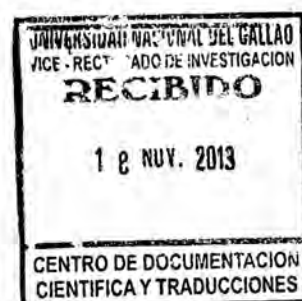


1219 **IF**

NOV 2013

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO
VICE – RECTORADO DE INVESTIGACIÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA INDUSTRIAL Y DE SISTEMAS



INFORME FINAL

**“ELABORACIÓN DE UN TEXTO DE QUÍMICA
ORGÁNICA”**

Dr. Adolfo Fernando Morante Morante

Periodo de Ejecución

1º de Julio 2012 – 30 Setiembre 2013

(RESOLUCIÓN RECTORAL N° 611-2012-R-CALLAO)



I. INDICE

| | |
|-------------------------|--------|
| II. RESUMEN | Pág. 4 |
| III. INTRODUCCIÓN | Pág. 5 |
| IV. MARCO TEÓRICO | Pág. 6 |
| V. MATERIALES Y MÉTODOS | Pág. 7 |
| VI. RESULTADOS | Pág. 8 |

CAPITULO I y II. Historia de la Química Orgánica. Mecánica ondulatoria y el átomo cuántico. Enlace y estructura molecular. Orbitales atómicos. Formación del enlace covalente. Método del orbital molecular. Hibridación de orbitales atómicos. Clases de enlaces..... Pág. 9 hasta 44.

CAPITULO III. Electronegatividad y Polaridad. Fuerzas

Intermoleculares..... Pág. 45 hasta 49

CAPITULO IV. Resonancia. Problemas..... Pág. 50 hasta 52

CAPITULOS V y VI. Química de los Compuestos del Carbono. Mecanismos de las reacciones orgánicas. Ejercicios y problemas..... Pág. 53 hasta 57

CAPITULOS VII, VIII, IX y X. Alquenos. Nomenclatura. Reacciones Químicas

..... Pág. 58 hasta 75

A. F. M.

CAPITULOS XI, XII y XIII. Hidrocarburos alifático y aromáticos. Miscelánea de ejercicios y problemas de diferentes funciones..... Pág. 76 hasta 93

CAPITULO XIV. Compuestos Orgánicos oxigenados. Alcoholes – Aldehidos Cetonas – Ejercicios – Problemas..... Pág. 94 hasta 106

| | |
|---------------------|----------|
| VII. DISCUSIÓN | Pág. 107 |
| VIII. REFERENCIALES | Pág. 108 |
| IX. APENDICE | Pág. 109 |
| X. ANEXOS | Pág. 111 |

A. M.

II. RESUMEN

Primeramente se hace un bosquejo histórico de la Química a través del tiempo y en ella la Química Orgánica en particular. Seguidamente a través de las propiedades del átomo de Carbono se explica cómo se forman las diferentes funciones de la Química Orgánica y cómo son sus enlaces covalentes, se obtienen los orbitales moleculares de acuerdo a la teoría orbital molecular o la teoría de hibridación de orbitales atómicos. Mediante la electronegatividad y polaridad entramos al conocimiento de los dipolos y la forma de hallar su momento dipolar y el momento dipolar neto.

Asimismo mediante el conocimiento de las fuerzas intermoleculares se llega a saber cómo son las interacciones de naturaleza eléctrica que tienen las moléculas entre sí de cada líquido, lográndose conocer las diferentes clases de fuerzas que existen.

Finalmente mediante la resonancia se llega a conocer como es la estabilidad de estas clases de compuestos químicos y también su grado de reactividad. Con el manejo adecuado de estos conceptos entramos a la llamada Química Descriptiva en donde conoceremos las distintas clases de reacciones químicas.

Además de la nomenclatura de las diferentes funciones químicas es digno de resaltar que se plantean muchos ejercicios y problemas de las diferentes clases de reacciones que tienen las diferentes funciones químicas, resueltas anteladamente y se proponen muchos ejercicios y problemas para resolver.

A. F. M.

III. INTRODUCCIÓN

Este texto de Química orgánica es producto de mi experiencia en el dictado de cursos de química en varias Universidades, desde la Universidad de Ayacucho pasando por mis cursos de Maestría en la Escuela de San Fernando y en la Universidad del Callao.

Se han desarrollado los capítulos sobretodo tratando el aspecto teórico y reforzándolos mediante ejercicios y problemas resueltos y por resolver, de esta manera cimentan bien los conocimientos nuevos que aprenden.

Debido a que la Química Orgánica es muy amplia, es difícil tratar todos los temas, en este texto hemos abordado desde los hidrocarburos hasta los ácidos carboxílicos. Los puntos que faltan podrían ser abordados tal vez en otro Texto complementario.

Finalmente creemos que se ha cumplido el planteamiento del problema como también los Objetivos y su importancia y justificación. Se buscaba un texto que sea de ayuda al estudiante para el aprendizaje de la Química Orgánica. Creemos que se ha logrado, aunque es necesario que el estudiante juzgue por sí mismo la calidad de la Obra, con la experiencia de dos libros escritos este texto puede constituir una tercera alternativa que se propusieron los anteriores. Es original en la medida de ser bastante diferente a los dos anteriores o tal vez un ensamblaje de ambos. La importancia está demás decir, toda obra se propone servir a la juventud estudiosa formas de aprender la química orgánica de una forma completa, objetiva, y sobretodo conocer los mecanismos de reacción, la nomenclatura y todo aquello relacionado a esta rama de la Ciencia.

A. F. M.

IV. MARCO TEORICO

Autores Nacionales prácticamente en la parte experimental tenemos un Libro del Profesor Carrasco, pero en la parte teórica no hay, salvo los dos libros de Química Orgánica del Profesor Adolfo Morante, uno de ellos hace 20 años y el otro de hace tres años. Es bueno rescatar que ambos Profesores somos de la Universidad del Callao.

Acerca de libros extranjeros tenemos varios libros, que en referenciales indicaré, hay muy buenos libros pero son caros, sus conceptos son bien explicados, por ejemplo sobre fuerzas intermoleculares, hay libros de Química General y sobre Química Orgánica hay muy buenos autores.

He tenido que hacer una síntesis de varios autores para la mejor comprensión de los conceptos, por ejemplo sobre resonancia, electronegatividad y polaridad, etc. Sobre los ejercicios y problemas he tenido que tomar de diferentes autores, que repito los mencionaré en referenciales aunque cambiándole los datos para que no sea una repetición. Obviamente de mis libros anteriores he actualizado los conceptos en función de libros actuales.

Esta búsqueda bibliográfica me ha permitido actualizarme más en función de los conceptos.

A. F. M.

V. MATERIALES Y MÉTODOS

Primeramente por tratarse de un texto universitario no se determina el universo.

Las técnicas de recopilación de datos, en este caso serían las fichas bibliográficas con sus características y anotaciones resaltantes que, van a permitir desarrollarlas.

Luego el primer borrador y un segundo borrador para llegar a la redacción final.

No hay técnicas estadísticas.

A F M.

VI. RESULTADOS

Con relación a la hipótesis, el texto de Química Orgánica reúne originalidad, creatividad y es novedoso. Originalidad en el sentido de que se aparta de moldes preconcebidos, mezcla partes teóricas con ejercicios y problemas simultáneamente, e incluso plantea problemas por resolver al mismo tiempo.

Tiene cierta dosis de creatividad en el sentido por ejemplo que es bastante diferente a mis dos libros anteriores, como si fuera una mixtura de los dos.

Novedoso porque al tener dosis de originalidad y creatividad resulta por tanto que es novedoso.

Se ha buscado sobremanera que los conceptos sean el resultado de una síntesis de varios libros e incluso el autor ha dado también su interpretación resultando una síntesis total.

Finalmente se han desarrollado los capítulos de acuerdo al orden del Syllabus, en lo posible.

M.
A. F. M.

CAPITULO I Y II

HISTORIA DE LA QUÍMICA

A. F. M. M.

La química como la ciencia de los cambios cualitativos, está relacionado primordialmente con todo aquello que constituye este universo. Esto es nebulosas, estrellas, galaxias, púlsares, el quásar, agujeros negros, antimateria, materia oscura, energía oscura, etc. De estos mencionados, los siete primeros forman la materia en una proporción del 4%; en cambio, la materia oscura y la energía oscura constituyen el 96 % restante del universo. De estos dos últimos, hasta ahora, no se sabe de qué está constituido la materia oscura, y sobre la energía oscura se conoce que existe una relación con la constante de la ecuación de Einstein que explicaría el universo.

Cabe resaltar que existe un curso que se dicta en la Unión Soviética, a nivel universitario, llamado Cosmoquímica (la química del universo) que trata de lo mencionado anteriormente.

Los elementos químicos que hoy conocemos forman parte de la materia del universo conjuntamente con los compuestos químicos y las mezclas de ellas que pueden ser homogéneas o heterogéneas. Estos elementos son parte de la ciencia elaborados por los hombres a lo largo de la historia de la humanidad. Integran una historia inacabada, del cual se desconoce su origen.

Actualmente sabemos que son los átomos, los constituyentes de la materia y a la vez estos átomos surgieron a partir de las micropartículas elementales: protones, neutrones, electrones. De estos últimos, sus masas fueron

engendradas por bosones, de acuerdo a la teoría de las cuerdas, debido a la ruptura de la simetría y que probablemente aparecieron en nuestro universo al formarse.

El elemento más antiguo, conocido y utilizado por el ser humano es el oro. Se desconoce cuándo se descubrió pero se sabe que hace 7000 u 8000 años ya se apreciaba y usaba. Asimismo la plata, cuando el hombre descubrió los secretos de la metalurgia fue capaz de obtener nuevos metales como el cobre, el hierro, el plomo, el estaño, etc. Inventó la tecnología y posteriormente descubrió la importancia de las aleaciones como el bronce. Es necesario señalar que algunos elementos como el bismuto o antimonio aparecen en objetos prehistóricos como vajillas, cascos de guerra, etc... pese a que estos metales tardaron muchos siglos en conocerse. También forma parte de ese grupo de metales, el mercurio: el único de los metales que a temperatura y presión ambiental es líquido. Se sabe que hace más de tres mil años los alquimistas indios utilizaban el mercurio en la preparación del elixir porque creían que así conseguirían el secreto de la inmortalidad. Además los alquimistas buscaban la piedra filosofal (todo lo que tocase se convirtiera en oro).

Resulta interesante también conocer el origen de la palabra utilizada para definir la ciencia química. Inicialmente se pensó que la palabra alquimia y su forma moderna química derivaban del árabe al – kimia. Sobre el origen de kimia existen diversos significados. Algunos consideran que procede de kême

A. D. F. M.

(quem) que significa "tierra negra" haciendo alusión al polvo negro del aluvión que bordea el río Nilo. Otros consideran que deriva del término Jin que en dialecto chino está relacionado al oro. Aunque es más probable que kimia proceda del idioma griego khemeia que significa "fundir o reducir un metal". Los metales fueron relacionados desde la antigüedad con los cuerpos celestes. En cuestión al carbón, este era muy conocido desde la época de las cavernas.

TEORÍA DEL FLOGISTO

Jugó un papel muy importante en el nacimiento de la nueva química y en su independencia de la alquimia. Esta teoría nació en Alemania, aproximados de 1718 por Georg Ernst Stahl (1659 – 1734). Su mérito radicó en la capacidad de relacionar por primera vez los fenómenos de la calcinación de los metales y la combustión de la materia orgánica. Interpretaba muchos fenómenos como: la formación de cales (nombre antiguo de los óxidos metálicos) como resultado de la combinación de la tierra con el agua por afinidad; el flogisto, causa de la inflamabilidad, que relaciona la combustión y la calcinación; la existencia de partículas indivisibles, etc.

Flogisto es un término griego que significa "hacer arder" y con él se pretendía hacer resaltar el principio de la inflamabilidad de las sustancias. El flogisto es invisible, está oculto y resulta imposible aislarlo porque habitualmente se encuentra en estado de combinación. Es el principio del fuego, responsable de las combustiones que, al desprenderse, explicaría los fenómenos caloríficos y

A. F. M.

lumínicos producidos durante las mismas. El flogisto se encuentra en todas las sustancias combustibles y transformables por el calor.

Según Stahl, los hoy llamados combustibles serían sustancias ricas en flogisto que cuando arden lo liberan al aire. La materia que quedaba después de arder los combustibles no tenía flogisto y no podía continuar ardiendo: la madera tiene flogisto, las cenizas no.

A
F
H
M.
En el siglo XVIII todavía seguía siendo norma general la aceptación de que la materia del universo se transmutaba y estaba integrada por cuatro elementos, idea procedente de los antiguos filósofos griegos. Tales de Mileto consideró que el agua era el elemento fundamental, Anaxímenes creía que era el aire, para Heráclito era el fuego, mientras que para Empédocles era la tierra... pero ¿Por qué un solo elemento? ¿y si fuesen cuatro?, como consecuencia de estas interrogantes, Aristóteles aceptó la doctrina de los cuatro elementos: tierra, agua, aire y fuego. Posteriormente se generarían dudas y vacilaciones por lo que se creó un quinto elemento "la quinta esencia". Por otro lado, Demócrito, el poeta Lucrecio y Leucipo sostenían que existían los átomos como constituyentes de la materia.

Durante los periodos clásicos, medieval y renacentista, las ideas de Aristóteles continuaron dirigiendo el razonamiento precientífico. Fue Robert Boyle (1627 – 1691) el primero en rebelarse contra las antiguas conclusiones que se deducían de las aplicaciones de tales principios.

Los trabajos de Boyle no solo marcan el inicio del fin de la alquimia, sino se sientan las bases para derribar las ideas aristotélicas. En el año 1661, publicó el libro " El químico escéptico" en el que desecha los términos de la alquimia para comenzar a referirse de la química en si y los químicos que la estudiaban. Para Boyle, cualquier hipotético elemento debería ser probado hasta estar seguros si realmente es simple o no. Si una sustancia puede descomponerse en otras sustancias más simples, entonces no se tratará de un elemento. Por el contrario, pueden ser considerados como un elemento siempre y cuando los químicos no aprendan a descomponerlo en sustancias más simples. Boyle también agregó lo siguiente: "dos sustancias que sean elementos, se pueden unir para formar un compuesto". Esta idea revolucionaria de que un elemento es una sustancia que no se puede descomponer, inició una nueva etapa en el desarrollo de la ciencia.

En seguida, Lavoisier tomando lo positivo de los aportes de Boyle sentará las bases de la revolución química.

La química tuvo un fuerte impulso en el siglo XVIII con el descubrimiento y la síntesis de elementos y compuestos, pero desde el aspecto teórico retrocedió en su avance, debido a la teoría del flogisto. Sin embargo, los adeptos del flogisto perfeccionaron el método experimental y el desarrollo de la llamada Química Neumática, pero esta teoría es restrictiva y frenó el avance de la nueva ciencia.

Dentro de los alquimistas de renombre que descubrieron muchos elementos químicos como por ejemplo el fósforo que en las noches resplandece como

fuego fatuo entre otros; cabe mencionar a Paracelso, quien exhausto de buscar la piedra filosofal y el elixir de la inmortalidad decidió clasificar a las plantas en virtud de sus propiedades medicinales como también mencionó las trepanaciones craneanas y las técnicas de preservación de alimentos que realizaban los incas.

Resaltaremos su trabajo con las plantas medicinales ya que podríamos decir que con esto se inició la química orgánica. Inicialmente como un método para clasificar sustancias, derivadas en general de fuentes vivas y estas contenían una misteriosa fuerza vital. Estos compuestos se obtenían por simple extracción física de fuentes naturales o por medio de una transformación química de estos productos en otras sustancias orgánicas.

El interés por conocer estos procesos de síntesis biológicas guardaba relación con una de las interrogantes que siempre preocupó a los investigadores: por qué o para qué el organismo elaboraba determinadas sustancias químicas. También se interesaron en conocer el origen de dichos productos, es decir cómo eran sintetizados en el organismo vivo.

En 1930 se habían escrito numerosos trabajos acerca de la biogénesis de las sustancias presentes en los vegetales. En relación a los alcaloides, se hizo síntesis in vitro en condiciones comparables a las que se daban en la célula viva. En el caso de los terpenoides se sintetizaron hidrocarburos terpénicos con la intención de demostrar que el isopreno era un precursor plausible de este tipo de sustancias. Se esquematizaron también procesos para explicar la

A.F.M.

biogénesis de hidratos de carbono, esteroides, ácidos cinámicos, flavonoides y otros compuestos aromáticos.

A principios del siglo XIX, los productos derivados de las plantas o animales se conseguían de la naturaleza esencialmente sin alteraciones por medio de la extracción con disolventes; así por ejemplo, el químico sueco Scheele aisló el ácido cítrico de los limones, el ácido málico de las manzanas, el ácido tartárico de las uvas, el ácido láctico de la leche, el ácido úrico de la orina del caballo (J. Von Liebig), el colesterol de las grasas y la morfina del opio.

En 1828, el químico alemán Wohler obtuvo en forma casual úrea a partir de compuestos minerales. Esta sustancia resultó al tratar cianato de plomo con amoníaco para obtener cianato de amonio. En efecto, se formó este compuesto pero al hervir esta solución para cristalizar la sustancia, el cianato de amonio se transformó en urea. Este descubrimiento y la síntesis de otros compuestos orgánicos como el ácido acético entre otros que son de fuentes minerales, destruyó la teoría de la fuerza vital.

MECÁNICA ONDULATORIA Y LA TEORÍA CUÁNTICA

Aunque el concepto de Bohr explicó con éxito los espectros del hidrógeno, no pudo explicar los espectros de elementos más pesados y la idea de las órbitas del electrón no tuvo evidencia suficiente. Para entender el concepto cuántico del átomo se requiere una considerable facilidad para las matemáticas, sin embargo, ciertos hechos esenciales de este concepto son críticos para el punto de vista químico respecto al átomo.

Además de la ecuación de Broglie: $mv = h/\lambda$, y de la ecuación de Planck: $E = hv$, necesitaremos la ecuación de una cuerda en vibración. Cuando se pulsa una cuerda de violín, la onda estacionaria de la cuerda toma una forma como la mostrada en la *fig. 1*. La longitud de onda " λ " es la distancia de cresta a cresta o de nodo a nodo; la amplitud A es el desplazamiento máximo de la cuerda desde su posición en reposo; y la frecuencia ν es la velocidad de onda dividida entre su longitud. Algunos de estos hechos pueden ser examinados más fácilmente en una onda continua, tal como la onda iniciada por una piedra arrojada a una tranquila charca.

A. F. M.

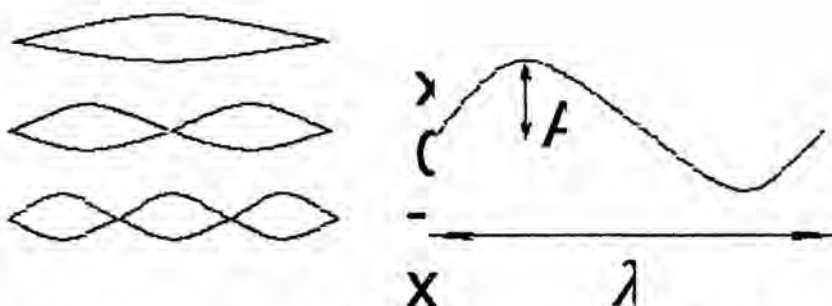


fig. 1. Ondas sinusoidales en una cuerda en vibración.

El principio básico de la teoría cuántica es simple: la materia es onda, las ondas se pueden describir con la ecuación de una cuerda en vibración.

$$\psi = A \sin 2\pi \frac{X}{\lambda}$$

El término ψ se llama función de onda y matemáticamente se define en términos de la función trigonométrica seno del desplazamiento X y de la longitud de onda λ . A partir de esta relación, E. Schrödinger y otros

desarrollaron, alrededor de 1925, una ecuación cuya solución conduce a la solución de los valores de energía permitidos a un electrón en un átomo.

Los detalles de la deducción y solución de la ecuación de Schrödinger son los siguientes:

Schrödinger aplicó al electrón la ecuación de onda sinusoidal con el objeto de describir el comportamiento del electrón en términos de su energía cinética y potencial. Así, el término ψ para el electrón se describe con la ecuación. Al diferenciar un procedimiento común en cálculo, la ecuación se modifica como sigue:

$$\psi = A \sin 2\pi \frac{x}{\lambda}$$

$$\frac{d\psi}{dx} = A \frac{2\pi}{\lambda} \cos 2\pi \frac{x}{\lambda}$$

ya que:

$$\psi = A \sin 2\pi \frac{x}{\lambda}; \text{ entonces}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi \dots \dots \dots \text{ec. 1}$$

La energía cinética de una partícula se define como:

$$E.C. = \frac{1}{2} m v^2 \dots \dots \dots \text{ec. 2}$$

en donde m es su masa y v , su velocidad. Al multiplicar la ecuación 2 por m/m , se obtiene:

$$E.C. = \frac{1}{2} \frac{m^2 v^2}{m} \dots \dots \dots \text{ec. 3}$$

y elevando al cuadrado ambos miembros de la ecuación de Broglie:

$$m^2 v^2 = \frac{h^2}{\lambda^2} \dots \dots \dots \text{ec. 4}$$

A.F.M.

que puede ser combinada con la ecuación:

$$E.C. = \frac{1}{2m} \frac{h^2}{\lambda^2} \dots \dots \dots ec. 5$$

resolviendo la ecuación 1 para λ^2 queda:

$$\lambda^2 = - \frac{4\pi^2 \psi}{\frac{d^2\psi}{dx^2}}$$

y sustituyendo esta definición de λ^2 en la ecuación 5 nos da:

$$E.C. = - \frac{1}{2m} \frac{h^2}{4\pi^2 \psi} \frac{d^2\psi}{dx^2} = - \frac{h^2 d^2\psi}{8\pi^2 m \psi dx^2} \dots \dots \dots ec. 6$$

La energía total E de una partícula es la suma de su energía cinética E.C. y su energía potencial E.P. así:

A. G. H. M.

$$E.C. = E - E.P. = - \frac{h^2 d^2\psi}{8\pi^2 m \psi dx^2} \dots \dots \dots ec. 7$$

al modificar esta última ecuación:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m \psi}{h^2} (E - E.P.) = 0 \dots \dots \dots ec. 8$$

Esta es la ecuación de Schrödinger en una dimensión. Tratándose de la estructura atómica, la ecuación se expande en tres dimensiones usando las coordenadas cartesianas X, Y y Z. La ecuación 8 toma la siguiente forma:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2 m \psi}{h^2} (E - E.P.) = 0 \dots \dots \dots ec. 9$$

Su significado puede ser demostrado por su aplicación a una partícula que se comporta como una onda en un pozo de energía hipotético mostrado en la fig. 2. La energía potencial (E.P.) de la partícula es cero fuera y en el fondo del pozo, pero infinita en el extremo superior de dicho pozo. El ancho del pozo es

a, un término que puede reemplazar a λ en la ecuación. En la *fig. 3* se muestra la onda de más baja energía que puede existir en este pozo de energía.

