el reordenamiento de los electrones al romperse y formarse enlaces.
- Tener una orientación adecuada cuando se produzca la colisión.

Colisiones.



(a) Colisión Favorable



(b) Colisión desfavorable

El modelo de colisiones se puede expresar en forma cuantitativa. Podemos decir que el valor de la k (constante de velocidad de una reacción) es el producto de tres factores:

$$k = p \times Z \times f$$

p = factor estérico (orientaciones de la moléculas que colisionan)

Z = frecuencia de colisiones (Nº de colisiones por unidad de tiempo y por unidad de concentración).

f = fracción de colisiones en las que la energía de las moléculas que colisionan es igual o mayor que la energía de activación.

$$f = e^{E_a/RT}$$

Finalmente:

$$k = p \times Z \times e^{-E_a/RT}$$

↑ E_a \Rightarrow ↓ k \Rightarrow ↓ N° de colisiones
efectivas \Rightarrow

↓ velocidad de reacción

Modelo del estado de transición.

El **complejo activado** es una especie inestable y de alta energía que debe formarse antes que se produzca la reacción.

El estado del sistema en este punto se conoce como estado de transición, intermedio entre los reactivos y los productos.

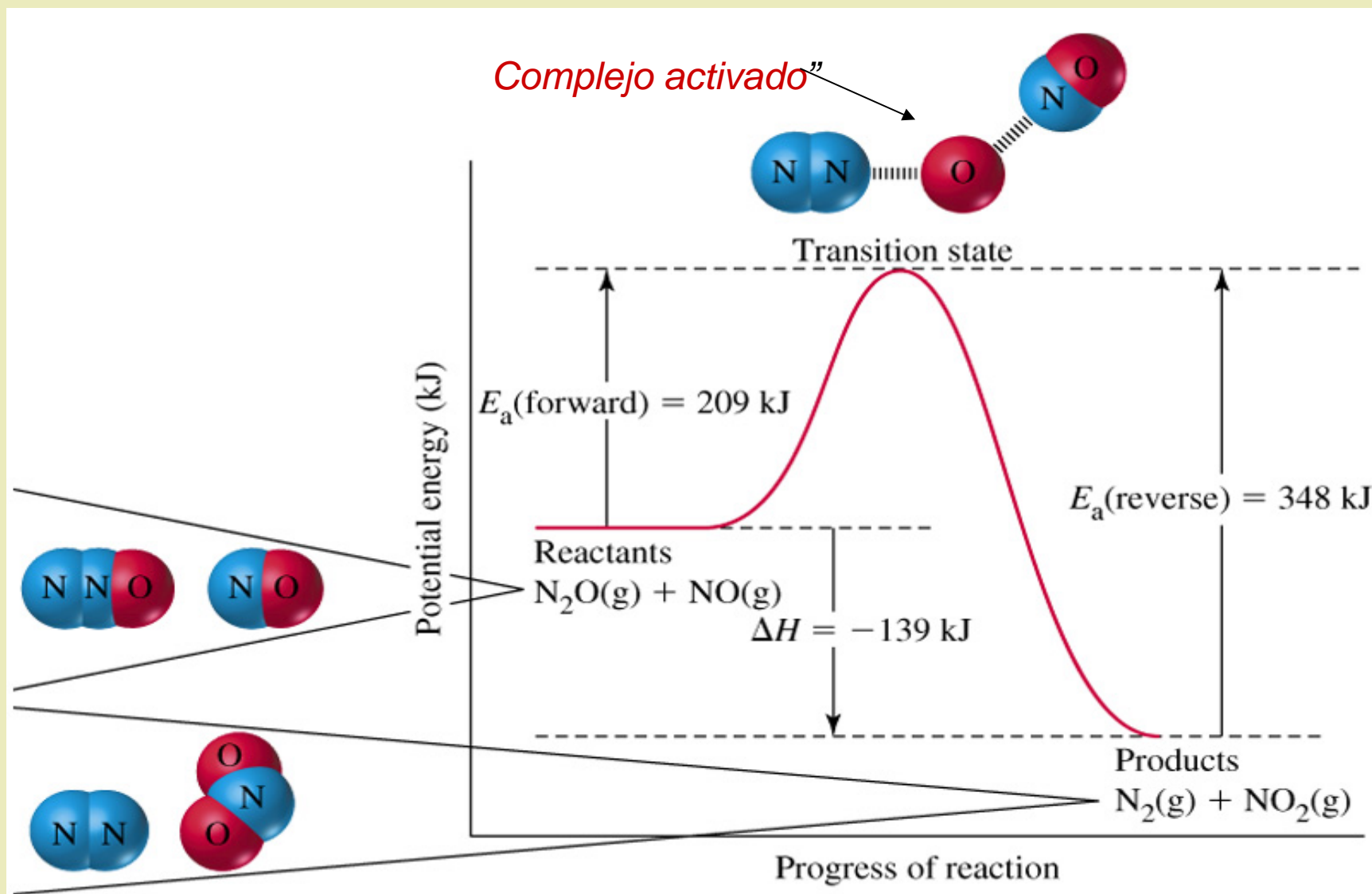
El **modelo del estado de transición** supone que el **complejo activado**:

