



# QUÍMICA ORGANICA I

Termodinámica, Equilibrio y  
Cinética Químicos

Florencia Grasso  
fgrasso@agro.unc.edu.ar

# Reacciones Orgánicas

¿Es espontánea la reacción?

¿Ocurre a velocidad razonable?

¿Cuál es el rendimiento?

Energía

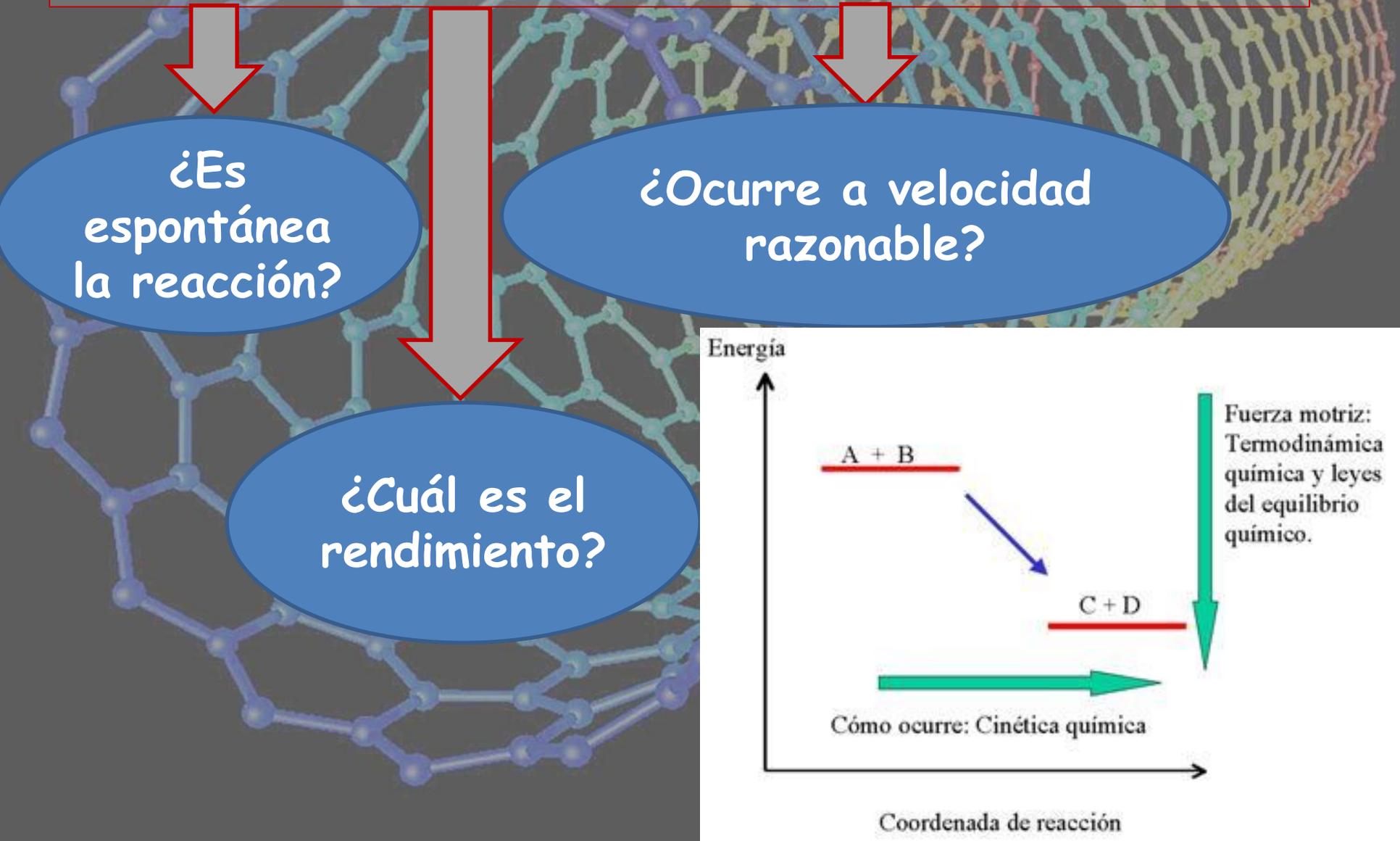
A + B

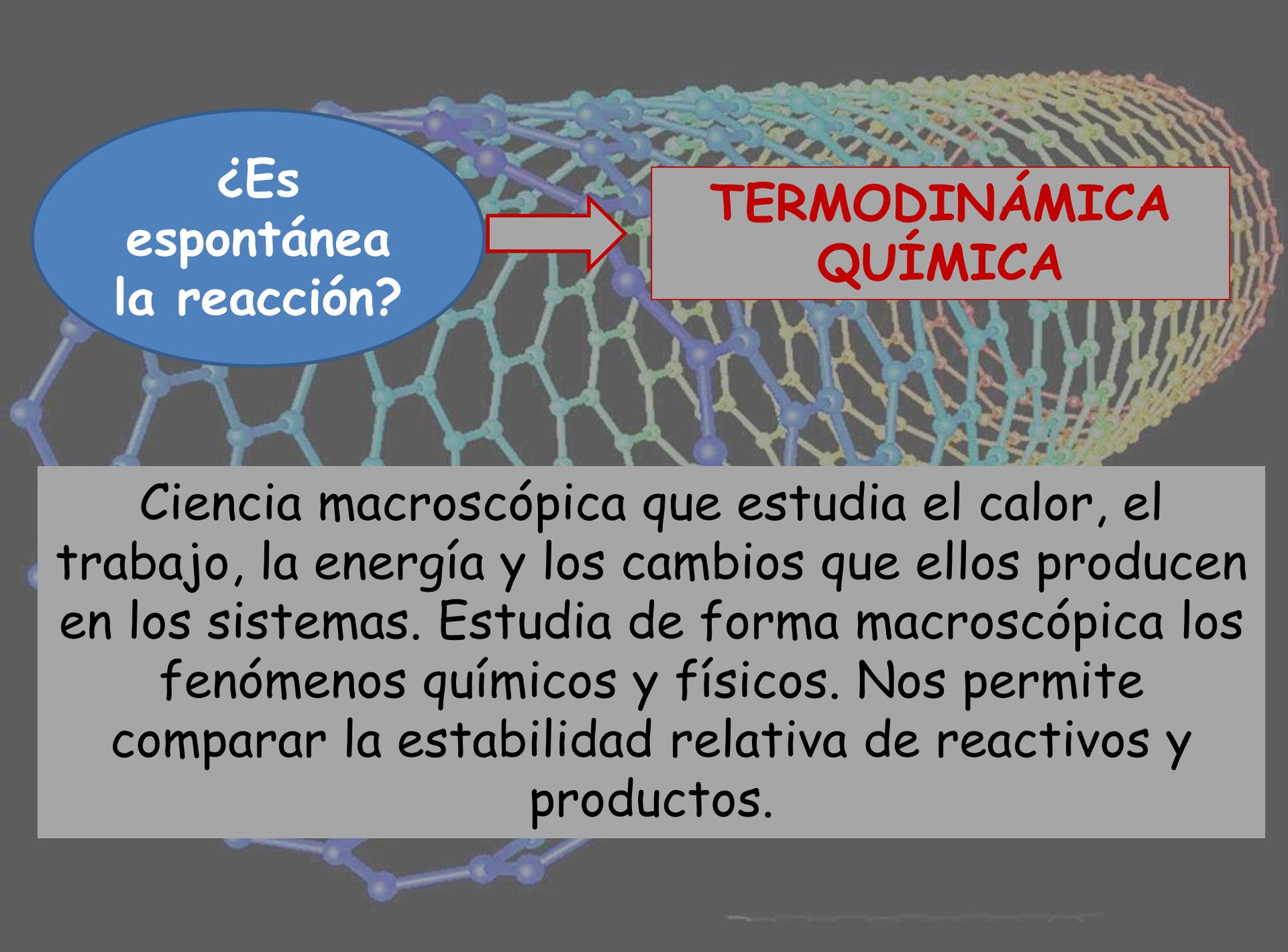
C + D

Cómo ocurre: Cinética química

Fuerza motriz:  
Termodinámica química y leyes del equilibrio químico.

Coordenada de reacción





¿Es  
espontánea  
la reacción?

## TERMODINÁMICA QUÍMICA

Ciencia macroscópica que estudia el calor, el trabajo, la energía y los cambios