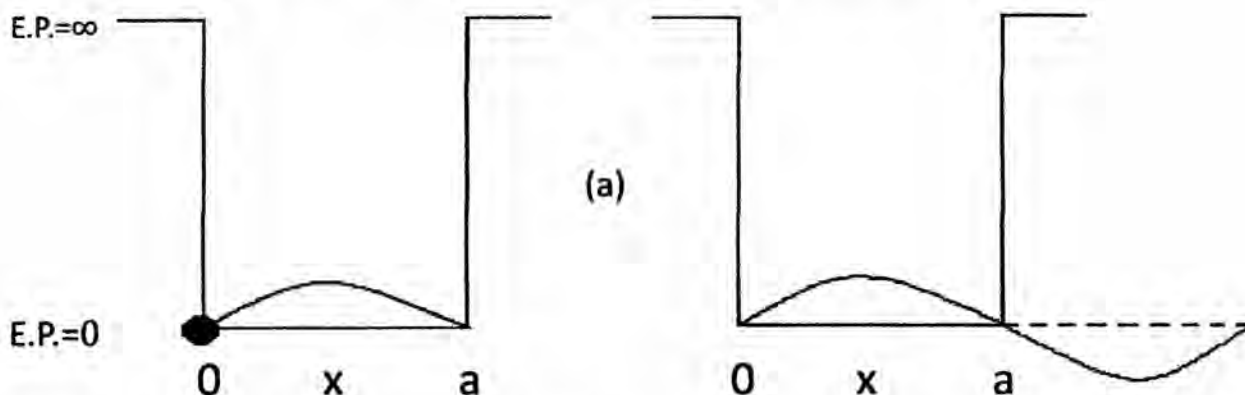


fig. 2. Una partícula en un pozo de energía potencial.

A. F. M.

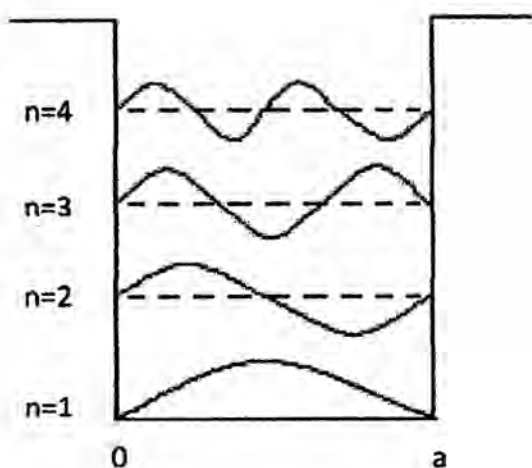


fig. 3. Niveles de energía de una partícula en un pozo de energía.

Para esta onda, $a = \lambda/2$, y la ecuación se convierte en:

$$\psi = A \sin\left(n\pi \frac{x}{a}\right)$$

en donde $n = 1$. La idea de un fotón o de una cantidad de energía definida se vuelve evidente en este punto, cuando vemos que la partícula puede tener el siguiente nivel superior de energía solo $n = 2$ en la ecuación. Esto se

representa en la *fig.3*. Al resolver esta ecuación, se supone que A es constante y que $n\pi x/a$ es cero cuando $x = 0$ y $x = a$.

El tratamiento de un electrón en un átomo es semejante, solo que los límites del pozo de energía se reemplazan por el núcleo y el infinito. Cualquiera que sea el movimiento del electrón en el átomo de hidrógeno estará restringido, casi de la misma forma en la partícula, al pozo de energía. Sin embargo, ya que un electrón se mueve libremente en tres dimensiones, la ecuación de Schrödinger se desarrolla en tres dimensiones tomadas en las coordenadas cartesianas X, Y y Z , o en las coordenadas polares r, θ y ψ .

La solución de la ecuación tridimensional requiere de tres variables " n, l y m ", llamados comúnmente "números cuánticos".

Se han omitido muchos de los detalles complejos de la deducción matemática del concepto de cuanto, ya que nuestro principal interés es trazar los rudimentos de la teoría y adaptar sus resultados al concepto de estructura atómica. Ahora, examinaremos algunos de estos resultados.

EL ÁTOMO CUÁNTICO

En ocasiones, durante el desarrollo de la teoría de la estructura atómica, ha sido posible hacer una descripción simple del átomo. Las órbitas originales de Bohr son como la trayectoria de los satélites que giran alrededor de la Tierra, y la transición de un electrón de una órbita a otra puede ser descrita en un sentido mecánico. Sin embargo, en vista del comportamiento mecánico

A.F.M.

ondulatorio del electrón, hemos encontrado que es más difícil visualizar su trayectoria porque, aunque es una partícula con cierta masa y carga, se mueve como una onda. En un instante está cerca al núcleo; en la siguiente, fuera de la periferia del átomo; y después en su camino de regreso al núcleo. Al oscilar el electrón hacia y desde el núcleo, se mueve alrededor del mismo y recorre la región del espacio que nosotros consideramos como el átomo mismo.

Las soluciones de las ecuaciones de la mecánica cuántica para el comportamiento del electrón en el átomo de hidrógeno, nos indican en donde podemos esperar que se encuentre el electrón. En la *fig.4* se muestra la probabilidad de distribución del electrón al estado basal o primer orbital como función de distancia al núcleo. Es interesante observar que el radio de la probabilidad máxima de encontrar al electrón es idéntico al radio de Bohr (0,53 A), que se calcula originalmente por medio de la mecánica clásica. Sin embargo, el concepto de cuanto describe el comportamiento del electrón como una acción ondulatoria que recorre una región conocida como "nube electrónica". Si pudiéramos amplificar esta nube electrónica hasta que fuese visible, probablemente parecería una esfera difusa de densidad extremadamente baja aunque ocupada constantemente por el electrón ondulante cuando este continúa su loca jornada a través de su pequeño universo.

A. C. M. M.

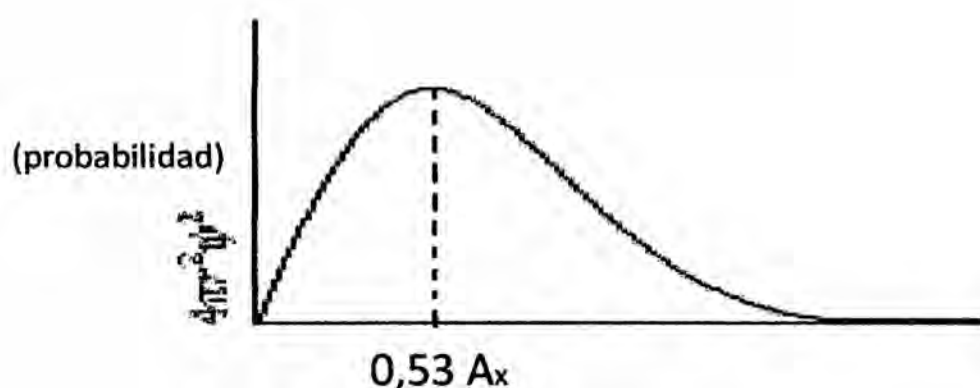
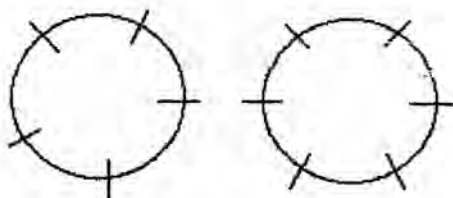


fig. 4. Distribución electrónica en un átomo de hidrógeno al estado basal en función del radio.

Las transiciones del electrón entre los niveles de energía, postuladas por Bohr para explicar los diferentes espectros atómicos, se describen como cambios de energía definidos y representados por números enteros (1, 2, 3, etc), casi en el mismo sentido que los niveles n de la *fig. 3*. En su movimiento orbital, la onda del electrón existe en niveles de energía específicos que son múltiplos enteros de su longitud de onda. De otro modo, la interferencia en las ondas electrónicas sucesivas prohibirían la existencia del electrón entre los niveles de energía discretos. La *fig. 4* muestra una onda orbital estacionaria de cinco longitudes de onda, exactamente, y en la relación $2\pi r = n\lambda$; el número entero n es cinco. Si se añade energía a la onda, la trayectoria orbital puede ser aumentada en un número entero de longitudes de onda. Esto explica las causas por la cual la energía emitida por un átomo excitado, al regresar a un estado de menor energía es siempre una cantidad definida, como lo predice la relación de Rydberg.

A. F. M.



La ecuación de Schrödinger que describe un electrón en un átomo, tiene muchas soluciones debido a que las constantes de la ecuación pueden tomar diferentes valores numéricos. Sin embargo, tanto el número de valores permitidos como sus correlaciones están rigurosamente limitados. Las otras combinaciones no conducen a resultados reales. Cada grupo de estos números llamados números cuánticos, da una solución real que describe la probabilidad permitida de la distribución de un electrón en un átmo. De hecho, estos números designan los diferentes niveles de energía de los electrones, sus formas orbitales, sus características magnéticas y la dirección de su giro. Estas anotaciones cuánticas son como sigue:

1. El número cuántico principal "n", es un número entero positivo (1, 2, 3, 4,...) que representa el nivel energético principal del electrón. Estas anotaciones son sinónimos de las denominaciones de las capas electrónicas K, L, M, N... y se usan indiferentemente. De ordinario, estos números indican el radio relativo de la máxima densidad de carga de la nube electrónica de un nivel energético dado. Por ejemplo, los electrones que en el átomo de calcio tienen un número cuántico 4, están en promedio más alejados del núcleo que los electrones del mismo átomo que tienen solo el número cuántico principal 3.

A.F.M.

2. El número cuántico azimutal "l", determina la forma de la nube electrónica. La *fig.4* que muestra la distribución de un electrón como función de la distancia r al núcleo nos indica la probabilidad relativa de encontrar al electrón en diferentes direcciones con respecto al núcleo. Por ejemplo, puede haber más probabilidad de encontrar al electrón en la dirección X que en la dirección Y con respecto al núcleo. Solo para la distribución esférica, la probabilidad será la misma en todas las direcciones. Los valores numéricos que puede tener l están relacionados con n según: l puede tener valores enteros desde 0 hasta (n - 1). Cuando n = 1, l puede tener solo el valor de 0, esto quiere decir que hay solamente una forma permitida para la nube electrónica. Cuando n = 2, l tiene dos valores 0, 1. Cuando n = 3, l tiene tres valores 0, 1 y 2, y así sucesivamente. Cada valor de l tiene asociada una forma de la nube electrónica. Para l = 0, cualquiera que sea el nivel energético principal, la nube es esférica. Para l = 1, la nube electrónica tiene forma de mancuerna con una esfera distorsionada en cada núcleo. Para l = 2, la forma se aproxima a peras con sus rabillos hacia el núcleo. Para valores mayores de l, las formas son aún más complejas. La notación común de los valores del número cuántico azimutal (l = 0, 1, 2, 3, 4 y 5) es (s, p, d, f y g), respectivamente. Por ejemplo, el subnivel s tiene una distribución especial esférica, el subnivel p tiene una distribución en forma de mancuernas, etc. Cualquiera que sea el nivel principal que ocupe, las formas de las nubes electrónicas para los subniveles s, p y d se ilustran en la *fig.6*, especificando formas pero no dimensiones de las nubes

A. 

electrónicas. Dos relaciones adicionales respecto al número cuántico l asumen especial importancia. Se puede calcular el momento angular de un electrón a partir del valor utilizado en la ecuación de Schrödinger con el valor más bajo $l = 0$. Un aumento en l conduce a un aumento en el momento angular, esto significa que un electrón del subnivel s recorre en su movimiento alrededor del núcleo un volumen esférico en el espacio, se está moviendo más cerca de la línea recta de un electrón. A su vez, tiene menor curvatura en la trayectoria que un electrón del subnivel p y este menor que un electrón del subnivel d , etc. Un electrón del subnivel s debe emplear más tiempo cerca del núcleo que un electrón del subnivel p . en átomos con muchos electrones, se debe tomar en cuenta las repulsiones entre los electrones así como atracciones entre el núcleo y los electrones. De tal modo encontraremos que para dos electrones en el mismo nivel energético principal, las diferencias conducen a diferencias de energía a causa de las trayectorias los electrones. Por esta razón, diferentes valores de l especifican subniveles de energía dentro de cada nivel energético principal con aumento progresivo de energía para los subniveles s , p , d , f , etc.

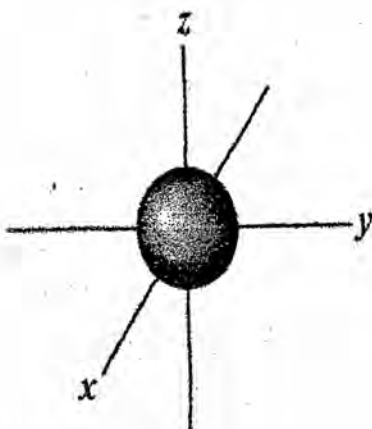
3. El tercer número cuántico, llamado también número cuántico magnético "m" tiene valores enteros, en este caso limitados por el valor de l . Cuando $l = 0$ tiene como único valor permitido 0; cuando $l = 1$, m tiene tres valores permitidos -1 , 0 , $+1$. Los valores de m especifican las

A.F.M.

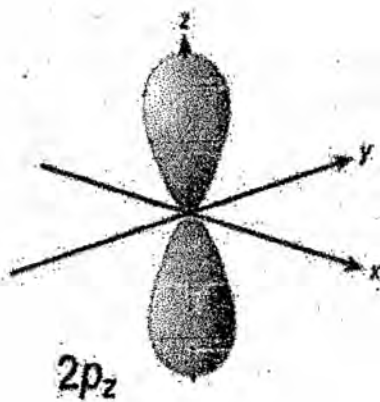
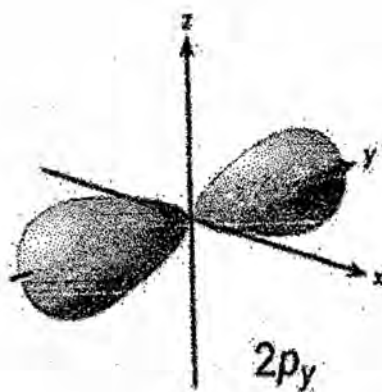
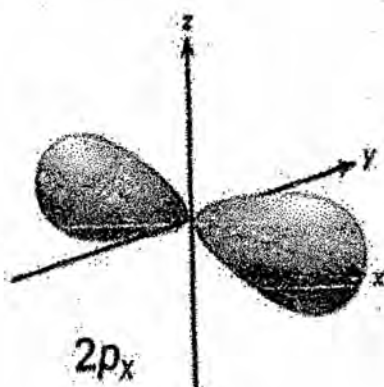
orientaciones en el espacio permitidas para una nube electrónica. Claramente, el número de orientaciones permitidas está relacionado directamente con la forma de la nube indicada por l . Cuando $l = 0$ (subnivel s) hay una sola orientación ya que es una distribución esférica. Cuando $l = 1$ (subnivel p) hay tres orientaciones permitidas. Estas orientaciones son tales que los ejes principales de las nubes electrónicas están a 90° entre sí. Para $l = 2$ (subnivel d) hay cinco orientaciones permitidas, que corresponden a los cinco valores permitidos para m : $-2, -1, 0, +1, +2$. Ya que un electrón del subnivel p se puede distribuir en el espacio de tres diferentes maneras, se entiende que los valores permitidos de m especifican el número de orbitales en un subnivel.

- A. S. D. M.
4. El cuarto número cuántico es el spin " s ", no resulta de la ecuación de Schrödinger, sino que se origina a partir de otras consideraciones. Tiene solo dos valores permitidos para cada valor de m : $+1/2$ y $-1/2$. Esta notación indica que un electrón en un orbital dado tiene dos orientaciones permitidos del spin y opuestos entre sí (horario o antihorario).

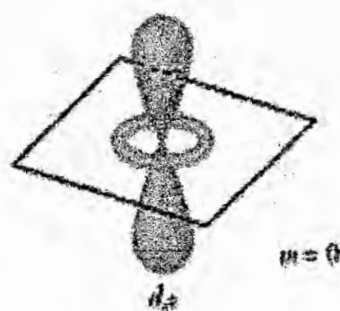
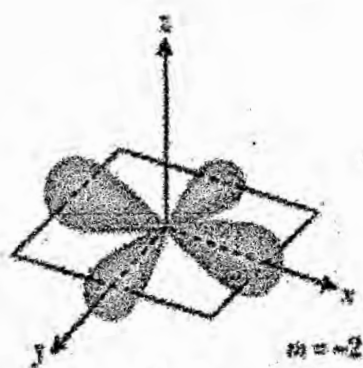
- Orbital s:



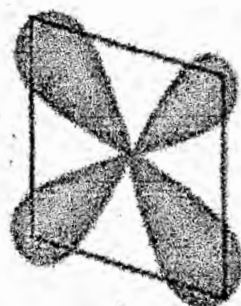
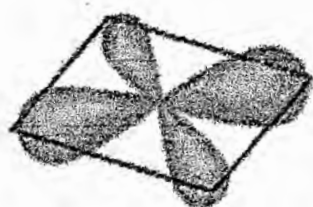
- Orbitales p:



• Orbitales d:



A. F. M.



FORMACIÓN DEL ENLACE COVALENTE

ORBITALES ATÓMICOS

Un orbital atómico (OA) es una región del espacio en torno al núcleo en la cual existe una alta probabilidad de encontrar un electrón. Un electrón tiene una energía dada que se designa por: (a) el nivel de energía principal (número cuántico), n , relacionado con el tamaño del orbital, (b) el subnivel, s, p, d, f o g , relacionado con la forma del orbital; (c) excepto para s , cada subnivel tiene algún número de orbitales de igual energía (degenerados) que difieren en su orientación espacial, (d) el spin, designado por \uparrow o \downarrow . En la tabla se muestra a distribución y la designación de los orbitales.

| | | | | |
|-------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|--|---|
| Nivel principal de energía, n | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Número máximo de electrones, $2n^2$ | 2 | 8 | 18 | 32 |
| Subniveles | 1s | 2s, 2p | 3s, 3p, 3d | 4s, 4p, 4d, 4f |
| Designación de orbitales llenos | 1s ² | 2s ² , 2p ⁶ | 3s ² , 3p ⁶ , 3d ¹⁰ | 4s ² , 4p ⁶ , 4d ¹⁰ , 4f ¹⁴ |
| Máximo de orbitales por subnivel | 2 | 2, 6 | 2, 6, 10 | 2, 6, 8, 10, 14 |
| Orbitales por subnivel | 1 | 1, 3 | 1, 3, 5 | 1, 3, 5, 7 |

El orbital s es una esfera alrededor del núcleo, como se muestra en el corte transversal de la fig. 1 (a). Un orbital p consiste en dos lóbulos esféricos que se tocan en lados opuestos del núcleo. Los tres orbitales p se designan como p_x, p_y y p_z porque están orientados a lo largo de los ejes x, y y z , respectivamente Fig. 1 (b). En un orbital p no hay oportunidad de hallar un electrón en el núcleo (el núcleo se denomina punto nodal). Las regiones de un orbital que están separadas por un nodo reciben los signos $+$ y $-$. Estos signos no están asociados a las capas eléctricas o iónicas. El orbital s no tiene ningún nodo y por lo general se le asigna el signo $+$.

Para distribuir los electrones en los orbitales se utilizan por lo general tres principios:

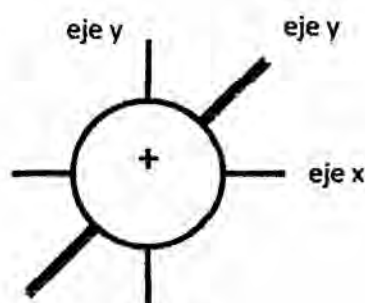
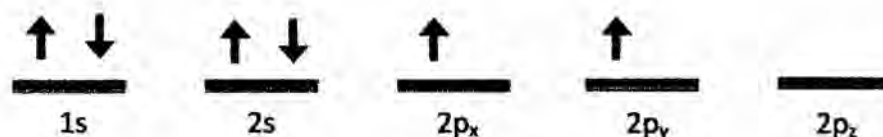
1. El principio de "Aufbau" o de construcción. Los orbitales se llenan siguiendo un orden creciente de energía: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, etc.
2. Principio de exclusión de Pauli. No más de dos electrones pueden ocupar un orbital y sólo entonces si tienen spines opuestos.
3. Regla de Hund. Un electrón está colocado en cada orbital de igual energía de modo que los electrones tienen spines paralelos, antes de que ocurra apareamiento. Las sustancias con electrones no apareados son paramagnéticas: son atraídas a un campo magnético).