- está en equilibrio, a bajas concentraciones, con los reactivos.
- puede descomponerse en productos, sobrepasando la barrera de energía, o por el contrario convertirse de nuevo en reactivos.

Energía de activación.

» Para cada reacción, existe una determinada cantidad mínima que las moléculas deben poseer para que la colisión sea efectiva. Esto se conoce como *energía de activación (E_a)*, una magnitud positiva que depende de la naturaleza de la reacción »

Diagramas de energía de activación

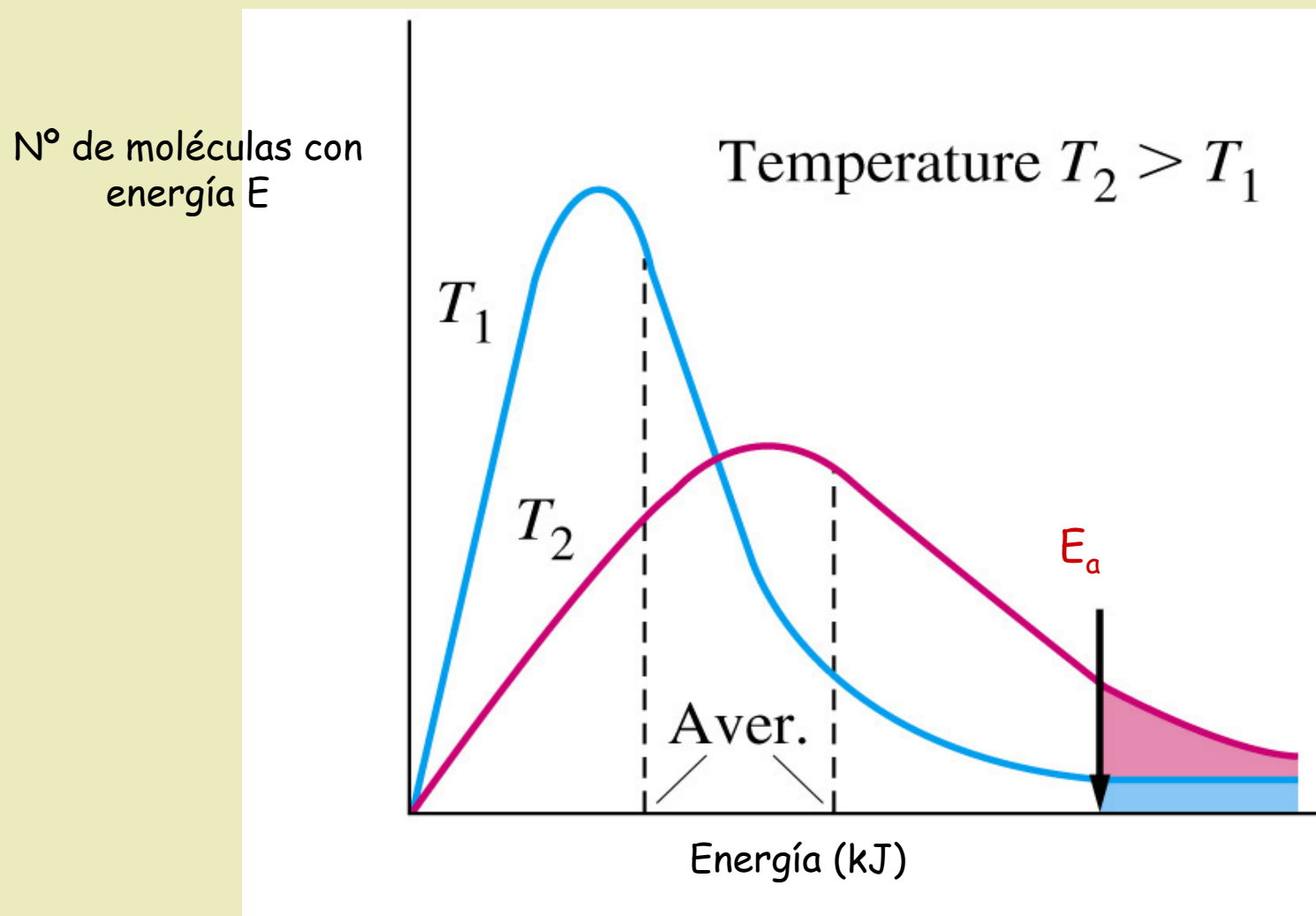


La velocidad de la mayoría de las reacciones aumenta con la T.

(Al aumentar 10 °C la T la velocidad se duplica).

El efecto de la T sobre la velocidad se puede explicar mediante la teoría cinética. Al aumentar la T, aumenta la fracción de moléculas con E_a suficiente para que se produzca la reacción, es decir, el n° de colisiones efectivas es mayor.

VELOCIDAD vs TEMPERATURA.