que ellos producen en los sistemas. Estudia de forma macroscópica los fenómenos químicos y físicos. Nos permite comparar la estabilidad relativa de reactivos y productos.

# Termodinámica

**1ra Ley:** Principio de Conservación de la Energía «La energía no se crea ni se destruye, sólo se transforma»

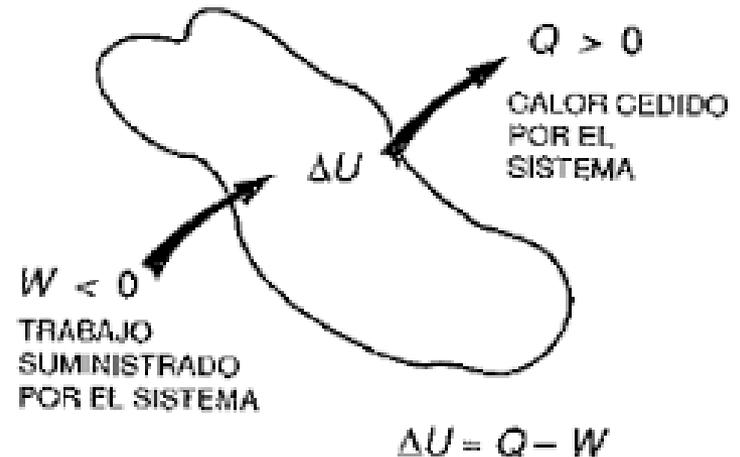
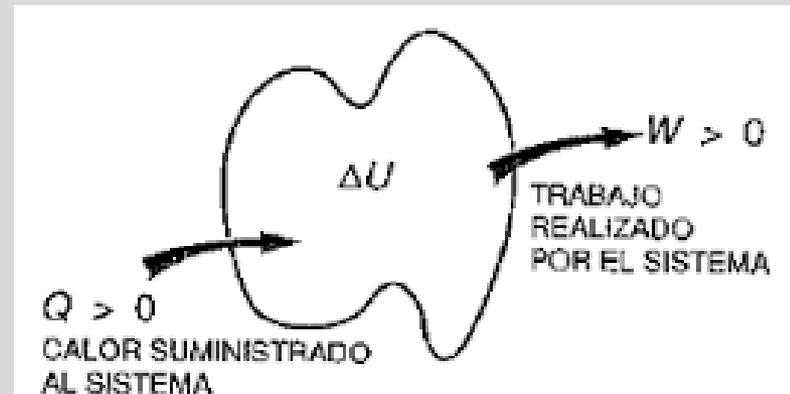
$$\Delta U = q + w$$

$\Delta U$  la variación de energía interna

$q$  es el flujo de calor involucrado

$W$  es el trabajo realizado

$U$  es una función de estado, sólo depende de los estados inicial y final.