A. P. J. M.

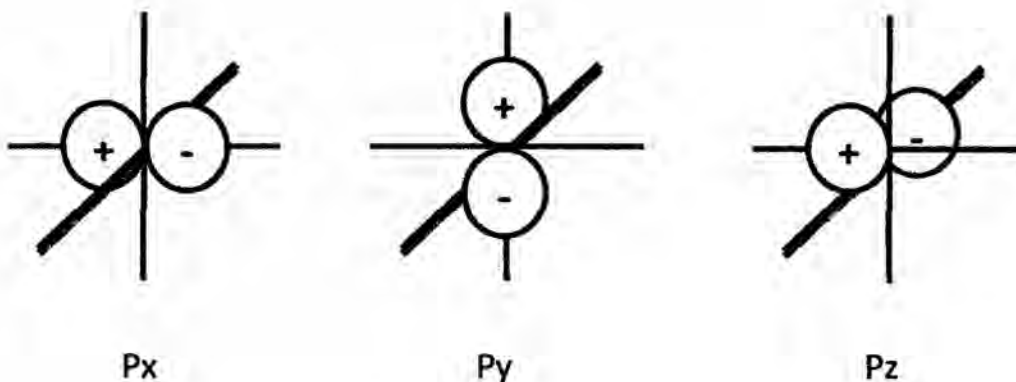
Problema 1: Muestre la distribución de electrones en los orbitales atómicos de:

(a) el carbono, (b) el oxígeno.

(a) El número atómico del C es 6.



(a) Orbital s

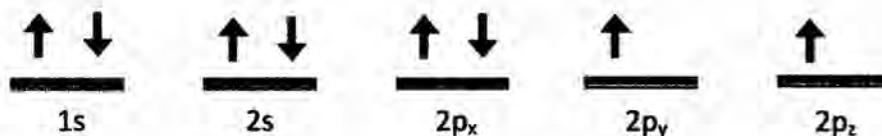


(b) Orbitales p

A. F. M.

Los dos electrones 2p están no apareados en cada uno de los dos orbitales p (regla de Hund).

(b) El número atómico del O es 8.



Problema 2:

Muestre cómo se forma el compuesto iónico Li⁺ F⁻ a partir de átomos de Li y F.

Estos elementos reaccionan para lograr una configuración electrónica de gas noble (CEGN) estable. El Li (3) tiene un electrón más que el He y lo pierde. El F (9) tiene un electrón menos que el Ne y por lo tanto acepta un electrón del Li. En esta transferencia de un electrón se forman iones cargados opuestamente, los cuales se atraen entre sí para crear un enlace iónico.



FORMACIÓN DEL ENLACE COVALENTE. METODO DEL ORBITAL MOLECULAR (OM)

A. F. J. M.

Un enlace covalente se forma por la superposición (fusión) de dos OA, uno de cada átomo. Esta superposición produce un nuevo orbital denominado orbital molecular (OM), que comprende a ambos átomos. La interacción de dos OA en realidad crea dos OM. Si los orbitales con signos semejantes se superponen, resulta un OM enlazante el cual tiene una alta densidad electrónica entre los átomos y en consecuencia una energía menor (mayor estabilidad) que la de los OA individuales. Si los OA de diferentes signos se superponen, resulta un OM+ antienlazante el cual tiene un nodo (ninguna densidad electrónica) entre los átomos y por consiguiente tiene una energía mayor que la de los OA individuales.

La superposición cabeza a cabeza de los OA da un OM sigma (σ) (los enlaces se denominan enlaces σ). El OM* antienlazante correspondiente se designa como σ^* . La línea imaginaria que une los núcleos de los átomos enlazantes es el eje de enlace, cuya longitud es la longitud del enlace.

Dos orbitales p paralelos se superponen lado a lado para formar un enlace pi (π), un enlace π^* . El eje de enlace está en un plano nodal (plano de ninguna densidad electrónica) perpendicular al plano de sección transversal del enlace π .

Los enlaces sencillos son enlaces σ . un enlace doble es un enlace σ y uno π . Un enlace triple es un enlace σ y dos enlaces π (un enlace π_z y un enlace π_y si enlace triple está a lo largo del eje X).

Aunque los OM circundan la molécula entera, es mejor visualizarlos como si la mayoría de ellos estuvieran localizados entre pares de átomos enlazantes.

Problema 3: ¿Qué tipo de OM resulta de la superposición lado a lado de un orbital s y uno p?

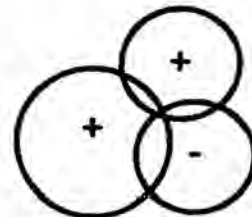
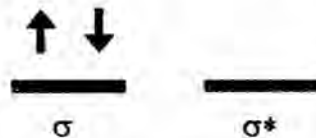
La fuerza de enlace generada de la superposición entre el OA es positivo y la porción + del orbital p se anula por el efecto antienlazante generado de la superposición entre el s positivo y la porción negativa del p. El OM es no enlazante (n), no es mejor que dos OA aislados.

A. G. M.

Problema 4: Muestre la distribución electrónica en los OM de (a) H_2 , (b) H_2^+ , (c) H_2^- , (d) He_2 . Diga cuales son inestables.

Primero se llena el OM de energía más baja con no más de dos electrones.

(a) H_2 tiene un total de dos electrones, por lo tanto:



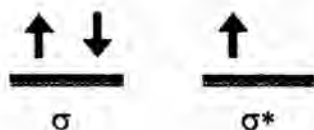
Estable (exceso de 2 electrones enlazantes)

(b) H_2^+ , formado de H^+ y H; tiene un electrón:



Estable (exceso de 1 electrón enlazante). Tiene menos fuerza enlazante que el H_2

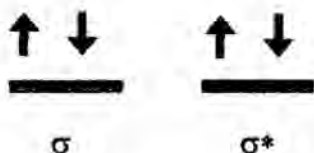
(c) H_2^- , formado de $H\cdot$ y $\cdot H$ tiene 3 electrones:



Estable (tiene la fuerza neta de un electrón enlazante). El electrón antienlazante anula la fuerza de enlace de uno de los electrones enlazantes.

(a) He_2 , tiene 4 electrones, dos de cada átomo de He. La distribución electrónica

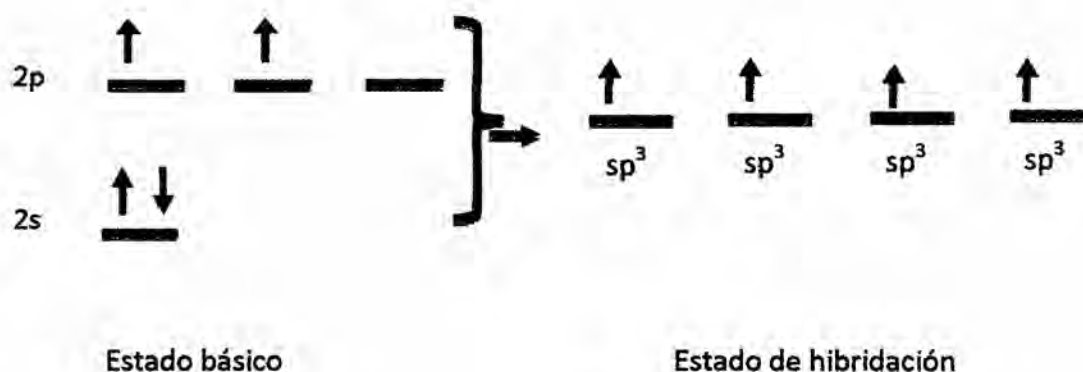
es:



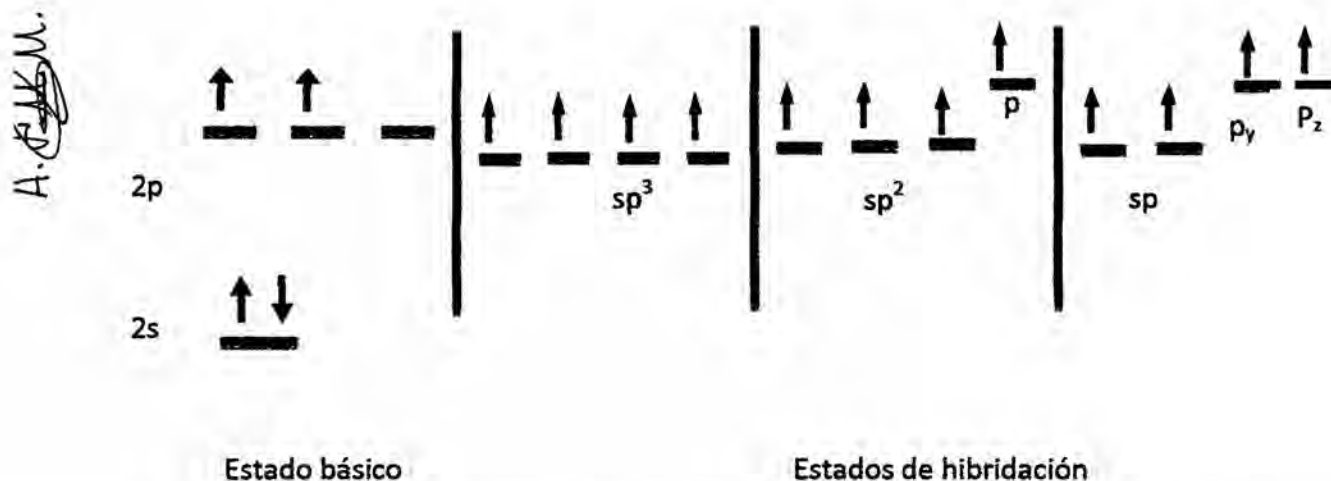
No es estable (los electrones antienlazantes y enlazantes se anula y no hay enlace neto). Dos átomos de He son más estables que una molécula de He_2

HIBRIDACIÓN DE ORBITALES ATÓMICOS

Un enlace de carbono puede dar cuatro OA de igual energía para formar cuatro enlaces sigma equivalentes como el metano, CH_4 . Se considera que los cuatro OA equivalentes se forman al combinar los 2s y los tres orbitales 2p. Esta combinación se denomina hibridación. Los cuatro orbitales híbridos se denominan OA híbridos sp^3 . La cola pequeña se omite con frecuencia cuando se describen orbitales híbridos.



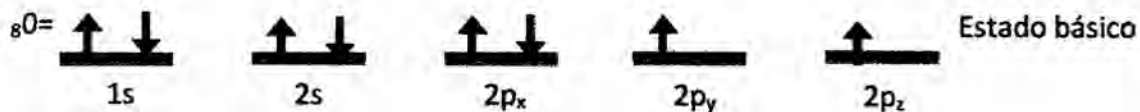
Los OA del carbono se pueden hibridar en formas distintas al sp^3 .



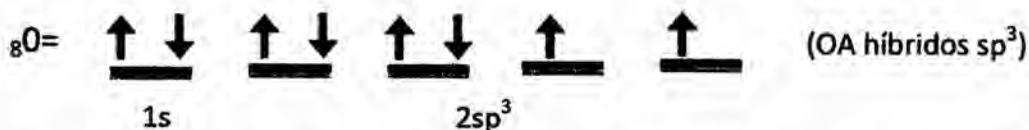
La repulsión entre pares de electrones hace que estos orbitales híbridos tengan los ángulos de enlace máximos así como las geometrías que se resumen en la siguiente tabla. Los OA híbridos sp y sp^2 tienen las formas que se muestran:

| Tipo | Angulo de enlace | Geometría | Número de p remanentes | Tipo de enlace formado |
|--------|------------------|-------------------|------------------------|------------------------|
| sp^3 | $109,5^\circ$ | Tetraédrico | 0 | σ |
| sp^2 | 120° | Triangular planar | 1 | σ |
| sp | 180° | Lineal | 2 | σ |

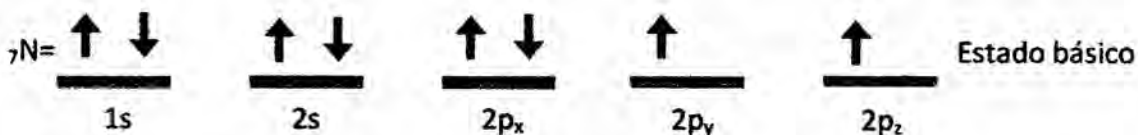
Problema 5: La molécula de H₂O tiene un ángulo de enlace de 105°. ¿Cuáles son los tipos de OA que utiliza el O para formar los dos enlaces equivalentes □ con el H?



El O tiene dos orbitales degenerados, p_y y p_z , con los cuales forma dos enlaces equivalentes con el H. Sin embargo, si el O utilizara estos OA, el ángulo de enlace sería de 90°, que es el ángulo entre los ejes y y z . Como en realidad el ángulo es de 105°, que es más cercano a 109,5°, se presume que el O utiliza OA híbridos sp^3 .

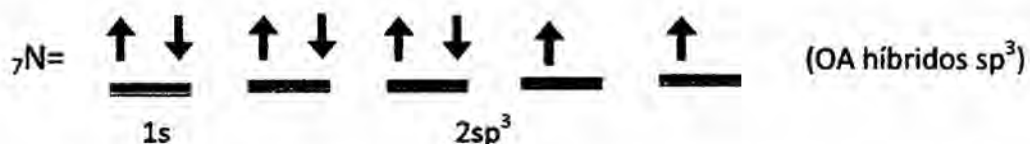


Problema 6: Cada ángulo de enlace H – N – H en el: HN₃ es de 107°. ¿Cuáles son los tipos de OA que utiliza en N?



Si el estado básico del átomo de N consistiera en utilizar sus tres OA p de igual energía para formar tres enlaces equivalentes N – H, cada ángulo de enlace H – N – H

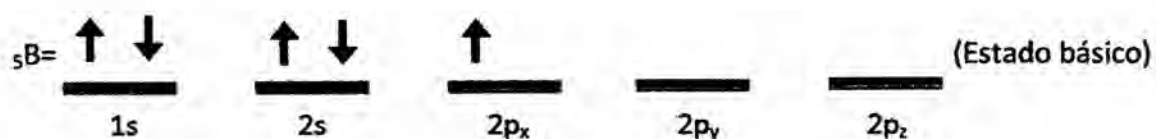
sería de 90° . Como en el ángulo de enlace real es de 107° y no de 90° , el N, como el O, utiliza OA híbridos sp^3 .



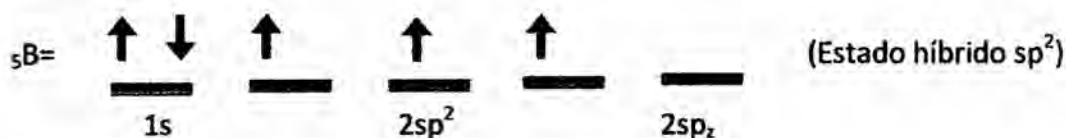
En apariencia, para los átomos del segundo período que forman más de un enlace covalente (Be, B, C, N y O), debería suministrarse un OA híbrido a cada enlace σ y a cada par de electrones no compartido. Los átomos de períodos superiores utilizan también con frecuencia OA híbridos.

Problema 7: Prediga la forma de: (a) la molécula de trifluoruro de boro (BF_3) y el anión tetrafluoruro de boro (BF_4^-). Todos los enlaces son equivalentes.

(a) Lo OA utilizados por el átomo central, en este caso B, determinan la forma de la molécula.



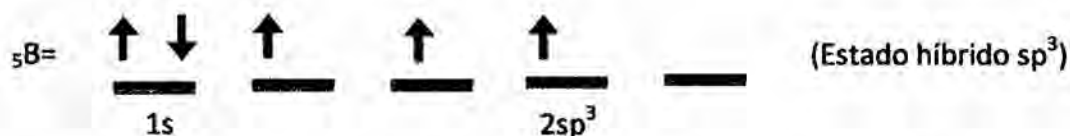
Hay tres enlaces sigma en BF_3 y ningún par no compartido: por lo tanto, se necesitan tres OA híbridos. Por esto el B usa orbitales atómicos híbridos sp^2 , y la forma es triangular planar. Cada ángulo de enlace F – B – F es de 120° .



A. F. M.

El orbital vacío p_z forma ángulo recto con el plano de la molécula.

El B en BF_4 tiene cuatro enlaces sigma y necesita cuatro OA híbridos. B se encuentra ahora en un estado híbrido sp^3 .



El orbital híbrido sp^3 vacío se superpone con un orbital lleno de F- que tiene dos electrones.



La forma es tetraédrica; los ángulos de enlace son de $109,5^\circ$.

Problema 8: Organice los OA híbridos s, p y los tres tipos sp en orden de energía decreciente.

Mientras más carácter s haya en el OA, más baja será la energía. Por lo tanto el orden de energía decreciente es:

$$p > sp^3 > sp^2 > sp > s$$

Problema 9: ¿Cuál es el efecto de la hibridación sobre la estabilidad de los enlaces?






Los orbitales híbridos pueden: (a) superponerse mejor y (b) dar ángulos de enlaces mayores, llevando al mínimo la repulsión entre pares de electrones y tendiendo a una mayor estabilidad.

A. F. M.

HIBRIDACION CON PARTICIPACION DE ORBITALES d

Los átomos del tercer período en adelante también pueden utilizar orbitales d para formar orbitales híbridos. Si mezclamos un orbital s, tres orbitales p y un orbital d obtendremos cinco híbridos sp^3d , los cuales están dirigidos hacia los vértices de una bipirámide trigonal. El átomo de fósforo en el PF_5 ejemplifica la formación de híbridos sp^3d .

De forma similar, la mezcla de un orbital s, tres orbitales p y dos orbitales d produce seis híbridos sp^3d^2 , dirigidos hacia los vértices de un octaedro. El empleo de orbitales d para construir orbitales híbridos concuerda bien con la noción de capa de valencia expandida. Los acomodos geométricos característicos de los orbitales híbridos se resumen en la tabla siguiente.

| Tipo | Orbitales implicados | Geometría | Orbitales híbridos | Ángulos (suponiendo todos los enlaces iguales) | Ejemplos |
|-----------|-----------------------------|--------------------------|---|--|------------------------------------|
| sp | 1 orb s + 1 orb p | Lineal (digonal) |  | 180° | $BeCl_2$, CO, CO_2 |
| sp^2 | 1 orb s + 2 orb p | Trigonal (trigonal) |  | 120° | BF_3 , $HCHO$ |
| sp^3 | 1 orb s + 3 orb p | Tetraédrica (tetragonal) |  | $109,5^\circ$ | H_2O , NH_3 , CH_4 , CCl_4 |
| sp^3d | 1 orb s + 3 orb p + 1 orb d | Bipirámide trigonal |  | 90° , 120° | PF_5 |
| sp^3d^2 | 1 orb s + 3 orb p + 2 orb d | Octaédrica |  | 90° | SF_6 |

A. F. M.

TIPOS DE ENLACES QUIMICOS

Anteriormente hemos expuesto acerca del Enlace Covalente, el cual es un tipo de enlace químico en el cual hay una tendencia que tienen los elementos de reaccionar químicamente para obtener una configuración electrónica estable. La molécula así constituida representa un estado menos energético que el de los átomos, los cuales han obtenido la configuración estable de los gases inertes. Asimismo podemos decir que otros tipos de enlaces químicos.

En un átomo aislado cada electrón está bajo influencia del núcleo y del resto de los electrones. Cuando los átomos se unen, cada electrón está sometido al influjo del núcleo y del resto de los electrones del otro átomo.

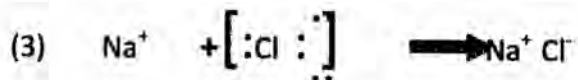
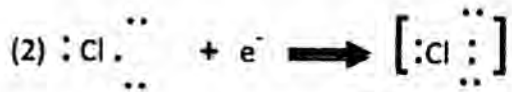
Estudiando los enlaces químicos, debemos admitir que es más fácil estudiar las moléculas en términos de los átomos individuales y las fuerzas que existen entre ellos. Los enlaces pueden ser tres clases: 1) el enlace covalente definido como uno en el que los electrones de valencia son compartidos igualmente o desigualmente por los átomos. 2) El enlace iónico es el que uno de los átomos gana o pierde los electrones de valencia. Y 3) El enlace mixto, que es una combinación de los dos tipos anteriores. Ya hemos estudiado largamente el Enlace covalente.

ENLACES IÓNICOS

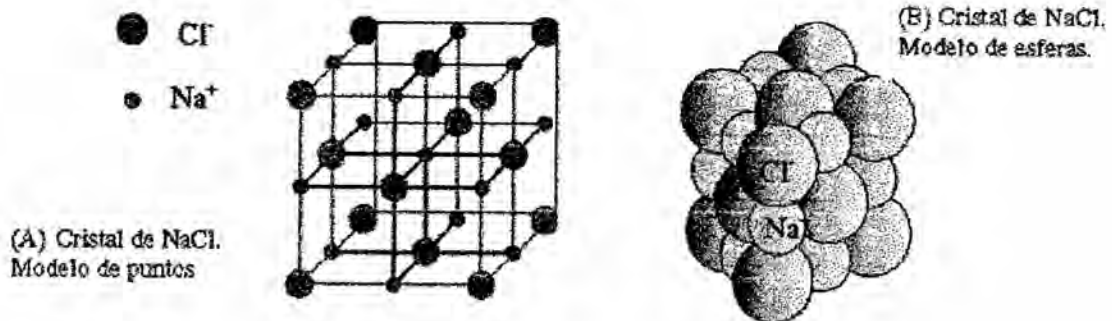
La mejor manera de predecir que se formará un enlace iónico es por medio de la reacción siguientes 1) entre los metales de grupos IA y los halógenos, 2) Los metales del grupo IIA y los elementos de los grupos VIIA y VIA, 3) Los metales de grupo IA, calcio, bario y estroncio con el hidrógeno.

A. F. M.

Estudiamos la reacción entre el sodio y el cloro, que ocurre en tres etapas:



Los iones positivos y negativos en cantidades grandes se atraen y se unen por la acción de una fuerza electrostática y estos iones forman un grupo geométrico con una forma determinada. La organización de los iones en el cloruro de sodio es un ejemplo de los compuestos iónicos.



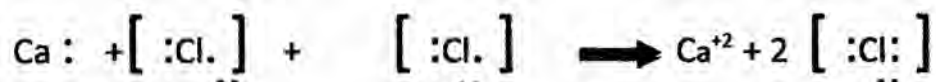
Organización de los iones Na⁺ y Cl⁻ en el cloruro de sodio

En el esquema anterior vemos seis iones positivos de Na alrededor de cada ion negativo de Cl o seis iones negativos alrededor de cada ion positivo. Estos iones están muy apretados y no muestran mucho movimiento.