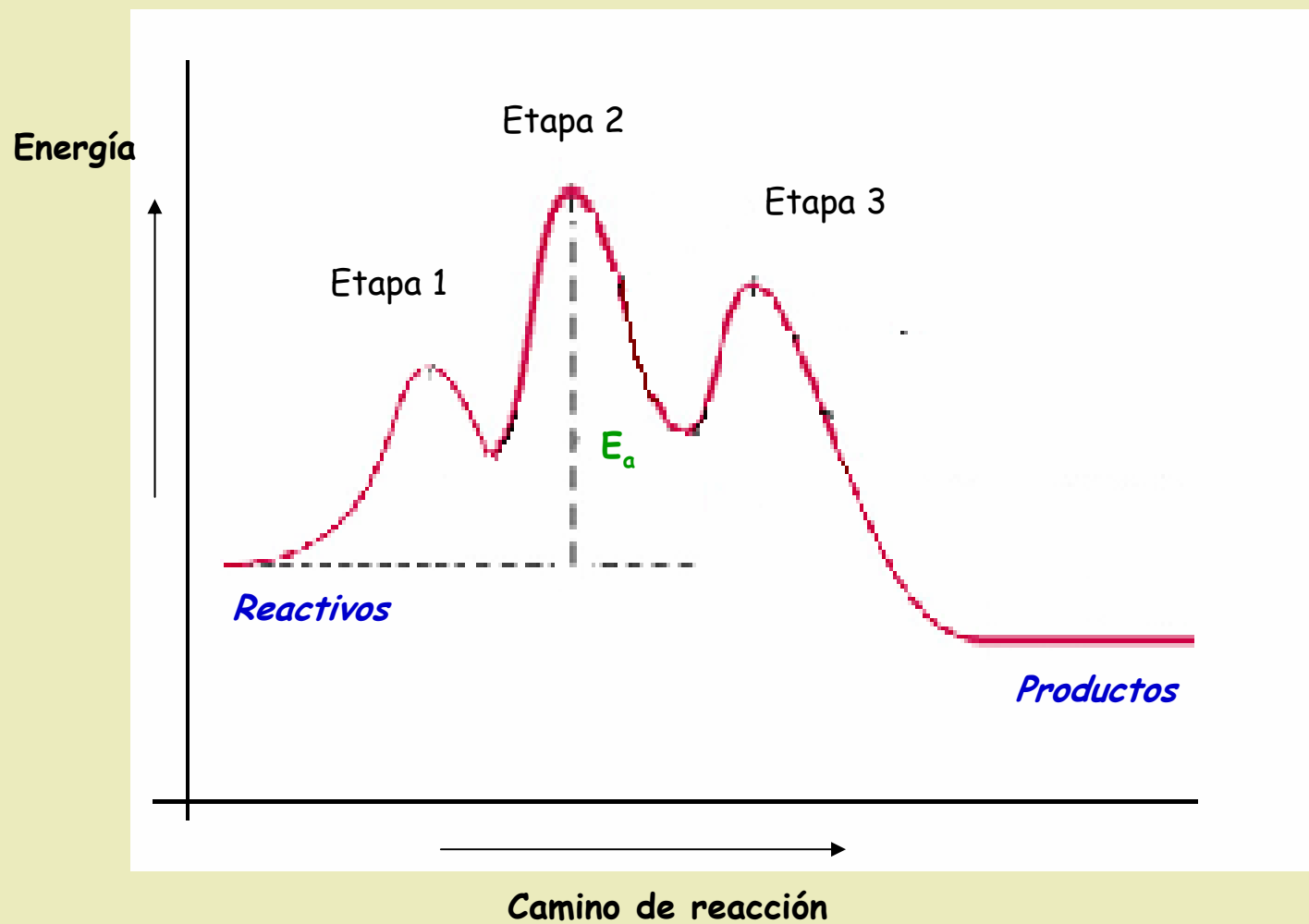


Un *mecanismo de reacción* es una descripción de un camino o una secuencia de etapas por las que transcurre la reacción a nivel molecular.

➤ La expresión de la velocidad y por tanto, el orden de la reacción depende del mecanismo por el que tiene lugar la reacción.

➤ El mecanismo de reacción debe ser consistente con la estequiometría total de la reacción y con la ley de velocidad determinada experimentalmente.

Mecanismo de reacción



Mecanismos de reacción.

Etapas elementales

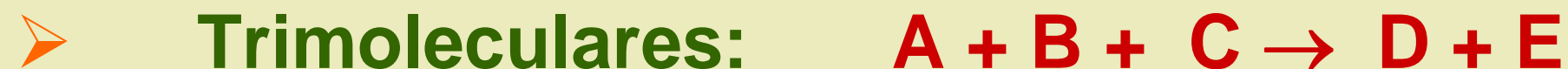
Las etapas individuales que constituyen un mecanismo de reacción se conocen como etapas elementales. Estas etapas pueden ser:



$$\text{velocidad} = k[A]$$



$$\text{velocidad} = k[A][B]$$



$$\text{velocidad} = k[A][B][C]$$

En general podemos decir que:

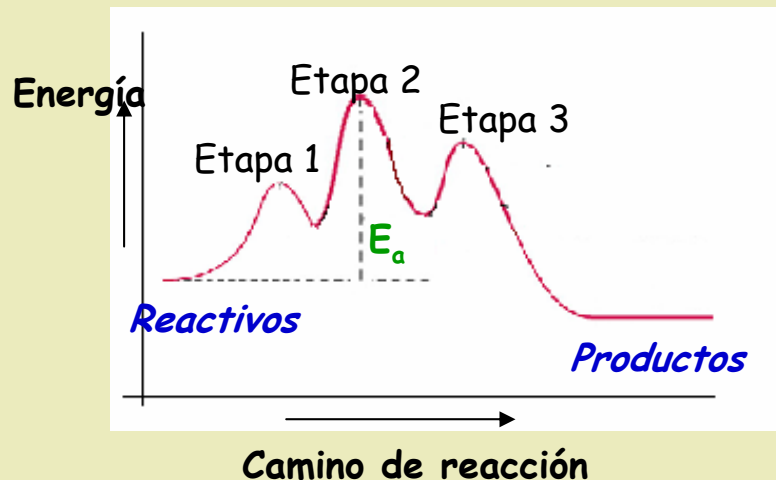
- La velocidad de una etapa elemental es igual a la constante de velocidad, k , multiplicada por la concentración de cada molécula de reactivo.
- Las etapas elementales son reversibles.
- Los intermediarios son producidos en un proceso elemental y consumidos en otro.

Etapas lentas.

Una de las etapas individuales es generalmente mucho más lenta que las otras.

La etapa lenta es la *etapa determinante* de la velocidad de reacción.