# Termodinámica

Para reacciones químicas podemos reescribir la primera ley como:  $\Delta U = \Delta H - P\Delta V$

Donde  $\Delta U$  es la variación de energía interna del sistema

$\Delta H$  es la variación de entalpía, se define como el calor transferido a presión constante (para la mayoría de los cambios que involucran sólidos y líquidos,  $\Delta U \approx \Delta H$ ):

$\Delta H > 0$  reacción endotérmica (absorbe calor al entorno)

$\Delta H < 0$  reacción exotérmica (libera calor al entorno)

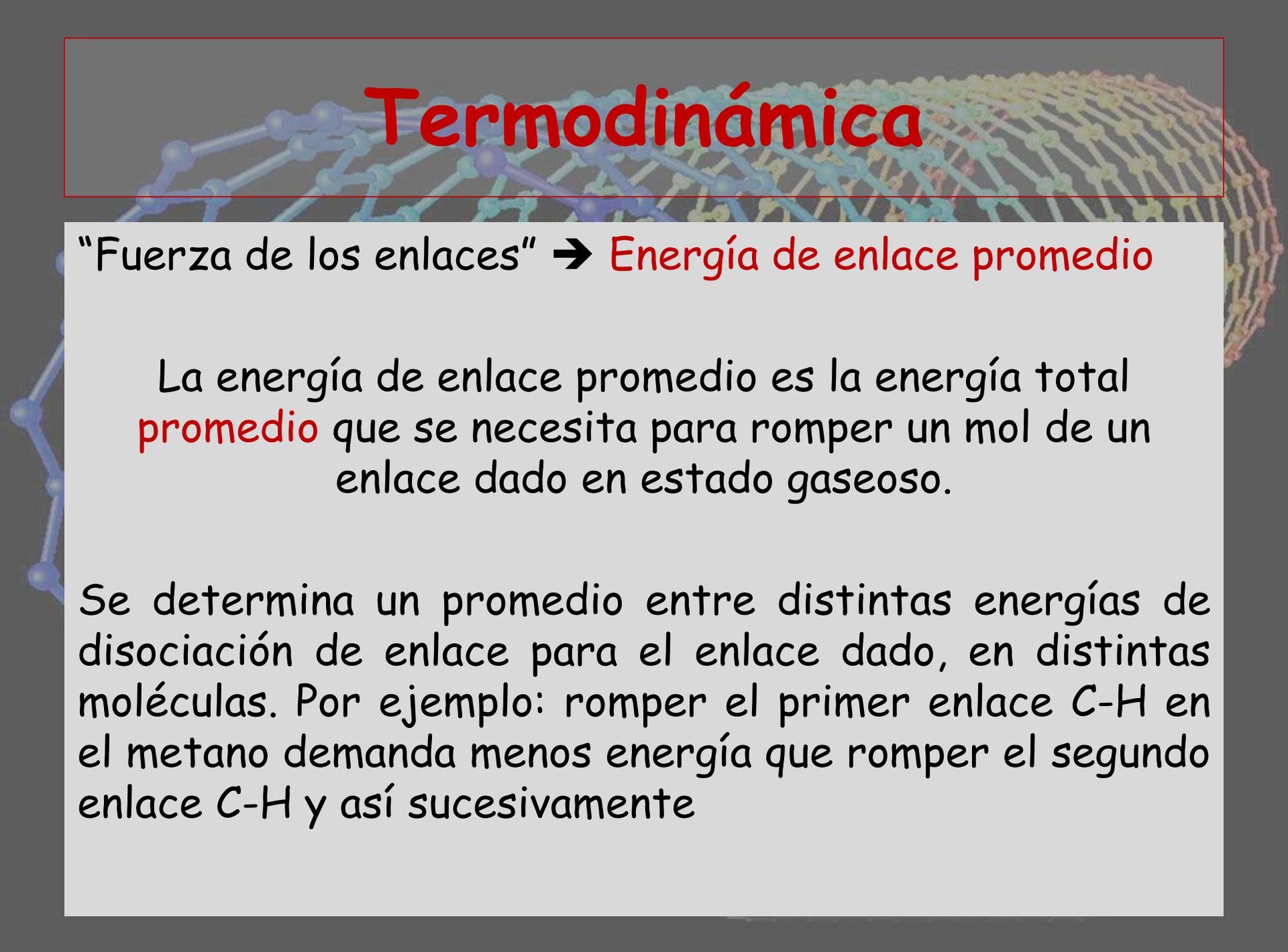
**H es una función de estado, sólo depende de los estados inicial y final.**

# Termodinámica

## ¿Cómo estimar el cambio de entalpía?

- Comparando la fuerza de los enlaces que se deben romper en los reactivos con la energía liberada cuando se forman los enlaces en los productos.
- Si los enlaces formados en los productos son más fuertes que los que deben romperse en reactivos:  
 $H_{\text{productos}} < H_{\text{reactivos}} \rightarrow$  reacción **EXOTÉRMICA**
- Si los enlaces formados en los productos son más débiles que los que deben romperse en reactivos:  
 $H_{\text{productos}} > H_{\text{reactivos}} \rightarrow$  reacción **ENDOTÉRMICA**