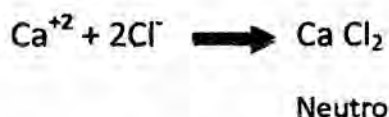
ENLACES QUÍMICOS

Si este arreglo es predominante en los compuestos iónicos, debemos concluir que no existe una sola "molécula" de un compuesto iónicos, si no grandes grupos de iones positivos y negativos en forma de cristales.

La manera más simple de representar enlaces iónicos es el método de electrón-puntos. Pero debemos recordar que cada ion, solo es un modelo y representa grandes cantidades de iones. La formación de cloruro de calcio implica la pérdida de dos electrones de calcio y a ganancia de estos por dos átomos de cloro.



En la ecuación anterior, el calcio adquiere una carga positiva de 2 y cada cloro una carga negativa de 1. De esta manera las cargas se anulan y el compuesto es neutro.



Esta condición es necesaria para la existencia de cristales iónicos.

Ejercicios

1. ¿Qué par de elementos forma un compuesto con un carácter iónico más marcado? 1) H y F; 2) Rb y F; 3) Li y I; 4) K y Cl.

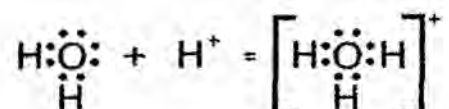
2. ¿Qué compuesto tiene un carácter iónico muy bajo? 1) CsCl, 2) RbBr, 3) KF, 4) NaI.
3. ¿Qué diagrama representa un enlace covalente no polar? 1) Br-Br, 2) Na⁺ Cl⁻; 3) HCl; 4) H H.
4. ¿Qué molécula es un dipolo? 1) H₂; 2) N₂; 3) CH₄; 4) HF

ENLACES COVALENTES COORDINADOS

A. F. M.
A. F. M.

Cuando un átomo o un ion tiene la capacidad de aceptar un par de electrones y se une a otra partícula que puede suministrarlos, se forma un enlace covalente coordinando. Hay que señalar que el par de electrones compartidos son proporcionados exclusivamente por uno de los átomos. Esto es diferente al enlace covalente común, en el que cada átomo contribuye con un electrón para formar el par de enlace.

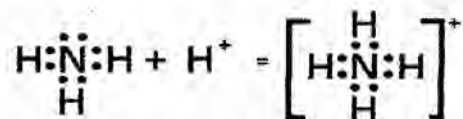
El ion hidrógeno, H⁺, es un ejemplo de una partícula que puede aceptar un par de electrones para completar su orbital vacío. El Oxígeno en la molécula de agua puede suministrar uno de los dos pares de electrones no compartidos:



El ion hidrógeno positivo es atraído por la nube electrónica del oxígeno y comparte dos electrones. En este enlace coordinado el oxígeno proporciona el

par de electrones y el ion hidrógeno los acepta. Otro ejemplo es ion amonio;

NH_4^+ :



El Nitrógeno proporciona los electrones y el ion hidrógeno los acepta. Los cuatro átomos de hidrógeno y sus enlaces con el nitrógeno son idénticos.

Otro ejemplo de un enlace coordinado ocurre en la formación del compuesto sólido, $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$. Resulta una interacción electrónica entre las moléculas estables NH_3 y BF_3 cuando el nitrógeno comparte con el boro su par de electrones no compartidos.

En esta reacción, el nitrógeno proporciona los dos electrones que forman el enlace covalente por ello se le llama donador, el boro acepta los electrones y recibe el nombre de aceptor.

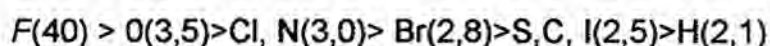
Los factores que contribuyen a la formación de enlaces coordinados son:
1) un átomo, molécula o ion que debe tener un par de electrones no compartidos y 2) un átomo, molécula o ion que debe ser capaz de aceptar este par de electrones.

A
A
M.

CAPITULO III

ELECTRONEGATIVIDAD Y POLARIDAD

La tendencia relativa de un átomo enlazado en una molécula para atraer electrones se expresa con el término electronegatividad. Mientras más alta sea la electronegatividad, el átomo atraerá y sostendrá electrones con más efectividad. El enlace formado por átomos de electronegatividad disimiles se denomina polar. Existe un enlace covalente no polar entre átomos que tienen una diferencia en la electronegatividad muy pequeña o nula. Algunas electronegatividades relativas son:



El elemento más electronegativo de un enlace covalente es relativamente negativo en la carga, mientras que el elemento menos electronegativo es relativamente positivo. Los símbolos δ^+ y δ^- representan cargas parciales (polaridad de enlace). Estas cargas parciales no se deben confundir con las cargas iónicas.

Los enlaces polares se indican mediante el símbolo \rightarrow , la cabeza señala hacia el átomo más electronegativo.

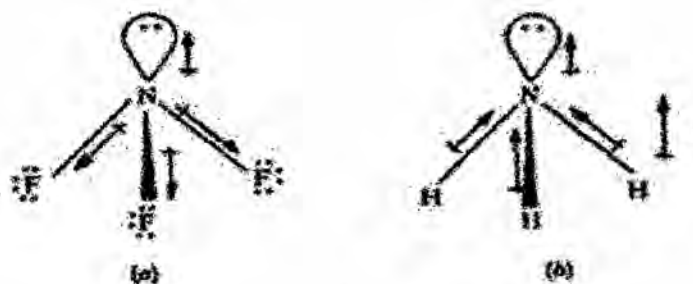
La suma vectorial de todos los momentos de enlace individuales da el momento dipolar neto de la molécula.

Problema 1. El trifluoruro de nitrógeno (NF_3) y el amoníaco (NH_3) tienen un par de electrones en la cuarta esquina de un tetraedro y tienen diferencias de electronegatividad similares entre los elementos (1,0 para N y F y 0,9 para N y

H.
C.
G.
M.

H). Explique el mayor momento dipolar del amoníaco (1,46 D) comparado con el NF_3 (0,24 D).

Los dipolos en los tres enlaces N – F se dirigen hacia F, se oponen y tienden a anular el efecto del par de electrones no compartido en N. En NH_3 , los momentos de los tres enlaces N – H se dirigen a N, y se agregan al efecto del par electrónico.



FUERZAS INTERMOLECULARES (FUERZAS DE VAN DER WAALS)

- (a) La interacción DIPOLO-DIPOLO resulta de la atracción del extremo β de una molécula polar por el extremo β – de otra molécula polar.
- (b) Enlace de hidrogeno X – H y Y pueden hacer un puente X— H — Y, si X y Y son átomos pequeños altamente electronegativos, generalmente F, O y N. los enlaces H también ocurren intermolecularmente.
- (c) Fuerzas de London. Los electrones de una molécula no polar pueden causar momentáneamente un desequilibrio de la distribución de carga en las moléculas vecinas, induciendo de este modo un momento dipolar temporal. Aunque están cambiando constantemente, estos dipolos inducidos dan como resultado una fuerza de atracción neta débil. Mientras más grande sea el peso molecular de la molécula, el número de electrones será mayor y más grande serán estas fuerzas. El orden de atracción es:

Enlace H > dipolo-dipolo > fuerzas de London.

Problema 1. Explique la siguiente progresión en el punto de ebullición.

$\text{CH}_4 = -161,5^\circ\text{C}$, $\text{Cl}_2 = -34^\circ\text{C}$, $\text{CH}_3\text{Cl} = -24^\circ\text{C}$

Quando más grande sea la fuerza intermolecular, más alto será el punto de ebullición. Deben considerarse la polaridad y el peso molecular. Únicamente el CH_3Cl es polar y tiene el punto de ebullición más elevado. El CH_4 tiene un peso molecular más bajo (16g/mol) que el Cl_2 (71 g/mol), por lo tanto, tiene el punto de ebullición más bajo.

Problema 2. Explique la siguiente progresión en el punto de ebullición.

$\text{CH}_3\text{Cl} = -24^\circ\text{C}$, $\text{CH}_3\text{Br} = 5^\circ\text{C}$, $\text{CH}_3\text{I} = 43^\circ\text{C}$

El orden de polaridad es $\text{CH}_3\text{Cl} > \text{CH}_3\text{Br} > \text{CH}_3\text{I}$. El orden del peso molecular es $\text{CH}_3\text{I} > \text{CH}_3\text{Br} > \text{CH}_3\text{Cl}$. Las dos tendencias se oponen entre sí para afectar el punto de ebullición. Aquí predomina el orden del peso molecular.

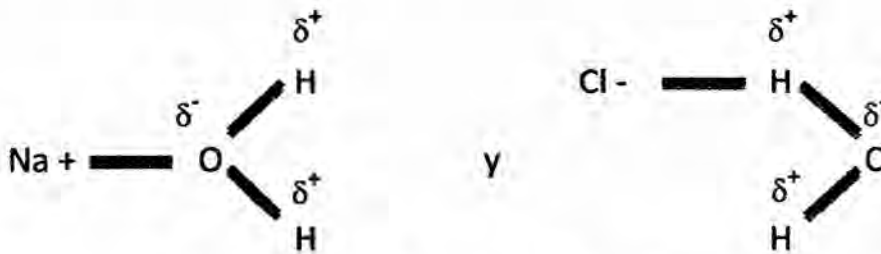
Problema 3. Los puntos de ebullición del n - pentano y su isómero neopentano son $36,2^\circ\text{C}$ y $9,5^\circ\text{C}$ respectivamente. Explique esta diferencia.

Estos dos isómeros son no polares. Por lo tanto, otro factor, la forma de la molécula, tiene influencia en el punto de ebullición. La forma del n - pentano se asemeja a una barra, en tanto que la del neopentano es esférica. Las barras pueden tocar a lo largo de su longitud, las esferas tocan únicamente un punto. Mientras más contacto haya entre las moléculas, mayores serán las fuerzas de London. De este modo, el punto de ebullición del n - pentano es mayor.

A. J. M.

Problema 4. El NaCl se disuelve en agua pero no en n – hexano, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$. Explique lo anterior.

La solución de una sal, como el NaCl, necesita separación de los iones que se atraen. En H_2O , que es un solvente de polaridad más fuerte, cada ion positivo está rodeado por moléculas de agua debido a la atracción ion-dipolo:



El ion negativo tiene enlace H al H_2O . Estas interacciones, denominada solvatación (de un modo más específico, hidratación, pues el solvente es agua), hacen que los iones se separen y se dispersen en el solvente. Los solventes no polares, como el n – hexano, no pueden disolver compuestos iónicos. Unos cuantos compuestos orgánicos son lo suficientemente polares como para disolver sales.

Problema 5. El aceite mineral (una mezcla de hidrocarburos de alto peso molecular) se disuelve en n – hexano pero no en agua o en alcohol etílico, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Explique lo anterior.

Las fuerzas de atracción entre las moléculas no polares, como un aceite mineral y el n – hexano son muy débiles. En consecuencia, tales moléculas pueden mezclarse y la solución es fácil. Las fuerzas de atracción entre moléculas polares de H_2O o de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ son enlaces de H fuertes. La mayoría

ACF
M.

de las moléculas no polares no logran vencer estos enlaces y por lo tanto no disuelven como los solventes polares próticos.

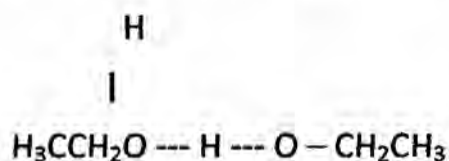
Problema 6. ¿Cuál de las siguientes sustancias se asemejaría al H₂O como solvente?

CCl₄, CH₃OH (alcohol metílico) y NH₃ licuado

El NH₃ y el CH₃OH como el H₂O son moléculas polares que pueden formar enlaces H, pareciéndose así al H₂O como solvente.

Problema 7. El alcohol etílico, C₂H₅OH, ebulle a 78,3°C. Su isómero, el éter dimetílico, CH₃OCH₃, ebulle a -24°C. Explique lo anterior.

Ambas son moléculas polares y tienen atracción dipolo-dipolo. Sin embargo, en el alcohol etílico puede existir el enlace H.



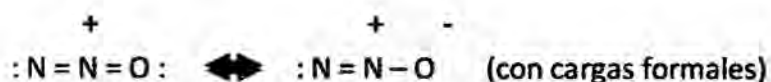
En el CH₃OCH₃ los H están sobre el C, de modo que no pueden hacer enlace H.

A.F.M.M.

CAPITULO IV

RESONANCIA DE ELECTRONES p DESLOCALIZADOS

La teoría de la resonancia describe especies para las cuales no se puede escribir una estructura electrónica simple de Lewis, como lo ejemplifica el óxido nitroso, N₂O:



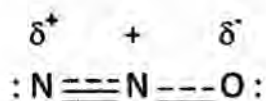
Longitud de enlace

Calculada, A 1,20 1,15 1,10 1,27

Longitud de enlace

Observada, B 1,12 1,19 1,12 1,19

Una comparación de las longitudes de enlace calculadas y observadas nos muestra que ninguna de las estructuras es correcta. Sin embargo, estas estructuras contribuyen a la descripción de la estructura real, llamada híbrido de resonancia, para la cual no puede escribirse una estructura de Lewis. En otras palabras, estas estructuras nos indican que el híbrido tiene algún carácter de enlace doble entre el N y el O y cierto carácter de enlace triple entre el N y el N. Podemos reemplazar las estructuras contribuyentes (de resonancia) anteriores por una estructura que no es de Lewis.



Las líneas partidas representan enlaces parciales en los cuales hay electrones p localizados en un enlace π extendido creado por superposición de un orbital p sobre cada átomo. El símbolo \longleftrightarrow denota resonancia, no equilibrio. La energía del híbrido, E_h , siempre es menor que la energía calculada de cualquier estructura contribuyente hipotética, E_c . La diferencia de esas energías es energía de resonancia (deslocalización), E_r .

$$E_r = E_c - E_h$$

Mientras las estructuras contribuyentes tengan más o menos la misma energía, la energía de resonancia será mayor y el híbrido se parecerá menos a las estructuras contribuyentes. Cuando las estructuras contribuyentes tienen energías desiguales, el híbrido se parece más a la estructura de más baja energía.

Las estructuras contribuyentes (a) difieren únicamente en las posiciones de los electrones (los núcleos atómicos deben tener las mismas posiciones) y (b) deben tener el mismo número de electrones apareados. Las energías relativas de las estructuras contribuyentes están determinadas por las siguientes reglas:

1. Las estructuras con el mayor número de enlaces covalentes son más estables. Sin embargo, para los elementos del segundo periodo (C, O, N), debe observarse la regla del octeto.
2. Con algunas excepciones, las estructuras que tienen el número o la cantidad más baja de cargas formales, son más estables.

A. P. K. M.

3. Si todas las estructuras tienen carga formal, la más estable (energía más baja) tiene un $-$ sobre el átomo más electronegativo y un $+$ sobre el átomo más electropositivo.
4. Las estructuras con cargas formales semejantes sobre los átomos adyacentes tienen una energía muy alta.
5. Las estructuras en resonancia con átomos cargados positivamente y deficientes en electrones, tienen una energía muy alta.

A. F. M.


CAPITULO V Y VI

QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS DEL CARBONO

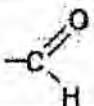

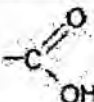
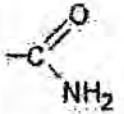
MECANISMO DE LAS REACCIONES ORGÁNICAS

1. **INTRODUCCIÓN:** El enlace carbono – carbono es un enlace fuerte y difícil de romper, lo que da a estas uniones una gran estabilidad.
2. **HIBRIDACIÓN:** Los orbitales híbridos son el resultado de la participación simultánea de los orbitales s y de los orbitales p.

2.1. Tipos de Hibridación:

| Tipo de hibridación | Parte angular | Geometría de la molécula | Ángulo | Enlace | Orbitales |
|---------------------|---------------|--------------------------|-----------------|--------|-----------------|
| sp | 1,93 | lineal | 180° | triple | $2sp$ $2p$ |
| sp^2 | 1,99 | triangular | 120° | doble | $3sp^2$ $1p$ |
| sp^3 | 2,00 | tetraédrica | $109^\circ 28'$ | simple | $4sp^3$ |

3. GRUPOS FUNCIONALES ORGÁNICOS MÁS IMPORTANTES:

| Nombre de la función | Grupo funcional | Nombre del grupo | Fórmula representativa | Ejemplo |
|-----------------------|---|------------------------|------------------------|---|
| HIDROCARBURO | | | | |
| Saturado | $-C-C-$ | Alcanos | $R-CH_2-CH_2-R'$ | Etano: H_3C-CH_3 |
| Etilénico | $C=C$ | Alquenos | $R-CH=CH-R$ | Eteno: $H_2C=CH_2$ |
| Acetilénico | $-C\equiv C-$ | Alquinos | $R-C\equiv C-R$ | Etino: $H-C\equiv C-$ |
| RADICAL | | Alquil o alquilo | $-R$ | Metilo: $-CH_3$ Etilo: $-CH_2-CH_3$ |
| ALCOHOL | $-OH$ | hidroxilo | $R-CH_2OH$ | Etanol: H_3C-CH_2OH |
| ALDEHÍDO |  | carbonilo | $R-CHO$ | Etanal: H_3C-CHO |
| CETONA |  | carbonilo | $R-CO-R$ | Propanona: $H_3C-CO-CH_3$ |
| ÁCIDO |  | carboxilo | $R-COOH$ | A. Etanoico: $H_3C-COOH$ |
| ÉTER | $-O-$ | oxi | $R-O-R$ | Metoxietano, etil - metil - éter: $H_3C-O-CH_2-CH_3$ |
| AMINA | $-NH_2$ | amino | $R-NH_2$ | Metilamina: H_3C-NH_2 |
| AMIDA |  | amido | $R-CONH_2$ | Etanoamida: $H_3C-CONH_2$ |
| NITRILO | $-C\equiv N$ | ciano | $R-CN$ | Etanonitrilo: H_3C-CN |
| HALOGENURO DE ALQUILO | $-X$ X=halógeno | halo(flúor, cloro,...) | $R-X$ | Clorometano: CH_3Cl |

H. C. M.

| | | | | |
|--|--|--|--|--|
| | | | | |
|--|--|--|--|--|

4. REACCIONES ORGÁNICAS:

Las reacciones orgánicas se pueden clasificar en:

4.1. Reacciones de sustitución o desplazamiento: son aquellas en que un sustituyente desplaza a otro de la molécula.

4.2. Reacciones de adición: son aquellas en las que entra un nuevo elemento en la molécula sin sustituir a otro.

4.3. Reacciones de eliminación: suponen el proceso contrario a la adición. Son aquellas en las que se produce la eliminación o pérdida de una molécula sencilla en el seno del compuesto.

4.4. Reacciones de condensación: son aquellas en las que se unen dos moléculas complejas con eliminación de una molécula sencilla como H_2O , NH_3 , etc. Son típicas de compuestos carbonílicos.

4.5. Reacciones de transposición: son aquellas en las que un elemento que forma parte de una molécula cambia de posición dentro de la misma molécula, buscando con ella una mayor estabilidad.

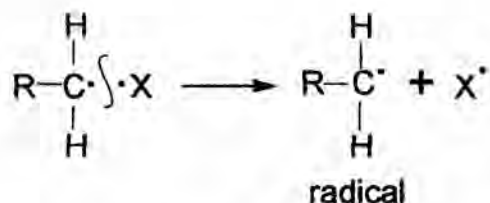
4.6. Reacciones de oxidación – reducción (redox): suponen la transferencia de electrones o un cambio en el número de oxidación.

5. MECANISMO DE LAS REACCIONES ORGÁNICAS:

Los intermedios que contienen carbono pueden surgir de dos tipos de ruptura en el enlace:

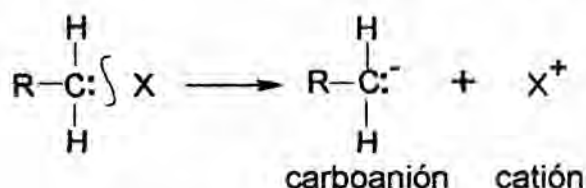
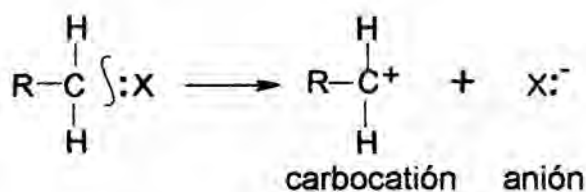
A. G. J. M.

5.1. Ruptura homolítica (radical):



Estas reacciones, en cualquiera de las direcciones que se considere, se denominan reacciones homolíticas y comprenden radicales neutros o los átomos libres de las moléculas diatómicas.

5.2. Ruptura heterolítica (polar):



5.3. Reactivos nucleófilos y electrófilos:

Se entiende por reactivo sustituyente nucleofílico aquel que tiene pares de electrones libres en su molécula, y por tanto tiende a donarlos, reactivo tipo base de Lewis, se orienta hacia zonas de gran deficiencia electrónica. Y por sustituyente electrofílico el que es deficitario en electrones y por tanto tiende a captar electrones, reactivo tipo ácido de Lewis, posee orbitales externos vacíos, se orienta hacia zonas de gran densidad electrónica.

| Reactivos nucleófilos (atacan zonas de baja densidad electrónica) | Reactivos electrófilos (atacan zonas de alta densidad electrónica) |
|---|--|
| $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}^{\delta+} \\ \diagdown \\ \end{array} \longrightarrow \text{B}^{\delta-}$ | $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$ |
| :NH ₃ | HCl |
| NaOH | HNO ₃ |
| KOH | H ₂ SO ₄ |
| R— $\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ | H ⁺ |
| R— $\ddot{\text{O}}\text{H}$ | NO ₂ ⁺ |
| CN ⁻ | Cl ₂ |
| X ⁻ (halógenos) | Br ₂ |
| H ₂ O | AlF ₃ |
| R ⁻ COO ⁻ | SO ₃ |

PROBLEMAS:

- 1) Sabiendo que la molécula de eteno es plana y la de acetileno es lineal. ¿Cómo son los enlaces que presentan ambas moléculas?