La velocidad de la reacción global puede tomarse como la de la etapa más lenta:



etapa 1: $A \rightarrow B$ (rápida)

etapa 2: $B \rightarrow C$ (lenta)

etapa 3: $C \rightarrow D$ (rápida)

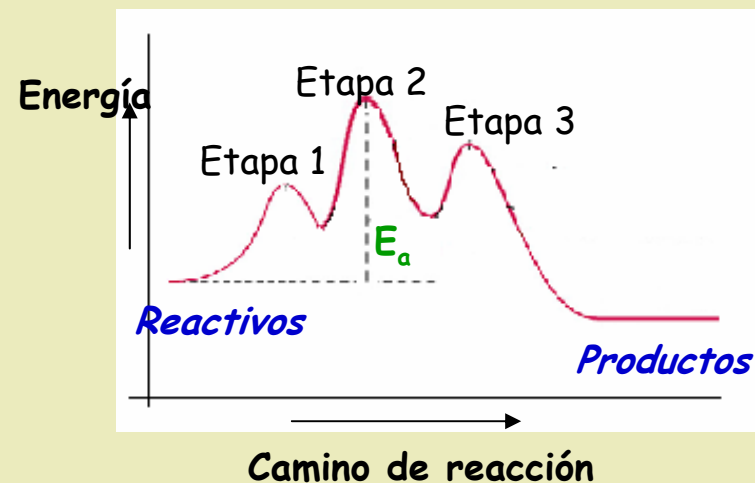
etapa 1: $A \rightarrow B$ (rápida)

etapa 2: $B \rightarrow C$ (lenta)

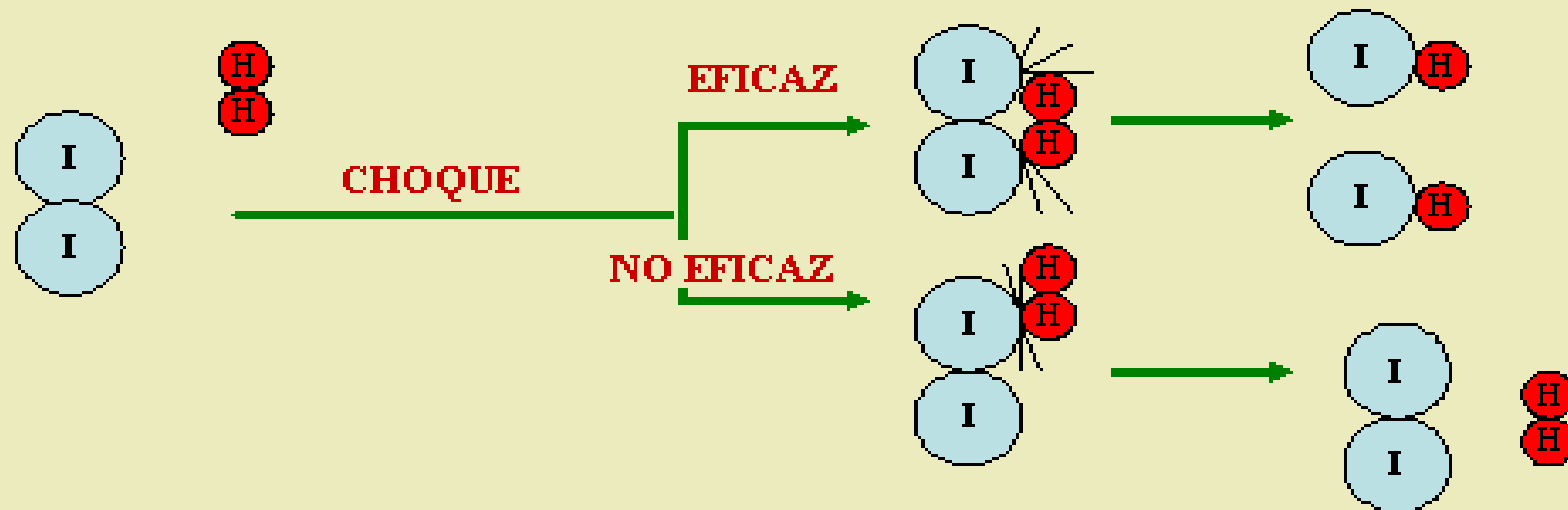
etapa 3: $C \rightarrow D$ (rápida)

$A \rightarrow D$ (global)

La velocidad a la que A se convierte en D es aproximadamente igual a la velocidad de conversión de B en C



Las reacciones químicas se producen por los *choques eficaces* entre las moléculas de reactivos



Además del choque adecuado las moléculas tienen que tener una energía suficiente, esta energía mínima se denomina energía de activación.

Factores que influyen en la velocidad de reacción.