# Termodinámica

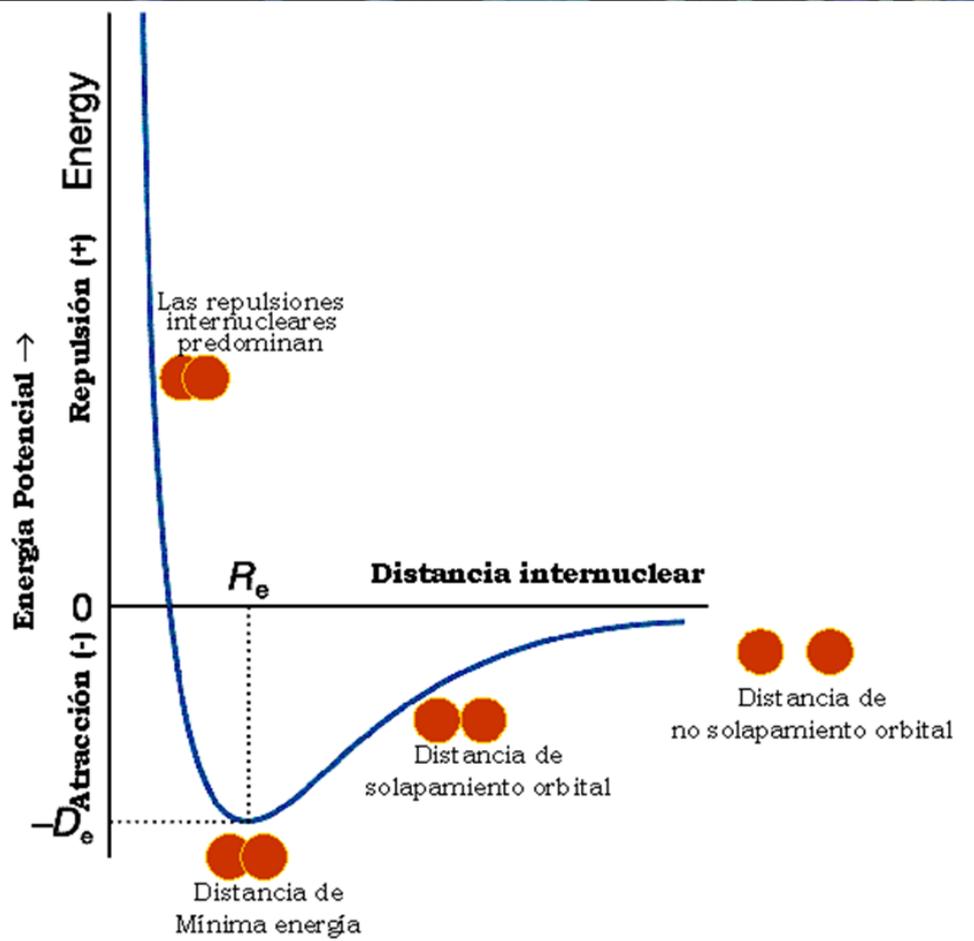


"Fuerza de los enlaces" → Energía de enlace promedio

La energía de enlace promedio es la energía total **promedio** que se necesita para romper un mol de un enlace dado en estado gaseoso.

Se determina un promedio entre distintas energías de disociación de enlace para el enlace dado, en distintas moléculas. Por ejemplo: romper el primer enlace C-H en el metano demanda menos energía que romper el segundo enlace C-H y así sucesivamente

# Termodinámica



Energía de disociación de enlace es la energía necesaria para romper una molécula diatómica.



# Termodinámica

Enlace	Energía de enlace*	Enlace	Energía de enlace*
H - H	436	C - S	255
H - N	393	C = S	477
H - O	460	N - N	393
H - S	368	N = N	418
H - P	326	N ≡ N	941,4
H - F	562,2	N - O	176
H - Cl	430,9	N - P	209
H - Br	366,1	O - O	142
H - I	298,3	O = O	498,8
C - H	414	O - P	502
C - C	347	O = S	469
C = C	619	P - P	197
C ≡ C	812	P = P	490
C - N	276	S - S	268
C = N	615	S = S	351
C ≡ N	891	F - F	150,6
C - O	351	Cl - Cl	243
C = O	724	Br - Br	192,5
C - P	294	I - I	151
C - I	222		

**Tabla:** Energías de enlace promedio a 298 K y 1 Atm. de presión.  
\* en KJ.mol<sup>-1</sup>.

# Termodinámica

**2da Ley:** todos los procesos naturales o espontáneos son de carácter irreversible y ocurren siempre con un aumento de desorden.

$$\Delta S > 0$$

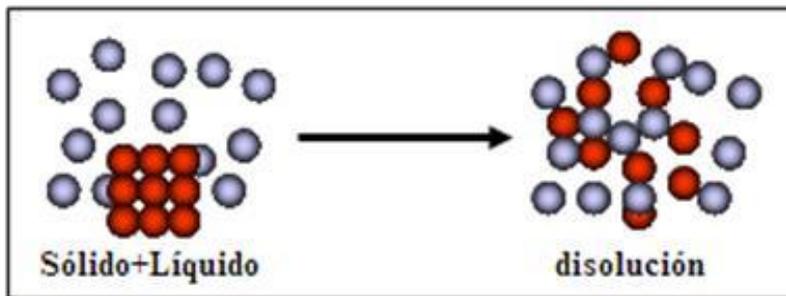
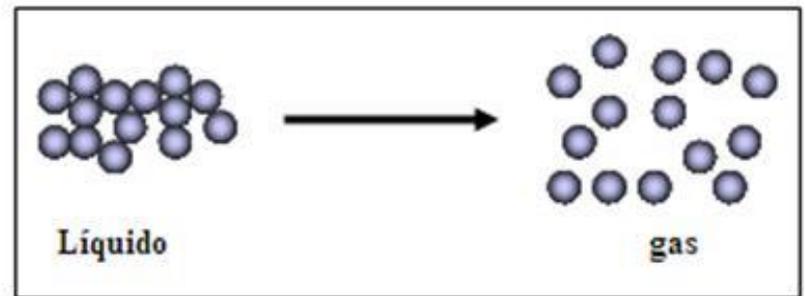
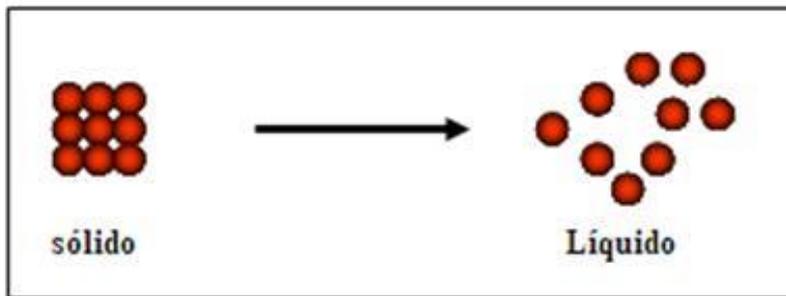
Donde  $\Delta S$  es la entropía, que se define como el grado de desorden. La variación de entropía se relaciona con el flujo de calor y la temperatura.