Sol: La molécula de eteno es CH₂=CH₂, presentando los átomos de carbono hibridación sp². Dos de los orbitales híbridos se solapan frontalmente (enlace σ) con uno igual del otro átomo de carbono. El orbital atómico p que quedó sin hibridar se solapa lateralmente con el orbital equivalente del otro átomo de carbono dando lugar a un enlace π.

- 2) Explicar, utilizando los orbitales híbridos, los enlaces que existen en el ion cianuro.

Sol: La estructura del cianuro es :C≡N:⁻

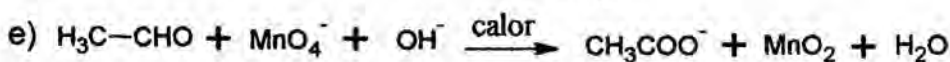
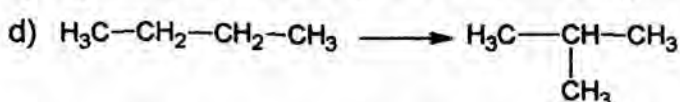
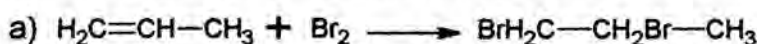
La formación de los enlaces entre el carbono y el nitrógeno requiere de la existencia de orbitales híbridos sp. Uno de estos orbitales sp de cada átomo se solapa frontalmente (enlace σ), el otro contiene un par de electrones sin compartir. Los orbitales atómicos 2p no hibridados se solapan lateralmente y forman dos orbitales π.

CAPITULO VII, VIII, IX Y X

EJERCICIOS SOBRE ALQUENOS, ALQUINOS, HIDROCARBUROS

AROMÁTICOS

3) Clasifique las siguientes reacciones químicas:



a) Adición y redox

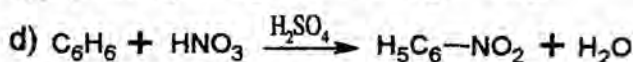
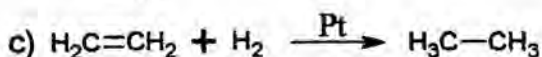
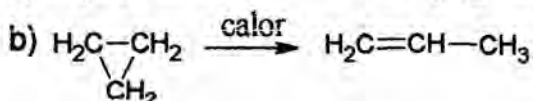
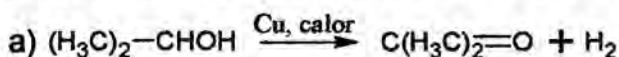
b) Sustitución

c) Eliminación y redox, el Zn elimina dos átomos de Cl de los carbonos contiguos para formar un enlace doble, y el compuesto orgánico se reduce y el Zn se oxida.

d) Transposición

e) Redox, el alcohol se oxida y el MnO_4 se reduce.

4) Indique a qué tipo pertenece cada una de las reacciones siguientes:



A. F. M.

- a) Eliminación y redox, ya que el alcohol al ser secundario se oxida a cetona.
- b) Transposición
- c) Adición y redox, se reduce el eteno a etano.
- d) Sustitución
- e) Adición
- f) Redox

5) Define:

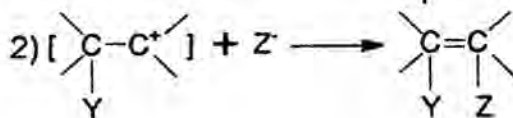
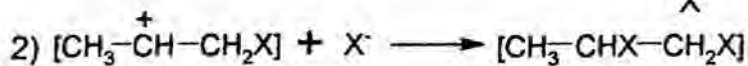
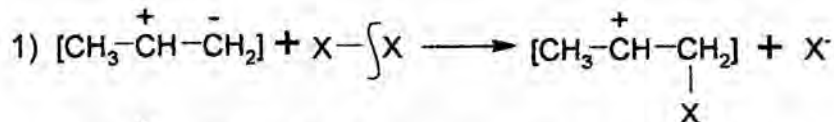
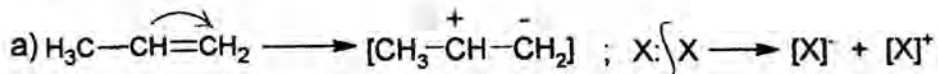
- a) Reacción electrofílica
- b) Reacción nucleófila
- c) Ruptura homolítica
- d) Ruptura heterolítica

a) Son aquellas en las que el reactivo se adiciona a los átomos de mayor densidad electrónica, posiciones con carga residual negativa. Un ejemplo importante son las reacciones de sustitución aromática. Los reactivos de este tipo se llaman electrófilos (Cl^+ , Br^+ , NO_2^+ , en general X^+).

b) Son aquellas en las que el reactivo se adiciona a los átomos de menor densidad electrónica, posiciones con carga residual positiva. Los reactivos de este tipo se llaman nucleófilos (OH^- , Cl^- , CN^- , en general X^-). Las sustituciones nucleófilas son reacciones muy utilizadas. Como ejemplos podemos citar la obtención de alcoholes, aminas, nitrilos, ésteres, etc. A partir de halogenuros de alquilo.

A.F.M.

Mecanismo general:



A. G. M.

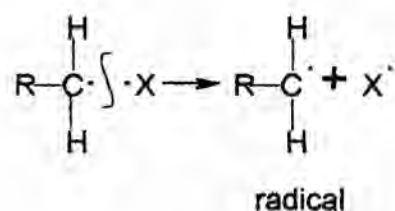
Siguen la regla de Markonikoff "cuando se agrega un reactivo asimétrico a un enlace múltiple, el hidrógeno del reactivo se une al carbono más hidrogenado." O bien, "la parte negativa del reactivo se adiciona al carbono menos hidrogenado".

7) Pon un ejemplo de una reacción:

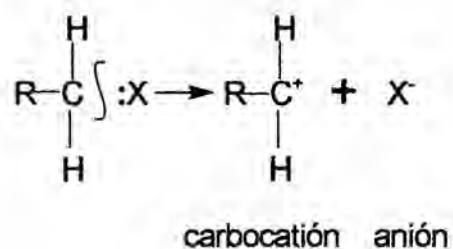
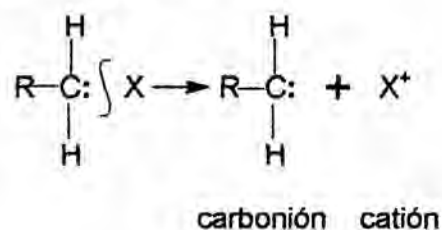
- a) De adición
- b) Eliminación
- c) Sustitución
- d) Condensación

8) Pon un ejemplo de reacción homolítica y otra heterolítica:

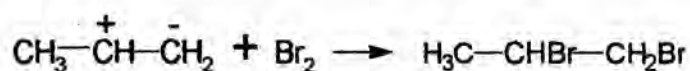
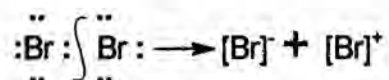
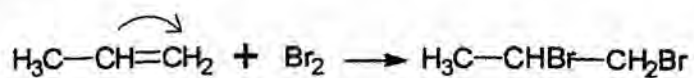
- Ruptura homolítica:



- Ruptura heterolítica:

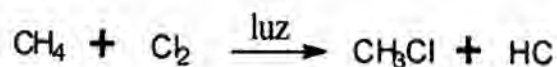


a) Un ejemplo de reacción heterolítica es la halogenación de alquenos.



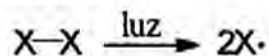
A. F. M.

b) Un ejemplo de reacción homolítica es la halogenación de alcanos.



Mecanismo esquemático:

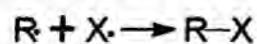
Iniciación:



Propagación:



Terminación por combinación:

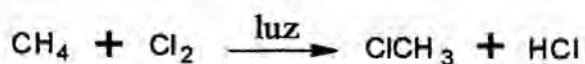


A. G. U. M.

9) Explicar el mecanismo de la halogenación de alcanos. ¿Qué tipo de reacción es?

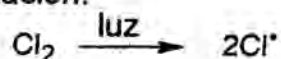
Es una reacción de sustitución radicalica, característica de compuestos apolares, sin átomos electronegativos.

Reacción característica:



El mecanismo tiene lugar en tres etapas que son: iniciación, propagación y terminación.

Iniciación:



Propagación:



Ruptura o terminación por combinación:



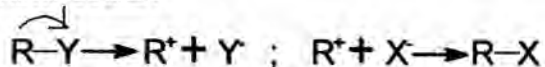
- 10) Pon un ejemplo de una reacción de sustitución nucleófila. Explica su mecanismo.

Son típicas de compuestos con enlaces sencillos polarizados.

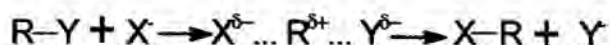
Reacciones características: halogenos de alquilo, deshidratación de alcoholes en medio ácido.



Mecanismo Unimolecular:



Bimolecular:

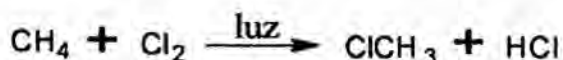


- 11) Clasifica las reacciones de sustitución indicando algunos ejemplos.

Las reacciones de sustitución se clasifican en: iónicas y de radicales libres. Las iónicas a su vez, según el tipo de reactivos, se clasifican en: electrófilas y nucleófilas.

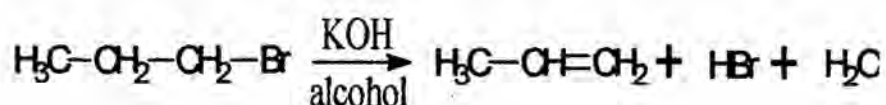


Las de sustitución radicalica son características de compuestos apolares, sin átomos electronegativos, por ejemplo la halogenación de alcanos.



Las iónicas de sustitución electrófila son las características de los hidrocarburos aromáticos; ya que la gran aromaticidad impide la adición al doble enlace, como son: halogenación, sulfonación, nucleófila, síntesis de Friedel - Craff...

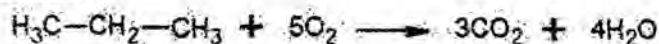
Las de sustitución nucleófila son características de compuestos con enlaces sencillos polarizados, como la deshidratación de alcoholes en medio ácido, eliminación de una molécula de hidrácido de un derivado halogenado, la reacción de un alcohol con un hidrácido, un derivado halogenado con NH_3 , con aminas, con OH^- ...



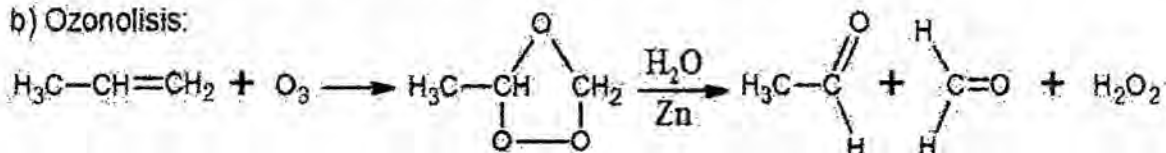
A. S. M.

12) Escribe cinco ejemplos de reacciones de oxidación:

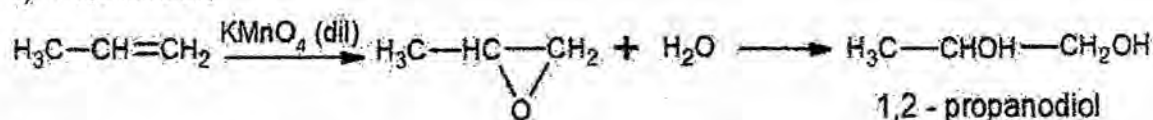
a) Combustión:



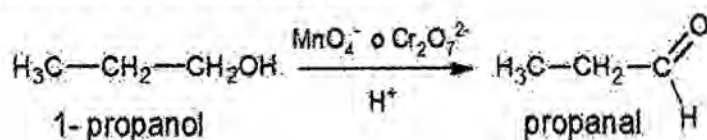
b) Ozonólisis:



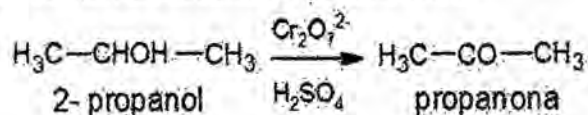
c) Hidroxilación:



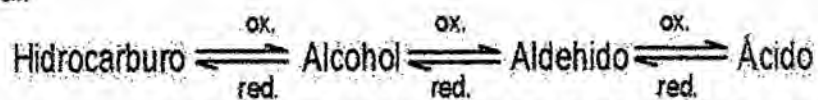
d) Oxidación de alcoholes primarios:



e) Oxidación de alcoholes secundarios:



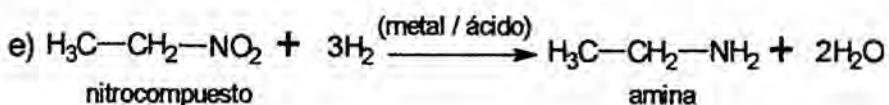
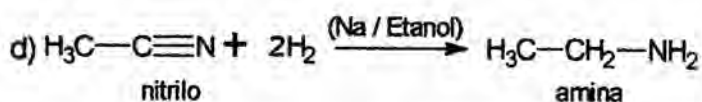
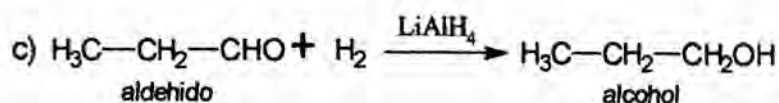
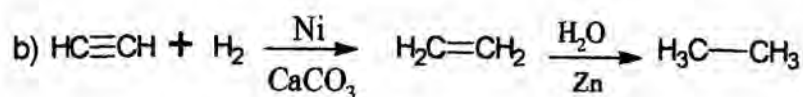
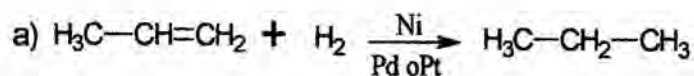
En general:



Si el alcohol es secundario, la oxidación da lugar a una cetona y la oxidación de las cetonas en condiciones muy energéticas a dos ácidos.

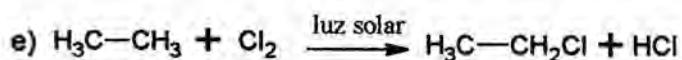
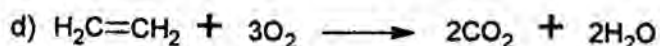
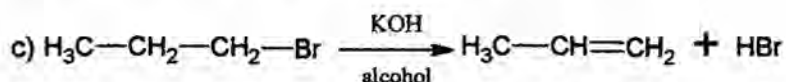
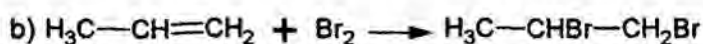
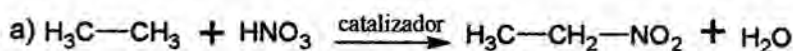
A. F. U.

13) Escribe cinco reacciones de reducción:



14) Escribe un ejemplo de una reacción de:

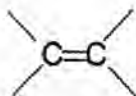
- a) Sustitución
- b) Adición
- c) Eliminación
- d) Combustión
- e) Radicales libres



A.F.M.

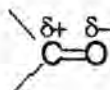
15) Pon cuatro ejemplos de reactivos electrófilos y cuatro de reactivos nucleófilos, e indica a qué tipo de compuesto atacan.

- ✓ Los reactivos electrófilos son aquellos que atacan zonas de alta densidad electrónica, por ejemplo, el núcleo aromático que tiene afinidad predominante para los reactivos electrófilos (A^+), o el doble enlace de olefinas que también las tiene:

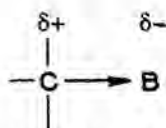


Son reactivos electrófilos: HNO_3 , H_2SO_4 , Cl_2 , $AlCl_3$.

- ✓ Los reactivos nucleófilos son aquellos que atacan zonas de baja densidad electrónica, por ejemplo, el grupo carbonilo es polar con la carga negativa en el oxígeno y positiva en el carbono.

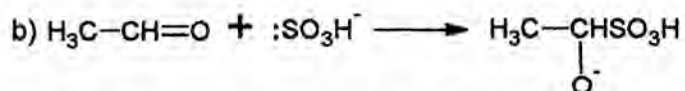


- ✓ Los reactivos que se adicionan al carbono son nucleófilos (B^-), es decir capaces de ceder un par de electrones para el enlace, lo que representamos de forma general:



Son reactivos nucleófilos: KOH , $R-NH_2$, $R-OH$, NH_3 .

16) Indica si el reactivo atacante es nucleófilo o electrófilo en cada una de las siguientes reacciones:

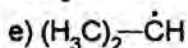
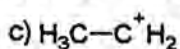
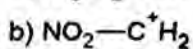
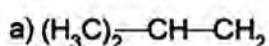


En la reacción (a) el reactivo es el anión hidróxido, el cual tiene pares de electrones sin compartir, por lo que se trata de un reactivo nucleófilo.

En la reacción (b) el reactivo es el anión SO_3H^- , el cual tiene pares de electrones sin compartir, por lo tanto es un reactivo nucleófilo.

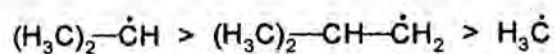
En la reacción (c) el reactivo atacante es un catión, es deficiente en electrones, por lo tanto es un reactivo electrófilo.

17) Indicar cuál de los siguientes compuestos es un radical, o un carbocatión y ordenarlos en forma creciente según sea su estabilidad.

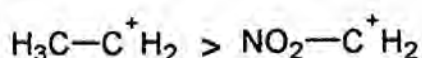


Los reactivos de las premisas (a), (d) y (e) son radicales. Los radicales terciarios son más estables que los secundarios y estos que los primarios, y el que presenta una menor estabilidad es el radical metilo.

Por tanto el orden es: (e) > (a) > (d)

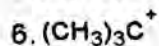
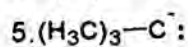
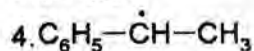
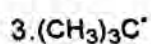
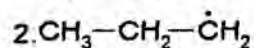
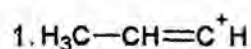


Los reactivos de las premisas (b) y (c) son carbocationes. En el carbocatión $NO_2-C^+H_2$ hay un grupo receptor de electrones, $-N^+O_2$, por lo que está desestabilizando al carbocatión por efecto $-I$. Por el contrario, en el carbocatión $CH_3-C^+H_2$ hay un grupo que cede electrones, $-CH_3$, por lo que está estabilizando, por efecto $+I$, al carbocatión. Por tanto el orden de estabilidad es: (c) > (b)

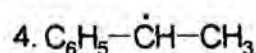
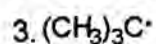
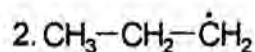


18) Clasifique las siguientes especies químicas según se comporten como:

- a) Radicales libres
- b) Carbocationes
- c) Carbaniones

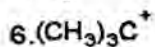
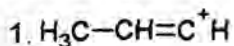


a) Radicales libres:

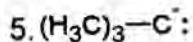


A. F. M.

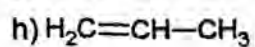
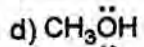
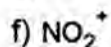
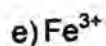
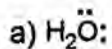
b) Carbocationes:



c) Carbaniones:



19) ¿Cuáles de las siguientes especies químicas se comportan como reactivos nucleófilos, electrófilos o ninguno de los dos?

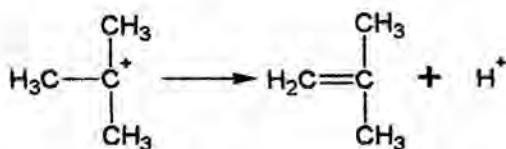


Reactivos nucleófilos: (a), (d), (h)

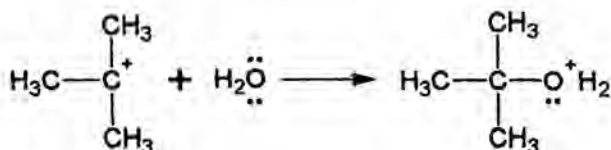
Reactivos electrófilos: (b), (c), (e), (f)

Ninguno de los dos: (g)

20) Explique el comportamiento como ácido, como electrófilo y transposiciones de un carbocatión.

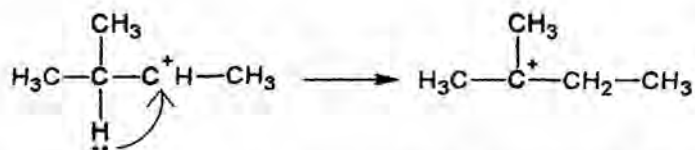


Cede un protón, actúa como un ácido de Brønsted.

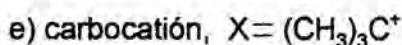
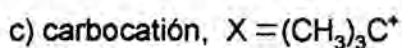
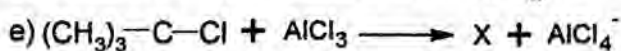
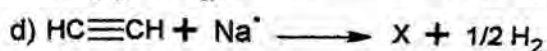
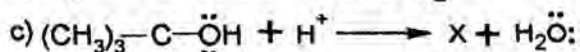
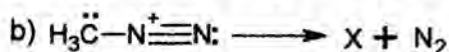
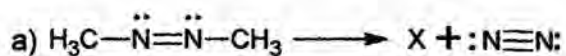


Frente al agua actúa como electrófilo.

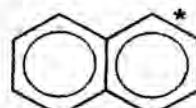
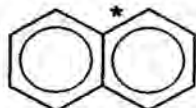
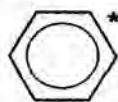
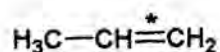
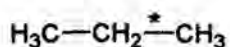
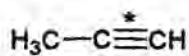
A. F. M. U.



21) Indique el tipo de intermediario carbonado X, y escriba su fórmula.