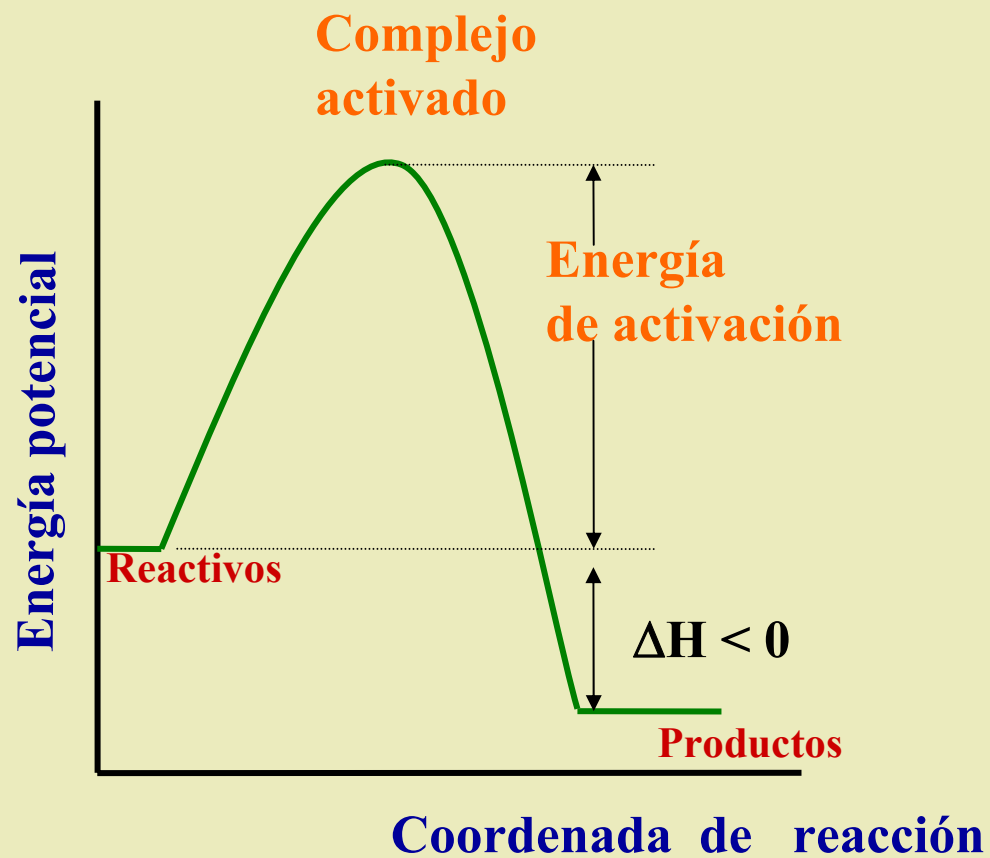
➤ *Estado físico de los reactivos.*

Las reacciones son más rápidas si los reactivos son gaseosos o están en disolución. En las reacciones heterogéneas la velocidad dependerá de la superficie de contacto entre ambas fases, siendo mayor cuanto mayor es el estado de división.

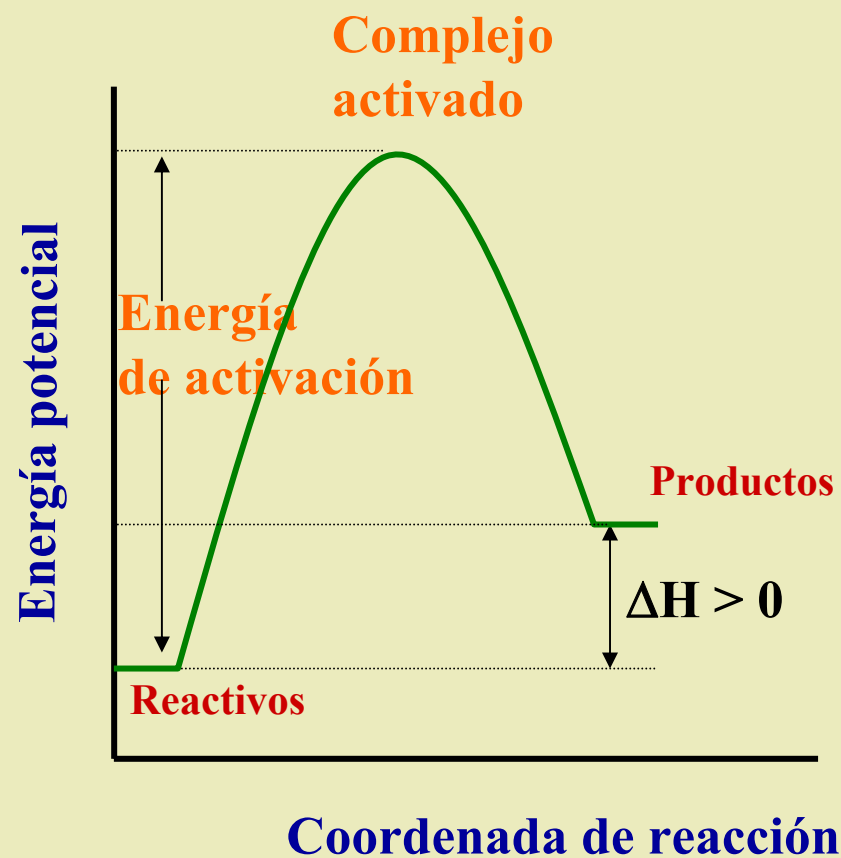
Factores que influyen en la velocidad de reacción.