Para procesos espontáneos  $\Delta S > q/T$

La variación de entropía es la suma de la entropía creada más la variación de entropía debida al flujo de calor.

**S es una función de estado, sólo depende de los estados inicial y final.**

# Termodinámica



Procesos espontáneos

# Termodinámica

Para reacciones químicas  $q \approx \Delta H$  (a presión constante).  
Reescribiendo la 2da ley:

$\Delta S > \Delta H/T$  para procesos espontáneos

$$\Delta H/T - \Delta S < 0$$

$\Delta H - T\Delta S < 0 \quad \rightarrow$  nueva función de estado

$\Delta H - T\Delta S = \Delta G \quad \rightarrow$  **energía libre de Gibbs**

$\Delta G < 0 \rightarrow$  procesos espontáneos

$\Delta G > 0 \rightarrow$  procesos no espontáneos

$\Delta G = 0 \rightarrow$  procesos en equilibrio

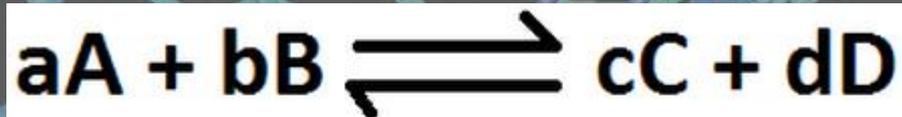
# Termodinámica

ENTALPÍA	ENTROPÍA	ENERGÍA LIBRE Y ESPONTANEIDAD
$\Delta H < 0$ <b>Reacción exotérmica</b>	$\Delta S > 0$ <b>Aumento desorden</b>	$\Delta G < 0$ <b>Siempre espontánea</b>
$\Delta H < 0$ <b>Reacción exotérmica</b>	$\Delta S < 0$ <b>Disminución desorden</b>	Depende Si $ T\Delta S  < \Delta H$ <b>Espontánea</b> Si $ T\Delta S  > \Delta H$ <b>No espontánea</b>
$\Delta H > 0$ <b>Reacción endotérmica</b>	$\Delta S > 0$ <b>Aumento desorden</b>	Depende Si $ T\Delta S  < \Delta H$ <b>No espontánea</b> Si $ T\Delta S  > \Delta H$ <b>Espontánea</b>
$\Delta H > 0$ <b>Reacción endotérmica</b>	$\Delta S < 0$ <b>Disminución desorden</b>	$\Delta G > 0$ <b>Siempre no espontánea</b>

¿Cuál es el rendimiento?

EQUILIBRIO QUÍMICO

Cuando una reacción alcanza un estado de equilibrio, se obtiene una relación definida entre las concentraciones de reactivos y de productos, en el equilibrio y para una temperatura dada que se llama **constante de equilibrio**.

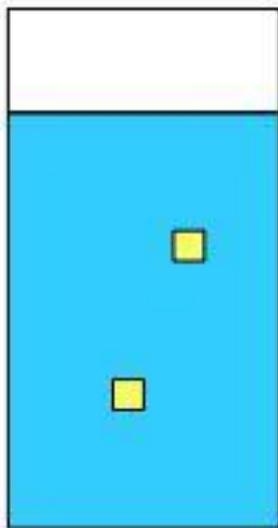


$$K_e = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

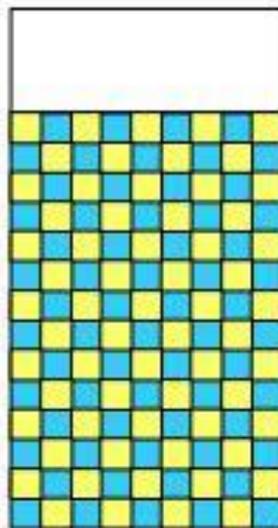
# Equilibrio químico

■ = REACTIVO

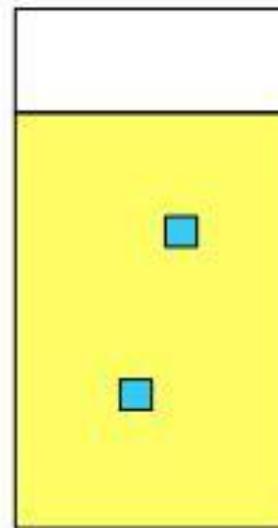
■ = PRODUCTO



$K = 0,01$



$K = 1$

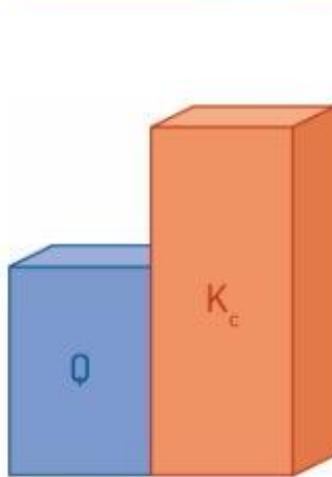


$K = 100$

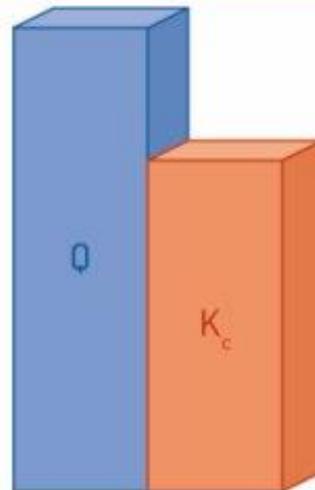
# Equilibrio químico

Si el sistema no ha alcanzado el equilibrio la relación de concentraciones  $Q$  puede ser cualquier valor. La reacción se desplaza para alcanzar el equilibrio (Principio de Le Chatelier)