22) Ordene los compuestos de cada una de las series, en orden creciente de las longitudes de los enlaces que se indican:



✓ En la primera serie nos basamos en la hibridación del enlace:

Para $\text{C}\equiv\text{C}$ es hibridación sp

Para $\text{C}-\text{C}$ es sp^3

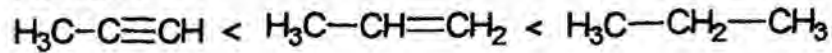
Para $\text{C}=\text{C}$ es sp^2

El enlace más largo es el de hibridación sp^3 ya que solo es un solapamiento σ , en cambio en sp^2 y sp además del σ existen

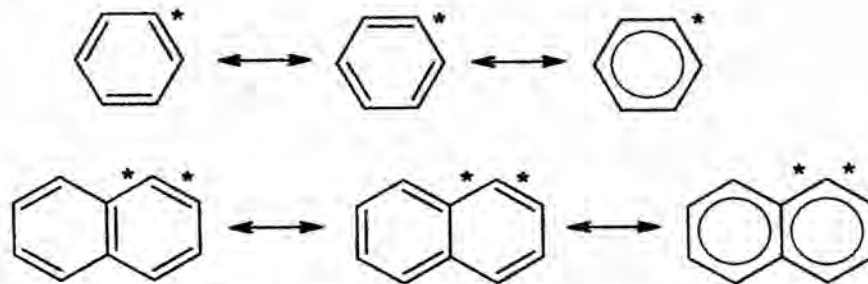
A. F. M. M.

solapamientos π (1 para sp^2 y 2 para sp) lo que requiere que los átomos del enlace estén más próximos.

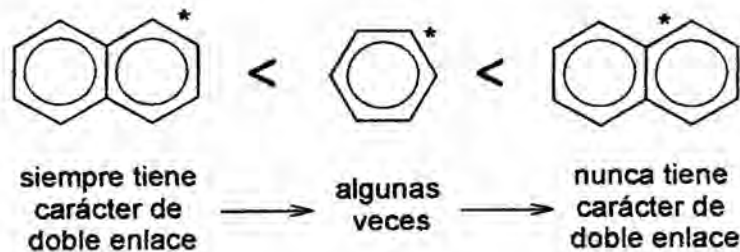
Por tanto:



- ✓ Para la segunda serie nos basamos en la resonancia de las moléculas:



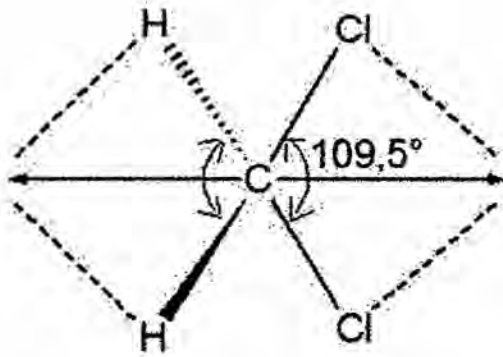
Luego será el más corto el que tenga mayor carácter de doble enlace (hibridación sp^2) y el más largo el de mayor carácter de enlace sencillo C-C.



23) Sabiendo que el momento dipolar de un enlace C-Cl es de 2,2 Debye y el del enlace C-H de 0,4. Calcular el momento dipolar del cloruro del metileno.

El valor real del momento dipolar de este producto es de 1,6 D. Justificar la diferencia entre este valor experimental y el calculado considerando la geometría de la molécula.

A. S. M.



$$\mu_{\text{C-Cl}} = 2,2 \text{ D}$$

$$\mu_{\text{C-H}} = 0,4 \text{ D}$$

$$\mu_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = ?$$

$$\mu_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 2 \cdot 2,2 \cdot \cos \frac{109,5^\circ}{2} - 2 \cdot 0,4 \cdot \cos \frac{109,5^\circ}{2}$$

$$\mu_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 2,1 \text{ D (teórico)}$$

$$\mu_{\text{CH}_2\text{Cl}_2 \text{ experimental}} = 1,6 \text{ D}$$

De acuerdo con la geometría de la molécula, el ángulo ClC₂Cl se abre debido a la repulsión eléctrica entre los grupos cloruros y la resultante del momento dipolar correspondiente a los enlaces C-Cl se hace menor, lo que da lugar a un menor momento dipolar para la molécula.

A. F. M.

CAPITULOS XI, XII Y XIII

HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS Y AROMÁTICOS. MISCELANEA DE EJERCICIOS Y PROBLEMAS DE DIFERENTES FUNCIONES

Los HIDROCARBUROS son compuestos formados por carbono e hidrógeno.

Se clasifican en hidrocarburos alifáticos y aromáticos.



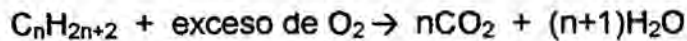
1. ALCANOS: Los alcanos o hidrocarburos saturados alifáticos responden a la fórmula general C_nH_{2n+2} .

1.1. Propiedades físicas: los primeros términos son gases (del metano al pentano); líquidos de C_6 a C_{16} , y los términos superiores sólidos.

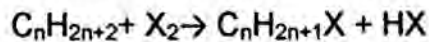
1.2. Propiedades químicas: los hidrocarburos saturados poseen poca afinidad química, de ahí el nombre de parafinas. Su estructura solo presenta enlaces σ , por ello son muy estables. Sus reacciones las realizan por sustitución y son la mayoría de tipo radical. Todos son combustibles.

1.3. Reacciones de alcanos:

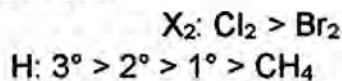
a) Combustión:



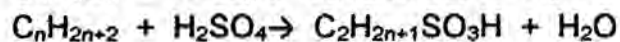
b) Halogenación:



Reactividad:



c) Obtención de derivados nitrados y sulfonados:



d) Cracking:



2. ALQUENOS: Los alquenos u olefinas, también llamados hidrocarburos etilénicos, presentan un doble enlace en su molécula formado por un enlace σ estable y por otro π mucho más débil. Tienen por fórmula general C_nH_{2n} .

2.1. Propiedades físicas: los primeros términos son gaseosos, después líquidos (del C_5 al C_{18}) y a partir de aquí, sólidos.

2.2. Propiedades químicas: los alquenos son muy reactivos debido a la presencia del enlace π . El doble enlace constituye de una parte, un

A. F. M.

punto de insaturación haciendo posible las reacciones de adición, y de otra parte el punto de menor resistencia de la cadena carbonada, que diversos reactivos pueden romper fácilmente adicionándose en cada carbono del doble enlace.

Regla de Markownikoff : "Cuando se agrega un reactivo asimétrico a un enlace múltiple, el hidrógeno del reactivo se une al carbono más hidrogenado". O bien, "la parte negativa del reactivo se adiciona al carbono menos hidrogenado". Esta regla presenta una excepción, en presencia de peróxidos se denomina regla de antiMarkownikoff o efecto peróxido.

A. F. M.

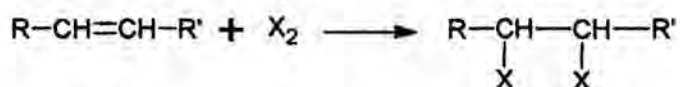
2.3. Reacciones de alquenos:

a) Reacciones de adición:

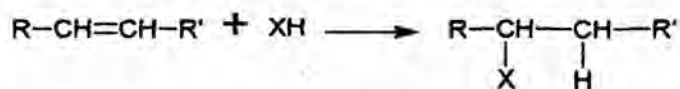
1. Hidrogenación catalítica



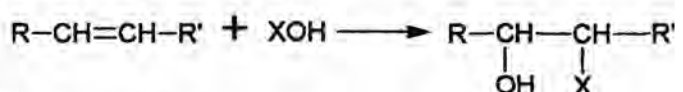
2. Adición de halógenos.



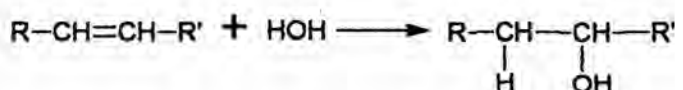
3. Adición de halogenuros de hidrógeno.



4. Adición de hipohalogenados.



5. Adición de agua (hidratación).

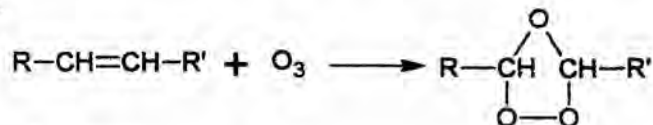


b) Reacciones de oxidación:

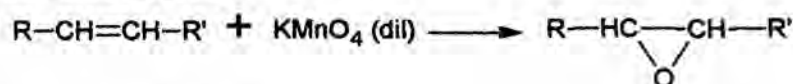
1. A elevadas temperaturas.



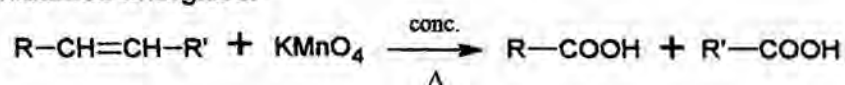
2. Ozonolisis.



3. Con oxidantes suaves.



4. Con oxidantes energicos.



c) Reacciones de polimerización:



3. ALQUINOS O HIDROCARBUROS ACETILÉNICOS: Los alquinos o hidrocarburos acetilénicos tienen por fórmula general C_nH_{2n-2} y se caracterizan por la presencia de un triple enlace en su molécula formado por un enlace σ y dos π .

3.1. Propiedades físicas: los primeros términos son gaseosos hasta el C_4 , después líquidos hasta el término C_{14} y desde estos sólidos.

3.2. Propiedades químicas: distinguimos las propiedades debidas al triple enlace. Son por ello muy similares a las de los alquenos, pero tienen mayor tendencia a la adición y polimerización, ya que la

A. S. M.

existencia de dos enlaces π les da una mayor reactividad y permite adiciones numerosas.

3.3. Reacciones de alquinos:

a) Reacciones de adición:

1. Adición de hidrógeno.



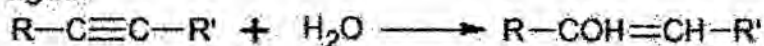
2. Adición de halógenos.



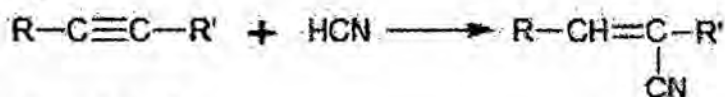
3. Adición de halogenuros de hidrógeno.



4. Adición de agua.



5. Adición de HCN.



b) Reacciones de polimerización:



c) Reacciones de oxidación:

1. Con oxidantes enérgicos.



2. Ozonólisis.



4. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS: Entre las moléculas cíclicas, el 1,3,5 - ciclohexatrieno o benceno ocupa el lugar principal en razón a sus

A. F. M.

propiedades que comparte con sus derivados formando con ellos la serie aromática. El conjunto de estas propiedades permitirá definir el "carácter aromático", y en gran medida, atribuir al núcleo bencénico el papel de un grupo funcional.

4.1.El carácter aromático: el carácter aromático o aromaticidad es característico de los compuestos cíclicos, cuya estabilidad termodinámica es grande y cuyo estado de no saturación se manifiesta difícilmente.

"Un compuesto es tanto más aromático cuanto mayor sea su estabilidad termodinámica, expresada por su energía de resonancia, y la reactividad de sus dobles enlaces sea más débil".

Debido a este carácter aromático del núcleo bencénico, se justifica su tendencia a dar productos de sustitución y no de adición.

4.2.Propiedades químicas:

➤ Reacciones de adición:

Este tipo de reacciones no son las características del benceno, ya que desaparece la aromaticidad con lo que la adición es siempre difícil de conseguir.

➤ Reacciones de sustitución:

Son las características de estos hidrocarburos. Tienen lugar al ser sustituido un hidrógeno del anillo aromático por un grupo

A. F. M.

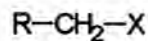
funcional, obteniéndose compuestos derivados por sustitución. Los principales son:

- a) Derivados halogenados.
- b) Derivados nitrados.
- c) Derivados sulfónicos.
- d) Derivados alquílicos.

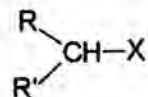
5. DERIVADOS HALOGENADOS: HALUROS DE ALQUILO

Los haluros de alquilo tienen por fórmula general RX , siendo R un grupo alquilo y X , un átomo de halógeno (F, Cl, Br, I). Se pueden clasificar en:

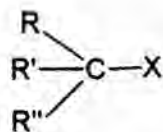
- Primarios: el átomo de halógeno será unido a un átomo de carbono primario.



- Secundarios: el átomo de halógeno está unido a un átomo de carbono secundario.



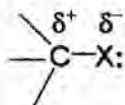
- Terciarios: el átomo de halógeno está unido a un átomo de carbono terciario.



A.C.F.M.M.

5.1. Propiedades químicas:

Los haluros de alquilo reaccionan principalmente mediante la ruptura heterolítica del enlace polar:



Las reacciones más características de estos compuestos son la sustitución nucleófila y la eliminación.

✓ Sustitución nucleófila:

En la sustitución nucleófila, el átomo de halógeno del haluro de alquilo es sustituido por otro átomo o grupo atómico.

Las sustituciones nucleófilas son reacciones muy utilizadas en síntesis orgánica, a partir de los halogenuros de alquilo pueden obtenerse alcoholes, éteres, aminas, nitrilos, ésteres, etc.

La sustitución nucleófila puede ser de dos tipos: S_N1 y S_N2 .

✓ Eliminación:

Se trata de una β - eliminación (deshidrohalogenación), se pierde un halógeno y un átomo de hidrógeno de carbonos contiguos para formar un doble enlace entre ambos átomos de carbono.

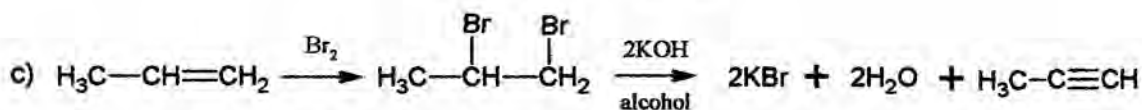
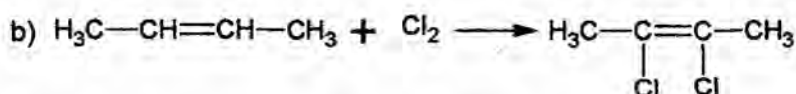
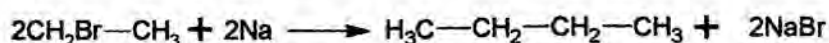
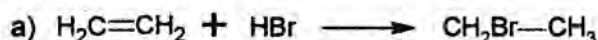
Al igual que las de sustitución, las reacciones de eliminación pueden ser de dos tipos: $E1$ y $E2$.

A. F. M. M.

PROBLEMAS:

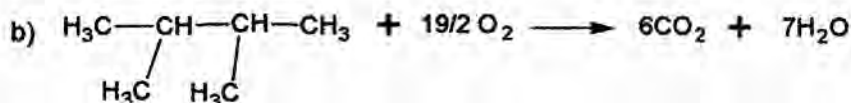
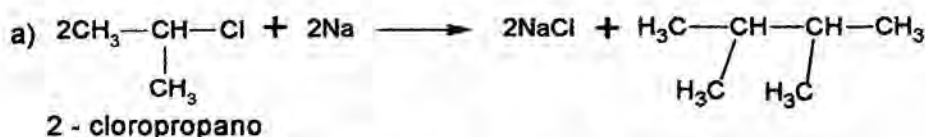
1) Escribe las reacciones que te permitan transformar:

- a) Etileno en butano
- b) Buteno en 2,3 – dicloro – butano
- c) Propeno en propino



A.F.M.

2) ¿Cómo prepararías por síntesis de Wurtz, el 2,3 – dimetil – butano?, si esto se quema totalmente, ¿Qué volumen de CO_2 se obtendría en condiciones normales?



Según la reacción (b), un mol de 2,3 – dimetil – butano nos proporciona seis moles de CO_2 , luego:

$$v = 6(22,4 \text{ l}) = 134,4 \text{ l de CO}_2$$

3) Formular las siguientes reacciones:

a) 3-hexeno con bromo.

b) Isobuteno con agua en medio ácido.

c) 1-metil-ciclohexeno con cloruro de hidrógeno.

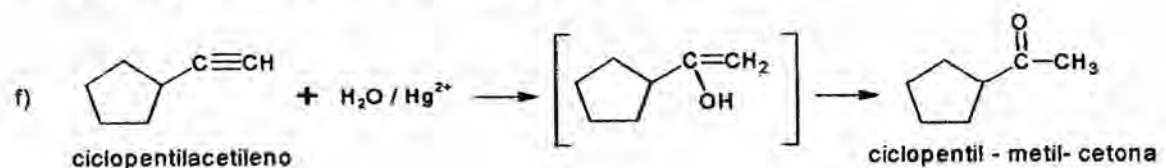
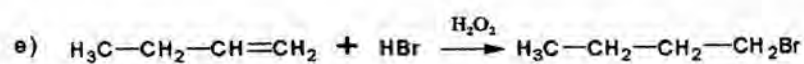
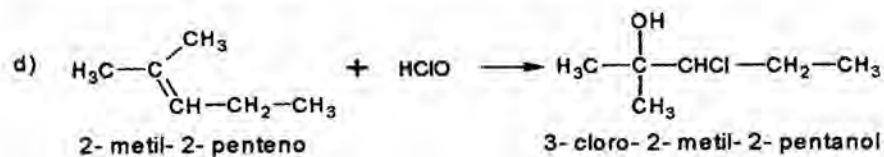
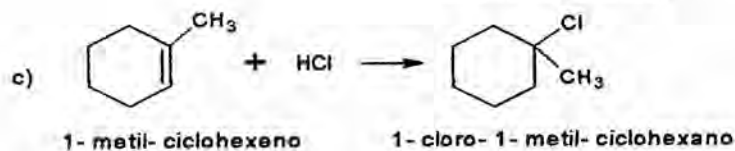
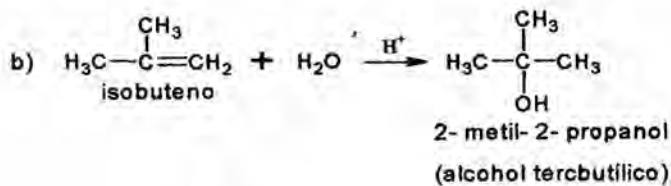
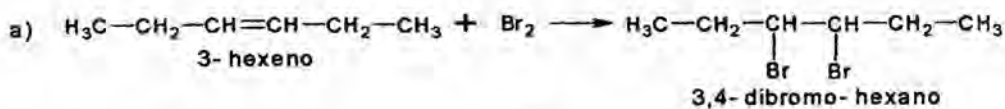
d) 2-metil-2-penteno con ácido hipocloroso.

e) 1-buteno con bromuro de hidrógeno en presencia de agua oxigenada.