- **Concentración de los reactivos.**
- **Temperatura,** Un incremento de la temperatura provoca un incremento en la energía cinética de las moléculas, lo que hace que sea mayor el número de moléculas que alcanza la energía de activación.
- **Catalizadores.**

Reacción exotérmica.



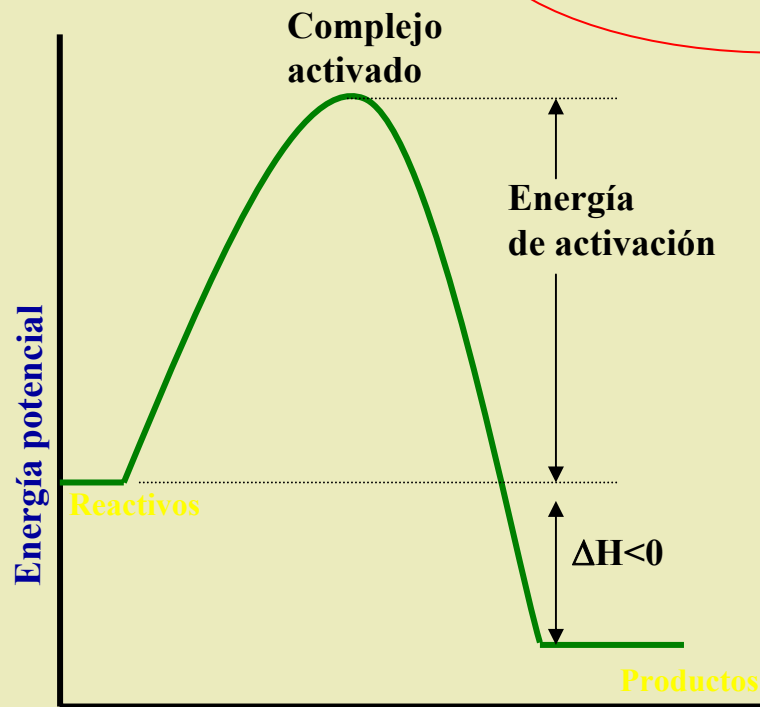
Reacción endotérmica.



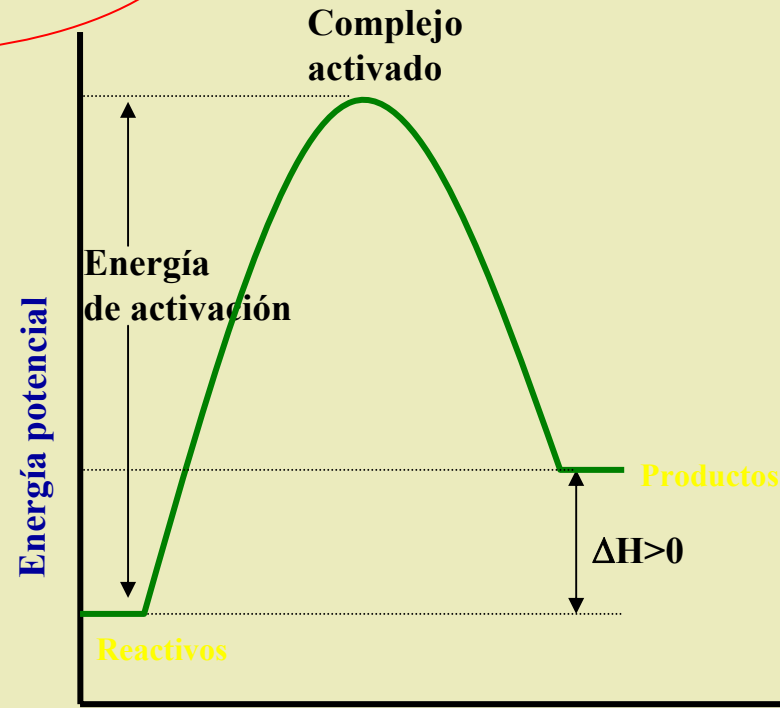
Reacción exotérmica.