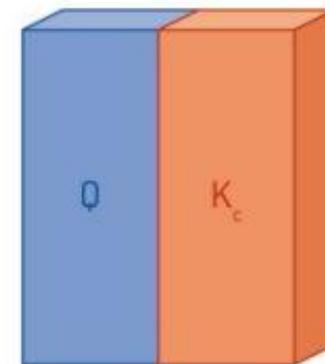
- Si  $Q < K_c \Rightarrow$  La reacción ocurre de izquierda a derecha
- Si  $Q > K_c \Rightarrow$  La reacción ocurre de derecha a izquierda
- Si  $Q = K_c \Rightarrow$  El sistema está en equilibrio



La reacción tiende a formar productos



La reacción tiende a formar reactivos



Reacción en equilibrio

# Termodinámica y Equilibrio químicos



reactivos y productos en un punto de la reacción (no estándar)

reactivos y productos en condiciones estándar

cociente de reacción termodinámico de la mezcla de reacción

$$\Delta G_T$$

$$= \Delta G_T^0 + RT \ln Q$$

cociente de reacción del punto de equilibrio

mezcla de reacción en un punto de equilibrio

$$0 = \Delta G_T^0 + RT \ln Q_{eq}$$

$$\ln Q_{eq} = -\frac{\Delta G_T^0}{RT}$$

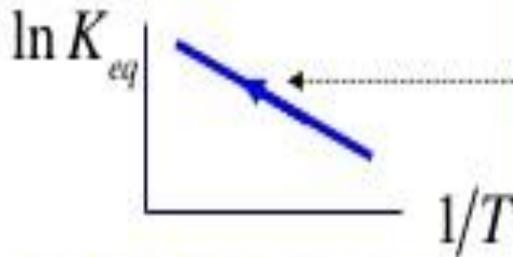
$$Q_{eq} = e^{-\frac{\Delta G_T^0}{RT}} \equiv K_{eq,T}$$

**Constante de equilibrio termodinámica estándar a la temperatura T**  
**[no tiene unidades]**

# Equilibrio químico

## Reacción endotérmica

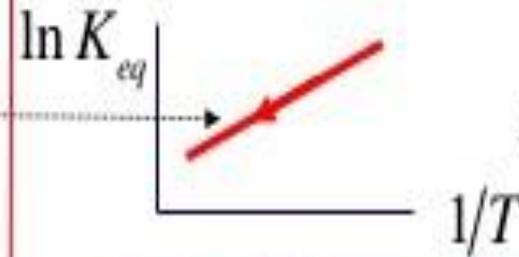
$$\Delta H_{298}^0 > 0$$



La constante de equilibrio  
aumenta al aumentar T

## Reacción exotérmica

$$\Delta H_{298}^0 < 0$$



La constante de equilibrio  
disminuye al aumentar T

Ecuación de van't Hoff

¿Ocurre a  
velocidad  
razonable?



**CINÉTICA  
QUÍMICA**

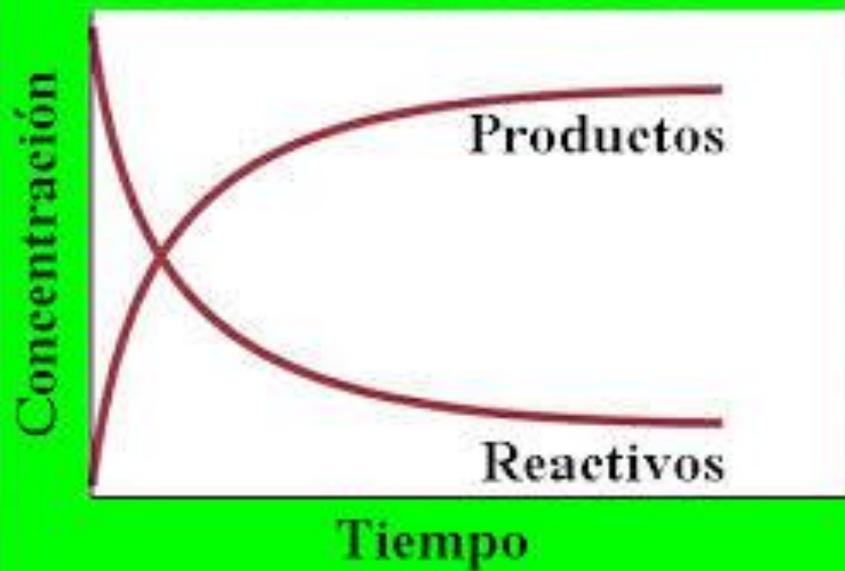
Es la parte de la química que estudia la velocidad de las reacciones químicas y el camino por el cual los reactivos se transforman en productos.

Reactivos → Productos

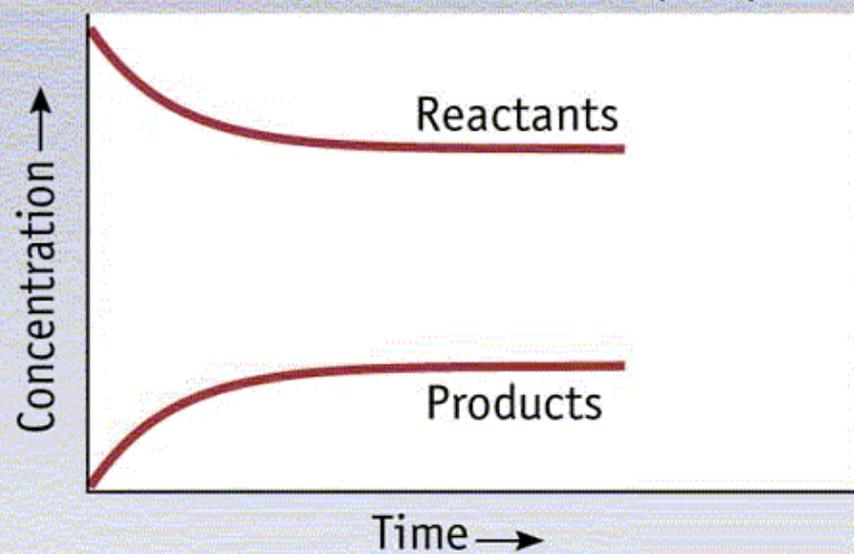
$$\text{Velocidad de reacción} = \frac{\Delta[\text{productos}]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{reactivos}]}{\Delta t}$$