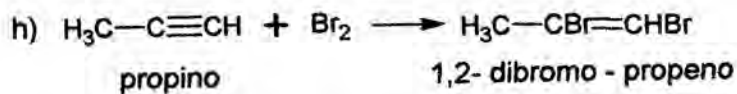
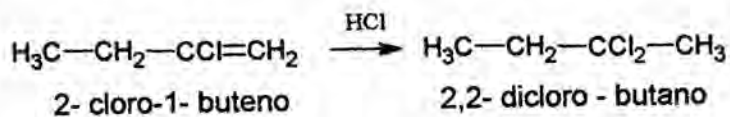
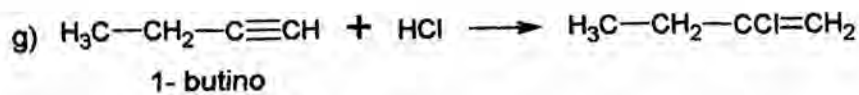
f) Ciclopentilacetileno + H₂O / Hg²⁺

g) 1-butino + 2HCl

h) Propino + 1 mol Br₂

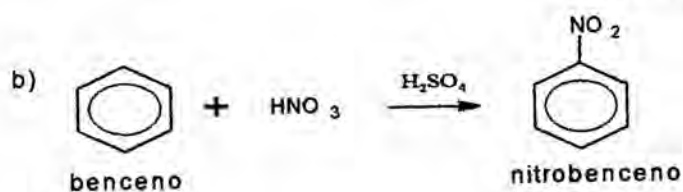
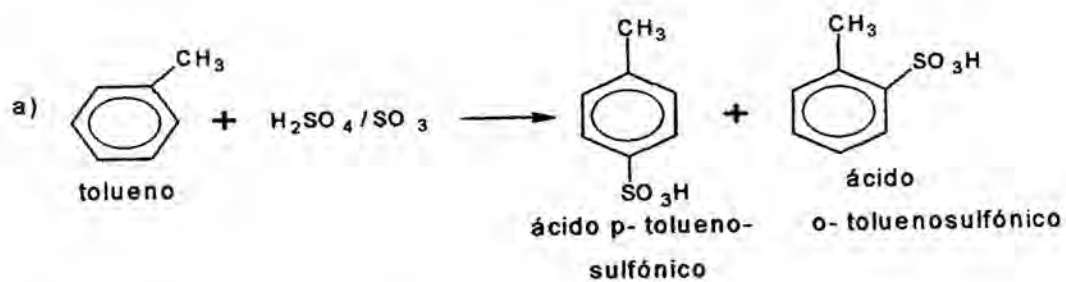


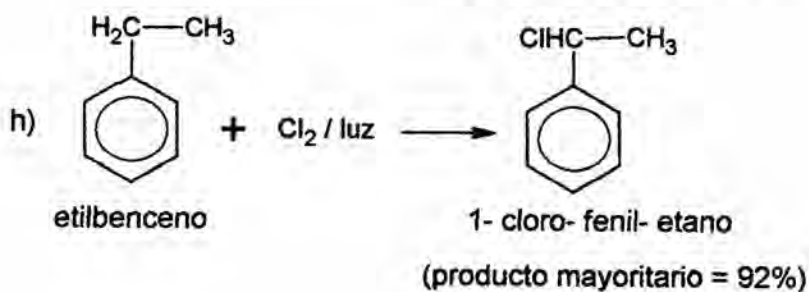
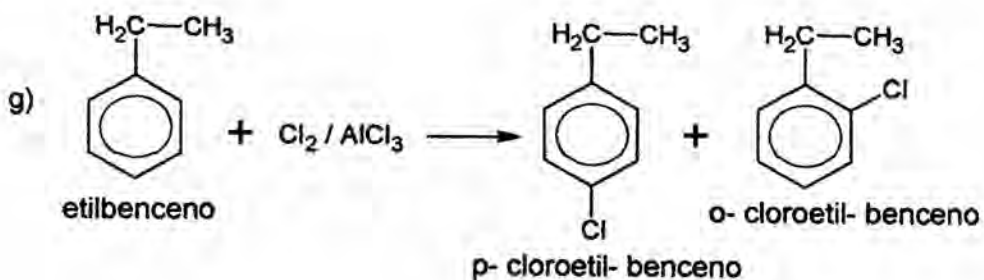
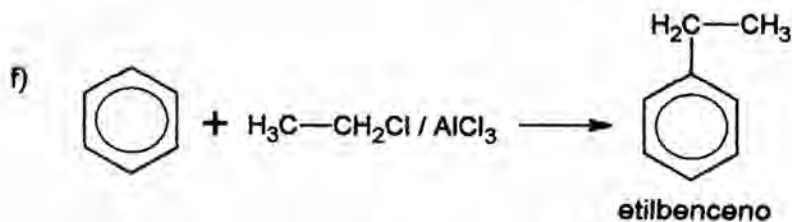
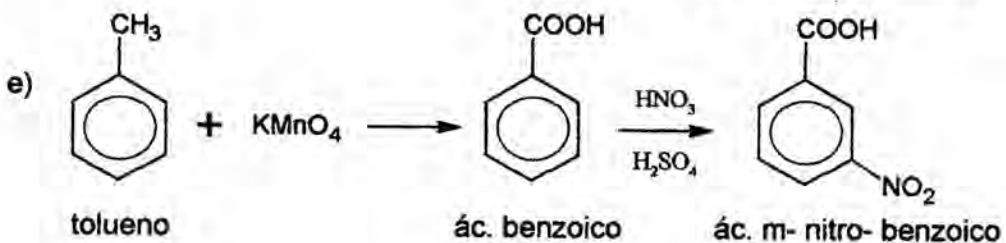
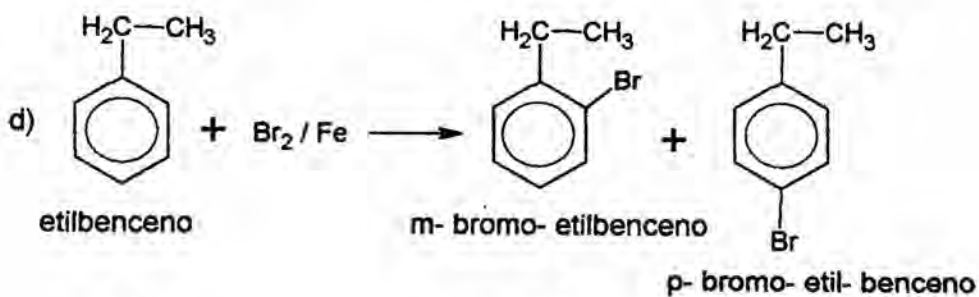
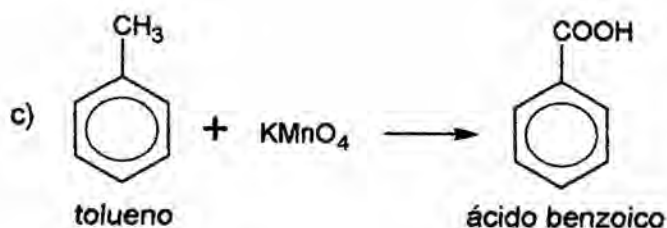
H. D. M.



4) Formular las siguientes reacciones:

- a) Tolueno + $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{SO}_3$
- b) Benceno + $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$
- c) Metilbenceno + KMnO_4
- d) Etilbenceno + Br_2 / Fe
- e) Tolueno + KMnO_4 y posterior reacción con $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$
- f) Benceno + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} / \text{AlCl}_3$
- g) Etilbenceno + $\text{Cl}_2 / \text{AlCl}_3$
- h) Etilbenceno + Cl_2 / luz





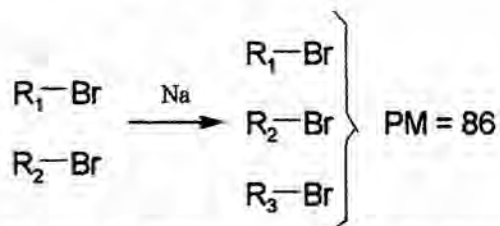
A. F. M.

- 5) Dos derivados bromados A y B dan por reducción el mismo hidrocarburo saturado. Cuando se trata una mezcla equimolecular de ambos con sodio, se obtienen tres hidrocarburos isómeros cuyo peso molecular es 86. Escribe las fórmulas de A y B nombrando los productos obtenidos.

Sol:

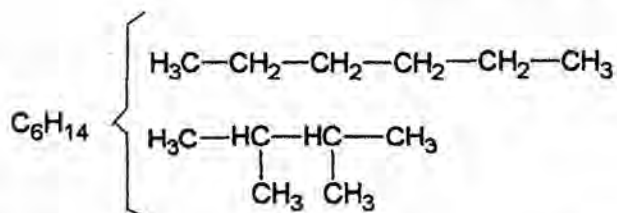
A y B responden a la fórmula general $C_nH_{2n+1}Br$ (R_1-Br y R_2-Br). Ambos tienen igual número de átomos de carbono, ya que por reducción dan el mismo hidrocarburo saturado.

El tratamiento de A y B con sodio es la reacción de Wurtz, de síntesis de alcanos:

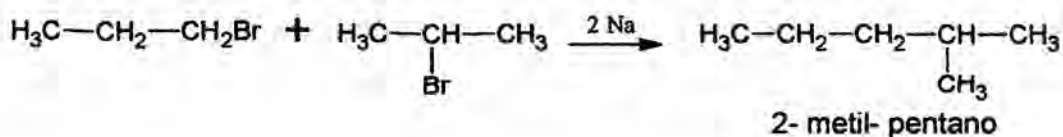
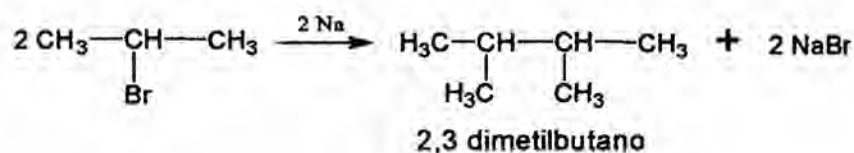
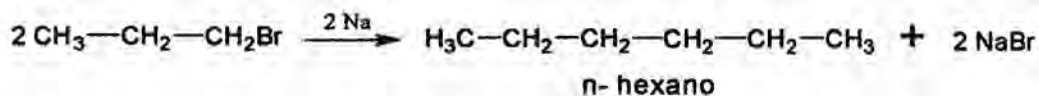


Al ser la fórmula general de los hidrocarburos saturados C_nH_{2n+2} , se puede calcular n igualando:

$$\begin{aligned}
 12n + 2n + 2 &= 86 \\
 14n &= 84 \rightarrow n = 6
 \end{aligned}$$

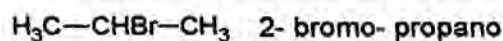
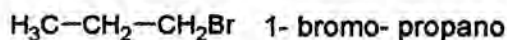


Son los únicos isómeros simétricos que pueden proceder de una síntesis de Wurtz:



A.F.M.

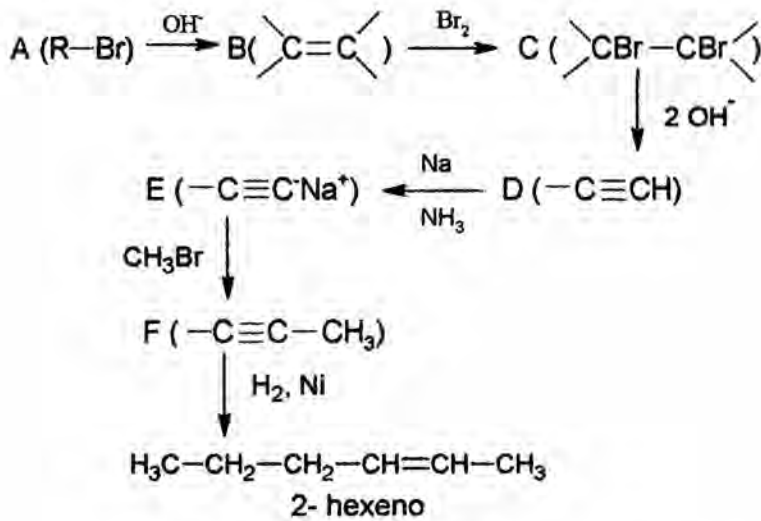
por tanto A y B tienen tres átomos de carbono y son:



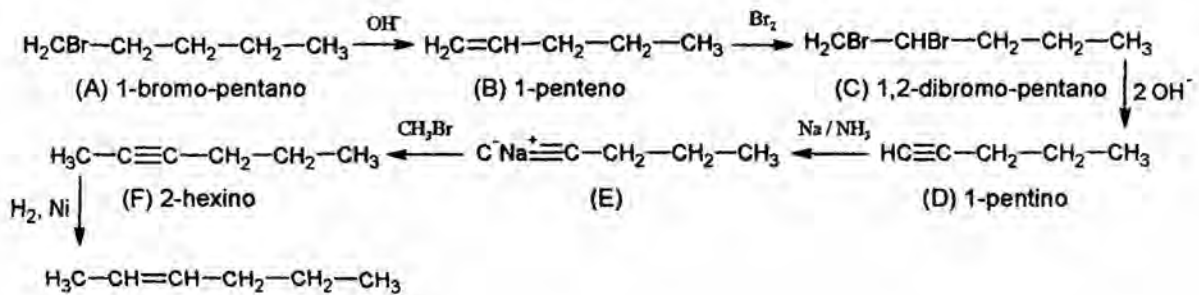
- 6) Un derivado bromado A reacciona en medio básico dando un compuesto B, el cual es capaz de reaccionar con un mol de Br_2 dando C, que tratado con dos moles de hidróxido sódico conduce a un producto D que reacciona con sodio en amoníaco líquido dando una sal E.

La sal tratada con bromuro de metilo da F que por hidrogenación catalítica conduce a 2- hexeno. Formúlese las reacciones que se indican.

El esquema del problema es :



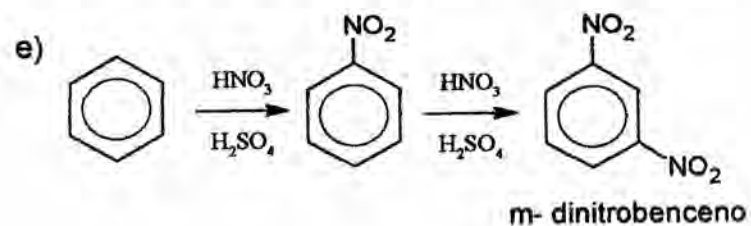
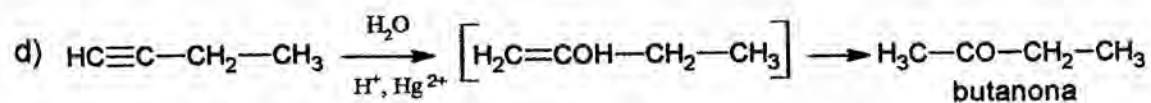
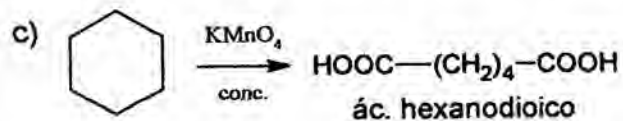
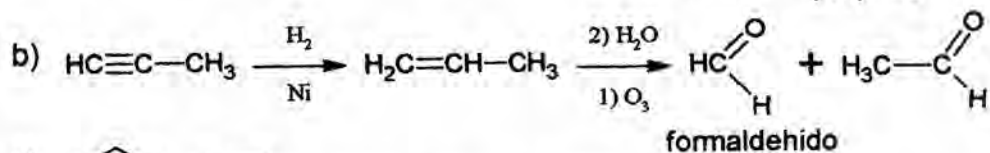
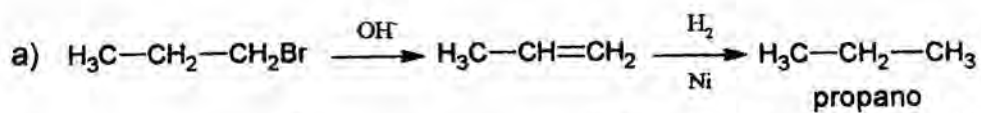
H.C.M.M.



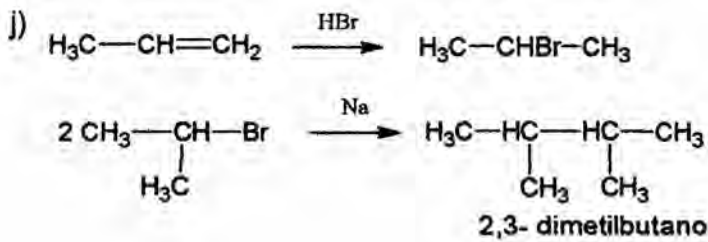
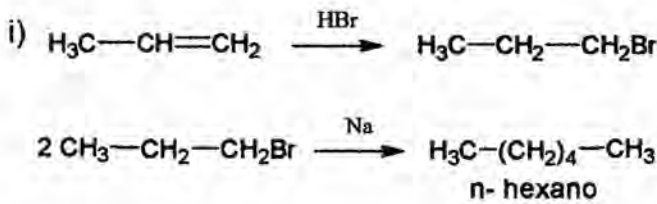
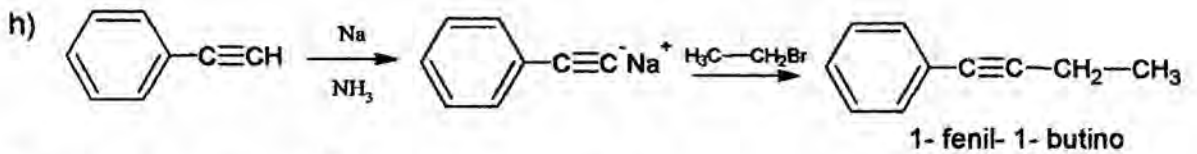
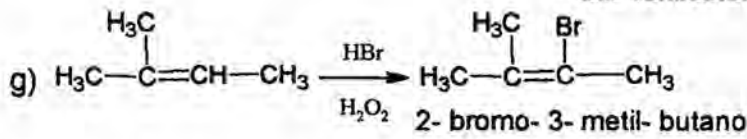
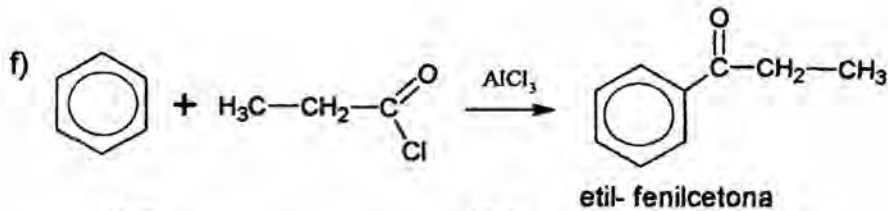
7) Obtener los siguientes compuestos:

- Propano a partir de 1- bromopropano.
- Formaldehído a partir de propino.
- Ácido hexanodioico a partir de ciclohexano.
- Butanona a partir de 1- butino.
- m- dinitrobenceno a partir de benceno.
- Etil-fenil-cetona a partir de benceno.
- 2- bromo- 3- metilbutano a partir de 2- metil- 2- buteno.
- 1- fenil- 1- butino a partir de fenilacetileno.

- i) n- hexano a partir de propeno.
 j) 2,3- dimetil –butano a partir de propeno.

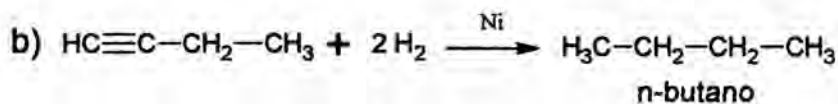
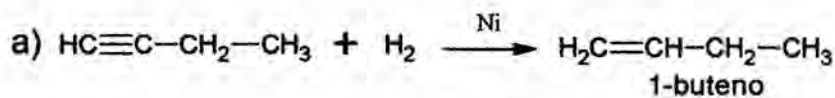


H. ~~15/16~~ M.

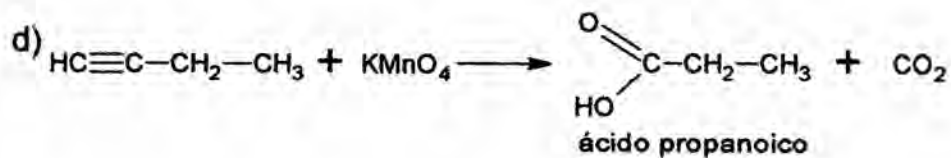
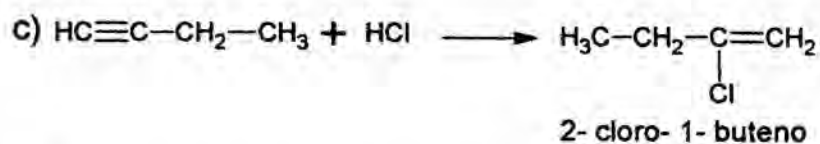


8) Escribir las reacciones del 1-butino con los siguientes compuestos:

- a) 1 mol de H₂ / Ni
- b) 2 moles de H₂ / Ni
- c) 1 mol de HCl
- d) KMnO₄ caliente

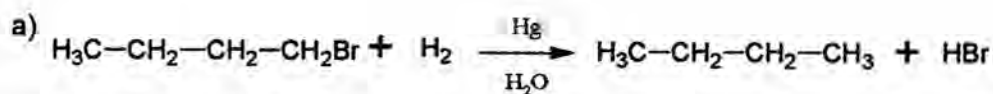


A.F.M.

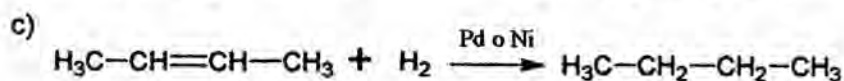


9) Sintetizar n-butano a partir de:

- a) Bromuro de n-butilo
- b) Cloruro de etilo
- c) 2-buteno



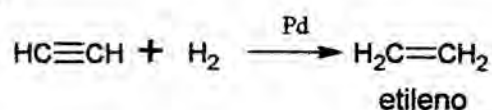
b) Síntesis de Wurtz



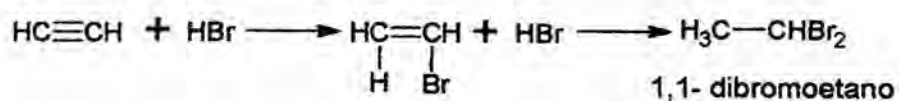
10) Sintetizar a partir del acetileno (etino) los siguientes compuestos:

- a) Etileno
- b) 1,1- dibromoetano

a) $\text{H}_2\text{C=CH}_2$



b) $\text{H}_3\text{C-CHBr}_2$



A. F. R. U.

CAPITULO XIV
COMPUESTOS ORGÁNICOS OXIGENADOS
ALCOHOLES – ALDEHIDOS - CETONAS – EJERCICIOS
PROBLEMAS

Los compuestos orgánicos oxigenados poseen en su grupo funcional uno o varios átomos de oxígeno. Entre estos compuestos tenemos alcoholes, fenoles, éteres aldehídos, cetonas, ácidos y ésteres.

1. ALCOHOLES Y FENOLES:

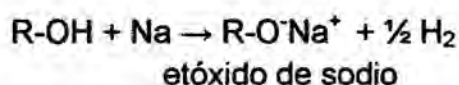
Se caracterizan por la presencia en sus moléculas del grupo hidroxilo, -OH, donde el oxígeno se une al carbono por un enlace sencillo.

1.1. Propiedades químicas:

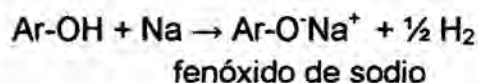
Los alcoholes y fenoles deben su comportamiento químico a las características del grupo hidroxilo presentes en sus moléculas. Los tipos de reacciones más importantes son:

a) Reacciones de ácido – base:

Los alcoholes debido a la polaridad del -O-H presentan un carácter débilmente ácido y así pueden reaccionar en frío con metales muy activos (sodio, potasio,...) liberando hidrógeno:

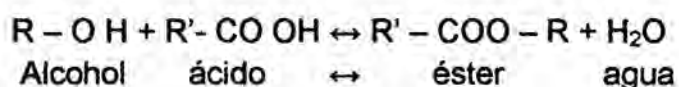


Los fenoles por su parte dan una reacción muy similar con el sodio:



El carácter ácido de los fenoles es muy superior al de los alcoholes, pues el ión fenóxido Ar-O^- se encuentra estabilizado por la presencia de varias estructuras resonantes y la constante de disociación de los fenoles es aproximadamente 10^{-10} .

Los alcoholes reaccionan también con los ácidos orgánicos en presencia de ácido sulfúrico. La reacción se denomina esterificación y equivale a la neutralización de un ácido con una base.



b) Sustitución del grupo hidroxilo

Los alcoholes reaccionan con los halogenuros de hidrógeno, HCl, HBr y HI produciendo halogenuro de alquilo y agua. En estas reacciones los alcoholes actúan como bases de Lewis. Los fenoles no dan esta reacción.

c) Oxidación de alcoholes

Los alcoholes primarios y secundarios se oxidan, con permanganato potásico en medio básico o dicromato potásico en medio ácido, hasta aldehídos o cetonas respectivamente.