Reacción endotérmica

El complejo activado es una asociación transitoria muy inestable, ya que su energía es superior a las moléculas de reactivo y producto

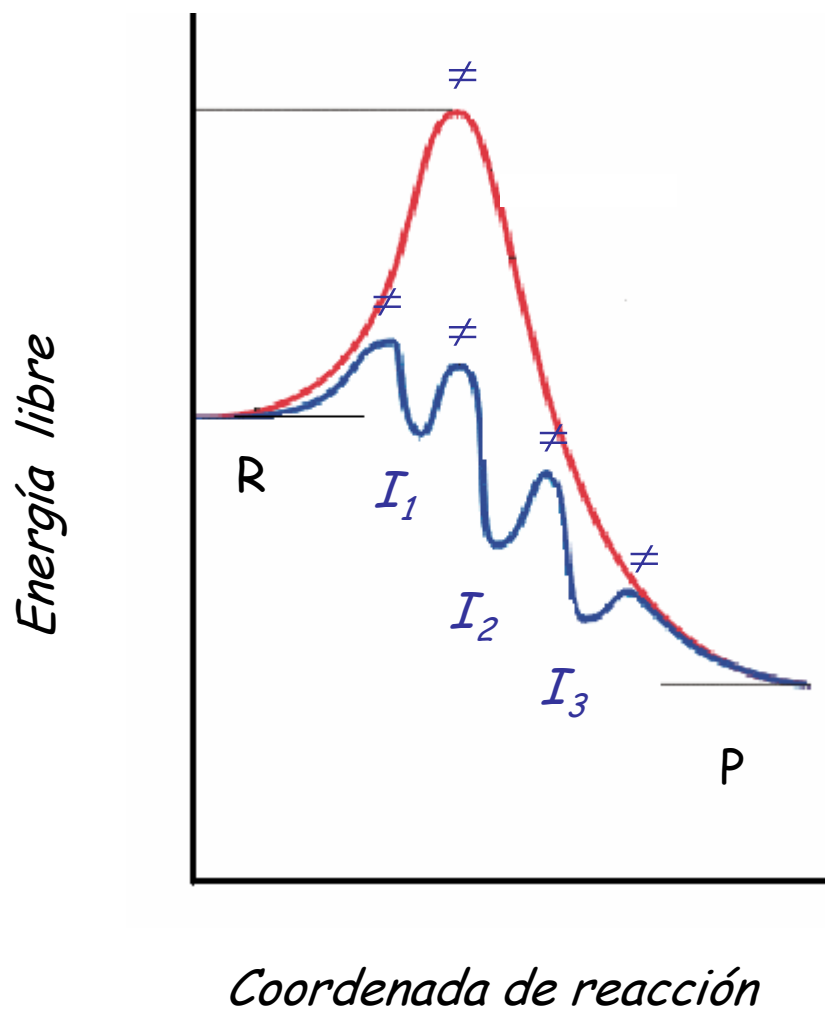
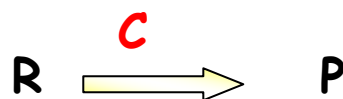


Transcurso de la reacción



Transcurso de la reacción

REACCIONES ORGANICAS



Estados de transición (≠): máximos en la curvas de energía libre. No corresponden a especies de existencia real.

Intermedios de reacción (I): especies reales, que pueden detectarse o no, dependiendo de su vida media.

En un proceso con varios pasos (etapas), la etapa determinante de la velocidad será la del paso más lento.