# Cinética química

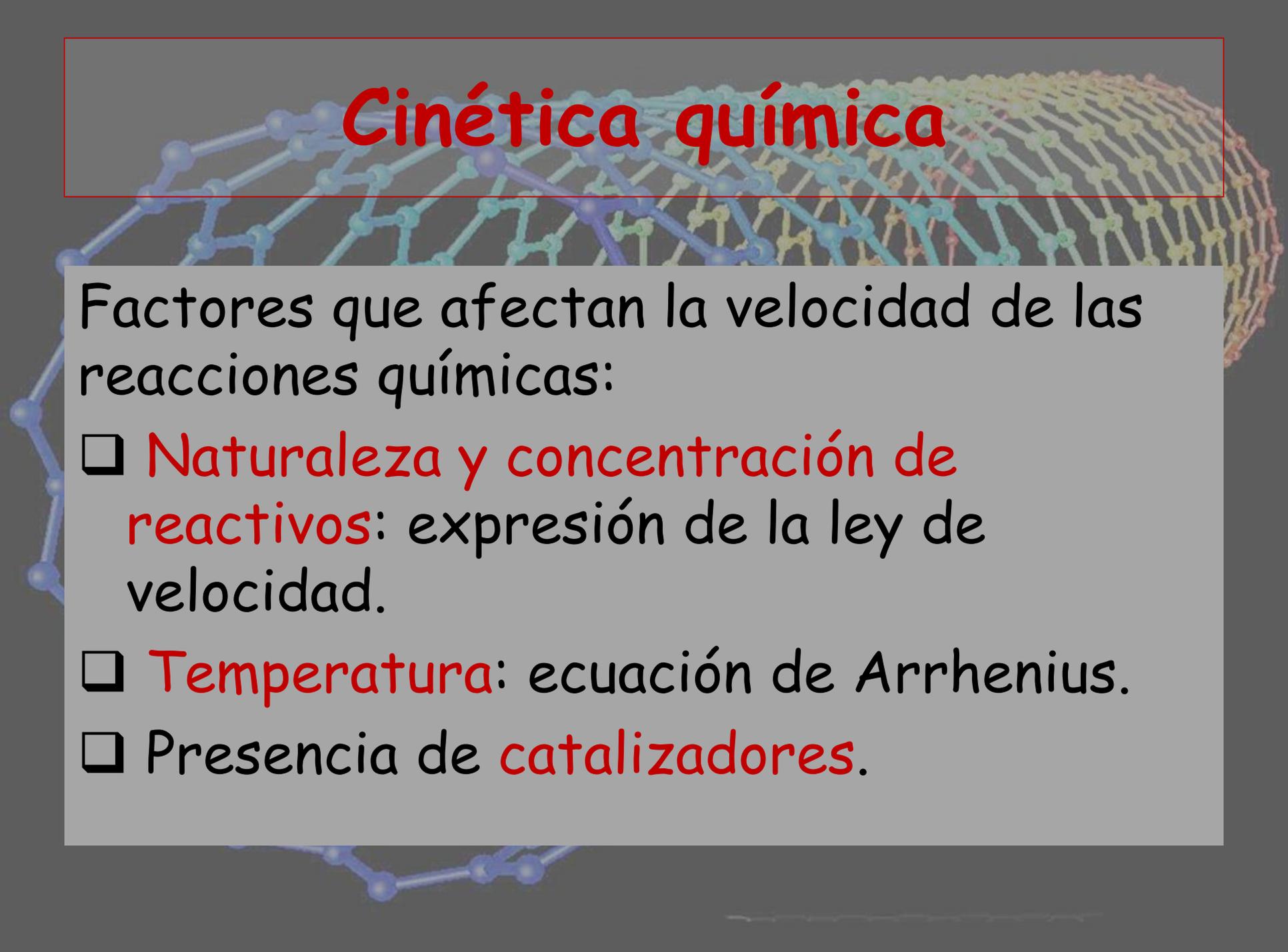
Productos - favorecidos  $K > 1$



Reactant-favored ( $K < 1$ )