H. G. M.

d) Reacciones de fenoles

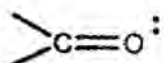
El grupo - OH del fenol dirige la entrada de nuevos sustituyentes a *orto* y *para* debido a la mayor densidad electrónica que existe en esas posiciones. Así, el fenol se nitra fácilmente con ácido diluido dando una mezcla de isómeros *orto* y *para*.

ALDEHIDOS Y CETONAS

Los aldehídos y cetonas presentan un grupo carbonilo, C = O, con un doble enlace entre el carbono y el oxígeno.

Propiedades Químicas

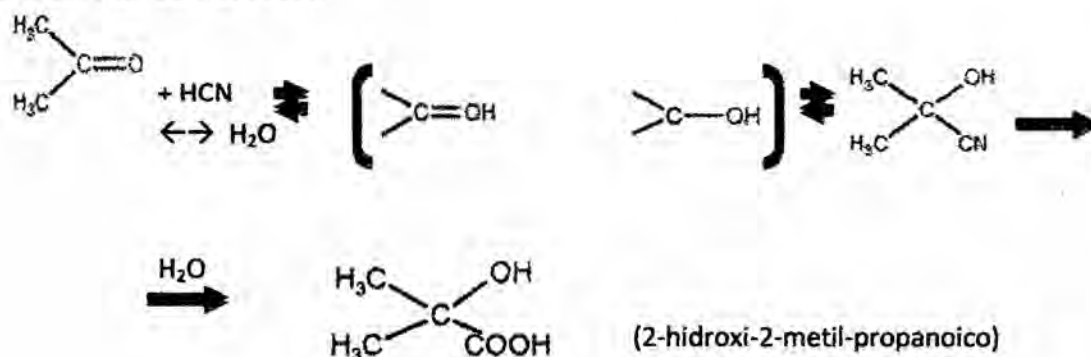
El grupo carbonilo es el responsable de las propiedades químicas:



Dada la polaridad de este grupo, el carbono puede aceptar electrones y será atacado por los *reactivos nucleófilos*. El oxígeno tiene pares de electrones sin compartir y elevada carga negativa y le atacarán los *reactivos electrófilos*.

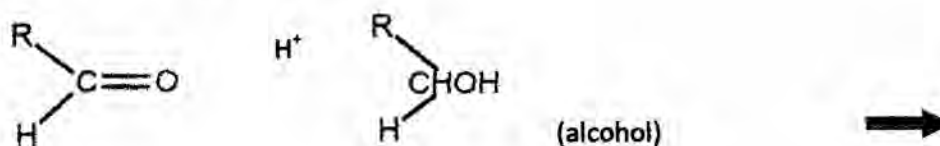
a) Reacciones de Adición

El grupo carbonilo da reacciones de adición características de los dobles enlaces. Así con el HCN:



El HCN es un *reactivo nucleófilo* y la reacción es una *adición nucleófila*.

b) *Reducción de aldehídos y cetonas*



Se trata de una *hidrogenación catalítica* efectuada con Na y alcohol etílico.

También puede realizarse con hidrógeno y catalizador de Ni.

Con amalgama de cinc, la reducción origina hidrocarburo.

c) *Oxidación de aldehídos y cetonas*

Los aldehídos se oxidan con mayor facilidad que las cetonas y esta propiedad sirve para diferenciarlos.

d) *Reacciones del hidrógeno en posición α*

Este hidrógeno α es el que se encuentra en el carbono más próximo al grupo carbonilo. En medio ácido o básico este hidrógeno puede sufrir una *transposición* dando lugar a la forma *elónica*.

ÁCIDOS CARBOXILICOS

El grupo funcional de los ácidos es el grupo carboxilo, – COOH, formado por un grupo carbonilo y otro hidroxilo. La estructura real del grupo carboxilo es un híbrido de resonancia entre varias formas resonantes.

a) *Reacción ácido-base*

b) *Esterificación*

H.C.M.

- c) Reducción de ácidos.
- d) Reacción con haluros de fósforo
- e) Reacciones con el NH₃

| Función | Grupo Funcional | Ejemplo | |
|----------|-----------------|---|--------------------|
| Alcohol | R - OH | CH ₃ - CH ₂ OH | Etanol |
| Fenol | Ar - OH | C ₆ H ₅ - OH | Fenol |
| Aldehído | R - CHO | CH ₃ - CHO | Etanal |
| Cetona | R - CO - R' | CH ₃ - CO - CH ₃ | Propanona |
| Ácido | R - COOH | CH ₃ - COOH | Á. etanoico |
| Eter | R - O - R' | CH ₃ - O - CH ₂ - CH ₃ | Metoxietano |
| Ester | R - COOR' | CH ₃ - COO - CH ₃ | Etanoato de metilo |

PROBLEMAS

1. Un compuesto orgánico oxigenado posee 60% C y 13% H y su peso molecular es 60. Determinar su fórmula empírica y su fórmula molecular ¿qué compuestos responden a esta fórmula?

$$C = 60\% \quad H = 13\% \quad O = 27\%$$

$$C = 60/12 = 5 \quad \text{-----} \quad 5/1,6 = 3,1$$

$$H = 13/1 = 13 \quad \text{-----} \quad 13/1,6 = 8,1$$

$$O = 27/16 = 1,6 \quad \text{-----} \quad 1,6/1,6 = 1$$

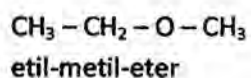
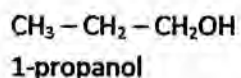
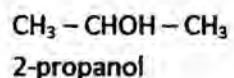
$$\text{Fórmula empírica } (C_3H_8O)_n$$

$$Pm \text{ } C_3H_8O = 60$$

$$n = 60/60 = 1$$

Fórmula molecular = C₃H₈O

A esta fórmula molecular corresponden los siguientes isómeros:



2. Al quemar completamente 2,16g de una cetona saturada se obtienen 2,7 litros en condiciones normales de CO₂. Calcular:
- El peso molecular de la cetona.
 - Su fórmula desarrollada y nombrada.
 - Justificar si tiene isómeros y en caso afirmativo, formularlos y nombrarlos.

a) La fórmula empírica de una cetona saturada es C_nH_{2n}O

Al arder, la cetona da CO₂ + H₂O, luego:



Masa molecular de la cetona:

$$C_nH_{2n}O = 12n + 2n + 16 = 14n + 16$$

1 mol de esta cetona da al arder n moles de CO₂ que ocupan un volumen de n. 22,4 L en condiciones normales. Luego tenemos:

| | | | |
|------------------------|--|--|--|
| $(14n + 16) \text{ g}$ | producen | $n \cdot 22,4$ litros de CO ₂ | |
| | 2,16 g | producen | 2,7 litros de CO ₂ |
| | $\frac{14n + 16}{2,16} = n \cdot 22,4$ | | $(14n + 16) \cdot 2,7 = (n \cdot 22,4) \cdot 2,16$ |

$$37,8n + 43,2 = 48,38n$$

H. G. M.

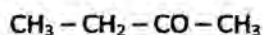
$$43,2 = 48,38n - 37,8n$$

$$43,2 = 10,58n$$

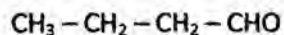
$$n = \frac{43,2}{10,58} = 4,08 \quad n = 4$$

Masa molecular de la cetona: $14n + 16 = 14 \cdot 4 + 16 = 72$

b) Es la butanona, de fórmula:

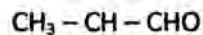


c) No tiene isómeros de cadena, ni de posición ópticos, pero sí tiene 2 isómeros de función que son:



Butanal

y



Metil-propanal

Ambos tienen de fórmula empírica $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

3. Escribir la reacción de esterificación correspondiente al acetato (etanoato) de etilo.



Ac. Etanoico

etanol

acetato de etilo



A. G. M.

4. En el análisis elemental por combustión de una sustancia orgánica oxigenada se obtienen los siguientes resultados: C = 52,7%; H = 13,04%
 - a) Deducirla fórmula empírica más sencilla para esta sustancia.
 - b) ¿Qué datos e requiere para establecer la fórmula molecular? ¿Cómo podría determinarse?
 - c) Proponer dos estructuras acordes con la fórmula empírica calculada.
 - d) Nombrar sustancias propuestas.

5. (a) explicar la oxidación del etanol con dicromato potásico en medio ácido. ¿cómo se reconocen los productos intermedios? (b) Escribir la fórmula de esterificación del alcohol etílico con ácido acético en presencia de ácido sulfúrico.

6. Escribir la fórmula del 2-propanol y del 1-butanol. Explicar:
 - a) El distinto comportamiento de ambos compuestos frente a oxidantes.
 - b) Escribir las reacciones características del grupo carbonilo.

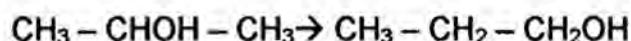
7. Indicar una reacción que permita diferenciar el 1-butanol del 2-butanol.

8. Diferenciar el acetaldehído y la acetona mediante reacciones de obtención y comportamiento químico.

9. Proponga una reacción para la obtención del alcohol a partir del reactivo de Grignard.

10. ¿Existe alguna diferencia entre los alcoholes que se obtienen a partir de cetonas con LiAlH_4 o los obtenidos a partir de los aldehídos mediante reducción catalítica?

11. Demuestre que se puede lograr la siguiente transformación



12. ¿Cómo podría obtenerse el 2-bromo-propano a partir de 2-propanol?

13. ¿Cuál es la reacción que más distingue a un aldehído de una cetona?

14. ¿Cuál sería el producto de la reacción del benzaldehído con el alcohol etílico, en un medio que contiene HCl seco?

15. Cómo podrían obtenerse:

a) 2- metil- propanal.

b) P-metil- benzaldehído a partir de isobutanol y tolueno.

16. Explicar las diferencias y las semejanzas entre los enlaces $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{C}$.

17. Si tratamos el 1-bromopropano y su isómero bromado con óxido de plata húmedo se obtienen dos compuestos, A y B, que sometidos a oxidación moderada dan C y D. Hallar A, B, C y D.

A.F.M.

18. Formular y nombrar los productos que se obtienen en las reacciones siguientes:

19. Escribir las reacciones siguientes:

- a) Propeno
- b) Propano
- c) Etanal

20. Deshidratando el propanol se obtiene un hidrocarburo que adiciona 20g de bromo. ¿Qué cantidad de propanol ha reaccionado?

21. Completar y formular las siguientes reacciones:

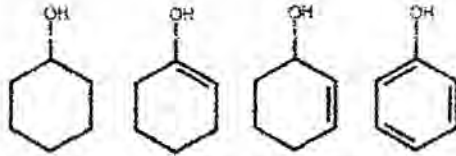
- a) $\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{NaOH}$
- b) $\text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$
- c) $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2 + \text{O}_2$
- d) $\text{CH}_3 - \text{CO} \text{NH}_2 + \text{HCl}$
- e) $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{N} + \text{H}_2\text{O}$
- f) $\text{CH}_3 - \text{CH}_3 - \text{NH}_2 + \text{HNO}_2$
- g) $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{NH}_2 + \text{HNO}_2$

22. ¿Quién tiene más carácter ácido los fenoles o los alcoholes? ¿por qué?

23. Justificar el carácter ácido de 2,4-pentadoniona.

A. F. M. M.

24. Clasifique estos compuestos por su acidez decreciente:



25. Un compuesto A (C_4H_9Br) no decolora una solución de bromo en tetracloruro de carbono ni reacciona con solución diluida de permanganato de potasio. Cuando reacciona con una solución etanólica de hidróxido de sodio proporciona el producto B, de fórmula C_4H_8 . B no decolora la soluciones acuosas de permanganato potásico. Cuando B se trata con ozono, seguido de reacción con zinc es ácido acético se convierte en acetona y formaldehído. Deducir razonadamente las estructuras de A y B.

A.F.M.

26. Un compuesto de A (C_4H_9Cl) tratado con potasa en etanol proporciona otro B de fórmula C_4H_8 . Cuando B reacciona con ácido sulfúrico concentrado, seguido de hidrólisis se obtiene C, de fórmula $C_4H_{10}O$, el cual por tratamiento con ácido sulfúrico del 20%, en caliente, proporciona D, de fórmula C_4H_8 y B. Cuando B se oxida con solución concentrada de permanganato potásico se obtiene ácido propiónico, mientras que un tratamiento similar de D produce solamente ácido acético.

Deducir las estructuras de todos los compuesto mencionados, interpretando las reacciones indicadas.

27. Describir 3 procedimientos que permiten obtener dietil-éter, a partir de etanol.

28. Formúlese la síntesis de los siguientes compuestos a partir de 2-propanol como único producto orgánico:

- a) 2-bromo-propano
- b) Cloruro de alilo

29. Un compuesto A ($C_5H_{10}Br_2$) por tratamiento con potasa alcohólica en condiciones enérgicas suministra B, capaz de desprender hidrógeno por reacción con sodio. El tratamiento de B con ácido sulfúrico diluido en presencia de sulfato mercúrico origina C. Cuando B se trata con amiduro sódico y a continuación con el compuesto C, se obtiene después de hidrolizar la masa de reacción, un compuesto D, el cual por adición de un mol de hidrógeno en presencia de paladio sobre sulfato bórico parcialmente envenenado, se transforma en E, fácilmente deshidratable a F ($C_{10}H_{18}$), capaz de reaccionar con anhídrido maleico dando un compuesto G.

Formularse todos los compuestos mencionados e interprétese las reacciones indicadas sabiendo que:

- a) A puede obtenerse por adición de bromo a un hidrocarburo X.
- b) Cuando el hidrocarburo X se calienta con ácido sulfúrico diluido se obtiene un compuesto Y, en cuya deshidratación aparece el hidrocarburo Z como producto

A. P. J. K. M.

30. Un compuesto A ($C_6H_{14}O$) por tratamiento con ácido sulfúrico de mediana concentración da dos isómeros B y C. B por adición de bromo y posterior tratamiento con amidiuro sódico da D, que con Na en amoniaco líquido y adición posterior de yoduro de metilo da E. La hidrogenación parcial de E, seguida de ozonolisis en medio ácido con adición de zinc da acetaldehído y trimetilacetaldehído. C por adición de bromo y subsiguiente tratamiento con potasa alcohólica, da F, que con p-benzoquinona mol a mol da un aducto de fórmula $C_{12}H_{14}O_2$.

A. 

Formúlense todas las reacciones que se indican y establézcase la estructura del compuesto A.

VII. DISCUSIÓN

Hay muy poco que decir en este aspecto. En la redacción de un Libro de Química Orgánica, entran en juego, la facilidad para escribir de un buen escritor, su capacidad intelectual, sus conocimientos científicos y humanísticos, la experiencia y otros factores. Hay que esperar la crítica de los lectores quienes en última instancia son los que van a decir la última palabra acerca de este Texto de Química ORGANICA.

A. G. M.


VIII. REFERENCIALES

- | | |
|--------------------------------|--|
| Química la ciencia Central | L. Brows, Eugene Le May. E. Bursten. Séptima Edición. Prentice Hall. México. 1997. |
| Química Orgánica | Francis A. Carey, Mc Graw Hill, 2003 |
| Química Orgánica | Menger-Gold Smith- Mandel. Fondo Educativo Interamericano. 1976. |
| Química Orgánica | L.G. Wade Jr. Prentice Hall. 1993. |
| Fundamentos de Química General | Holum. Tercera Reimpresión. Edit. |
| Orgánica y Bioquímica | Limusa S.A. México. 2003. |
| Química General | Mc Murry Fay. Quinta Edición. Pearson – Prentice Hall. México. 2009 |

IX. APENDICE

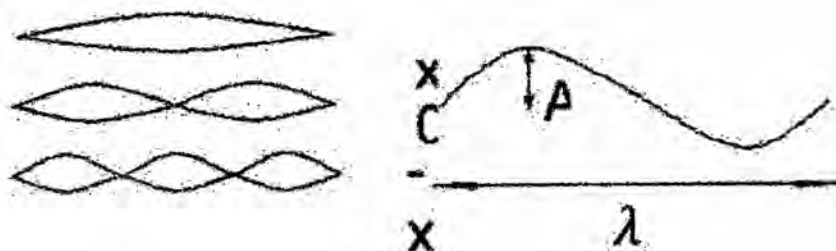


fig. 1. Ondas sinusoidales en una cuerda en vibración.

Elaboración propia.

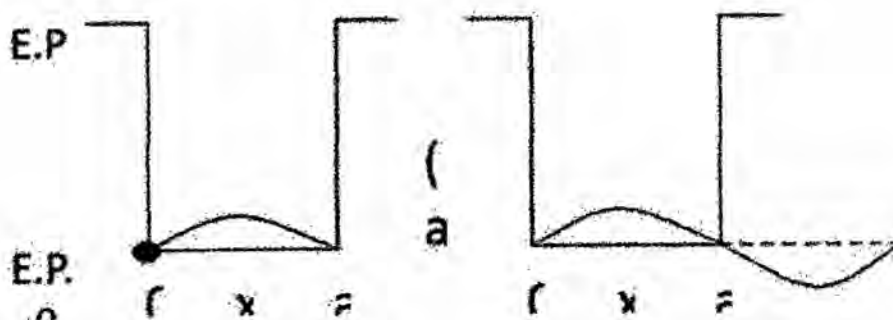


fig. 2. Una partícula en un pozo de energía potencial.

Elaboración propia.

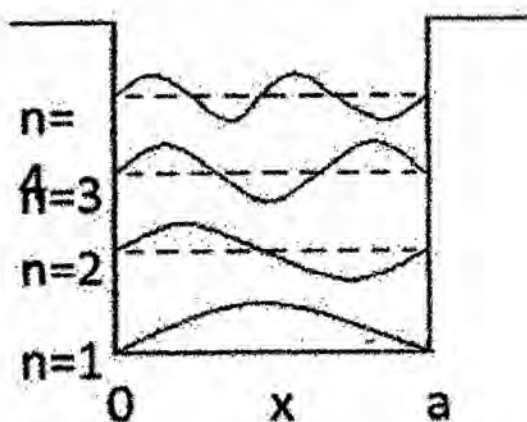
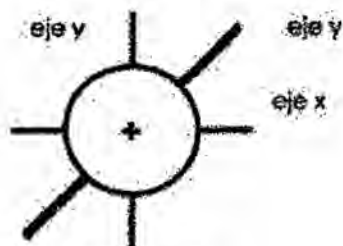


fig. 3. Niveles de energía de una partícula en un pozo de energía.

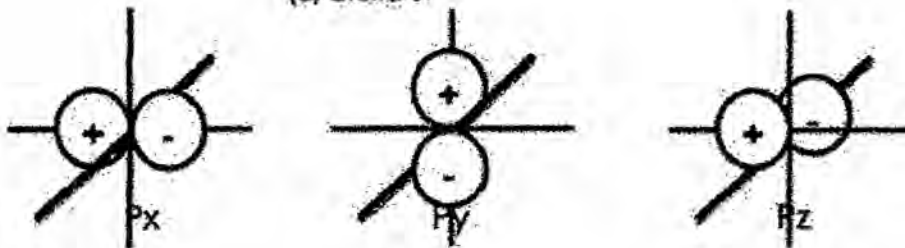
Elaboración propia.

| | | | | |
|-------------------------------------|--------|--------------|-----------------------|--------------------------------|
| Nivel principal de energía, n | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Número máximo de electrones, $2n^2$ | 2 | 8 | 18 | 32 |
| Subniveles | 1s | 2s, 2p | 3s, 3p, 3d | 4s, 4p, 4d, 4f |
| Designación de orbitales llenos | $1s^2$ | $2s^2, 2p^6$ | $3s^2, 3p^6, 3d^{10}$ | $4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^{14}$ |
| Máximo de orbitales por subnivel | 2 | 2, 6 | 2, 6, 10 | 2, 6, 8, 10, 14 |
| Orbitales por subnivel | 1 | 1, 3 | 1, 3, 5 | 1, 3, 5, 7 |

Elaboración propia.



(a) Orbital s

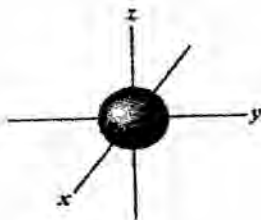


(b) Orbitales p

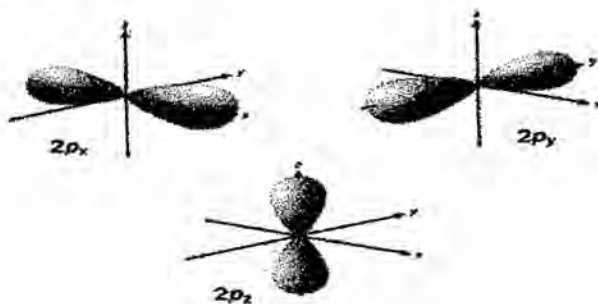
Elaboración propia.

X. ANEXOS

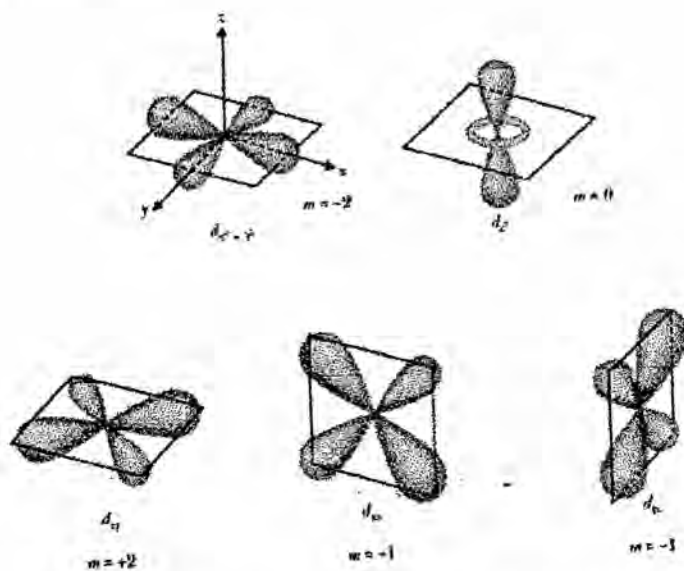
- Orbital s:



- Orbitales p:



- Orbitales d:



Figuras tomadas del libro Química, la Ciencia Central.

A. C. H. M.