# Cinética química

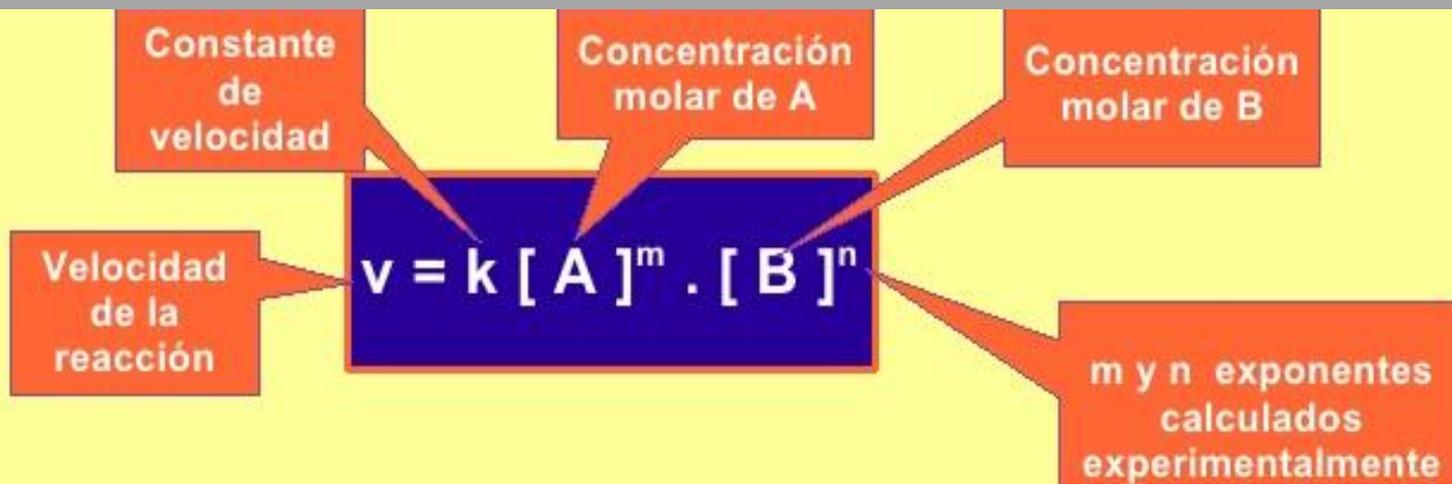


Factores que afectan la velocidad de las reacciones químicas:

- ❑ **Naturaleza y concentración de reactivos:** expresión de la ley de velocidad.
- ❑ **Temperatura:** ecuación de Arrhenius.
- ❑ Presencia de **catalizadores.**

# Cinética química

☐ Ley de velocidad:

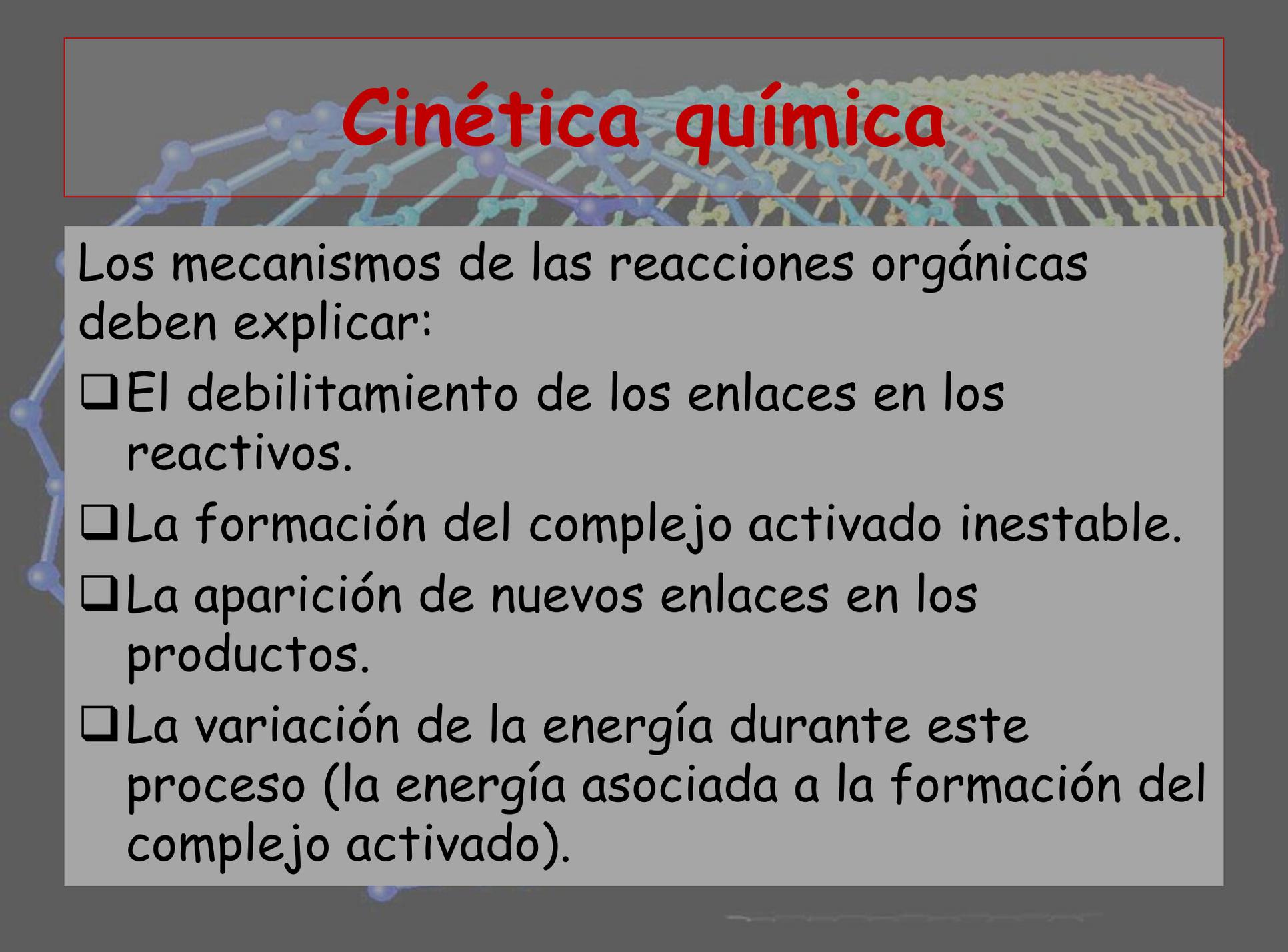


$m + n =$  orden global de reacción

$k =$  constante cinética (velocidad si la concentración de todos los reactivos es 1).

La ley de velocidad es la expresión del mecanismo por el cual ocurre la reacción.

# Cinética química

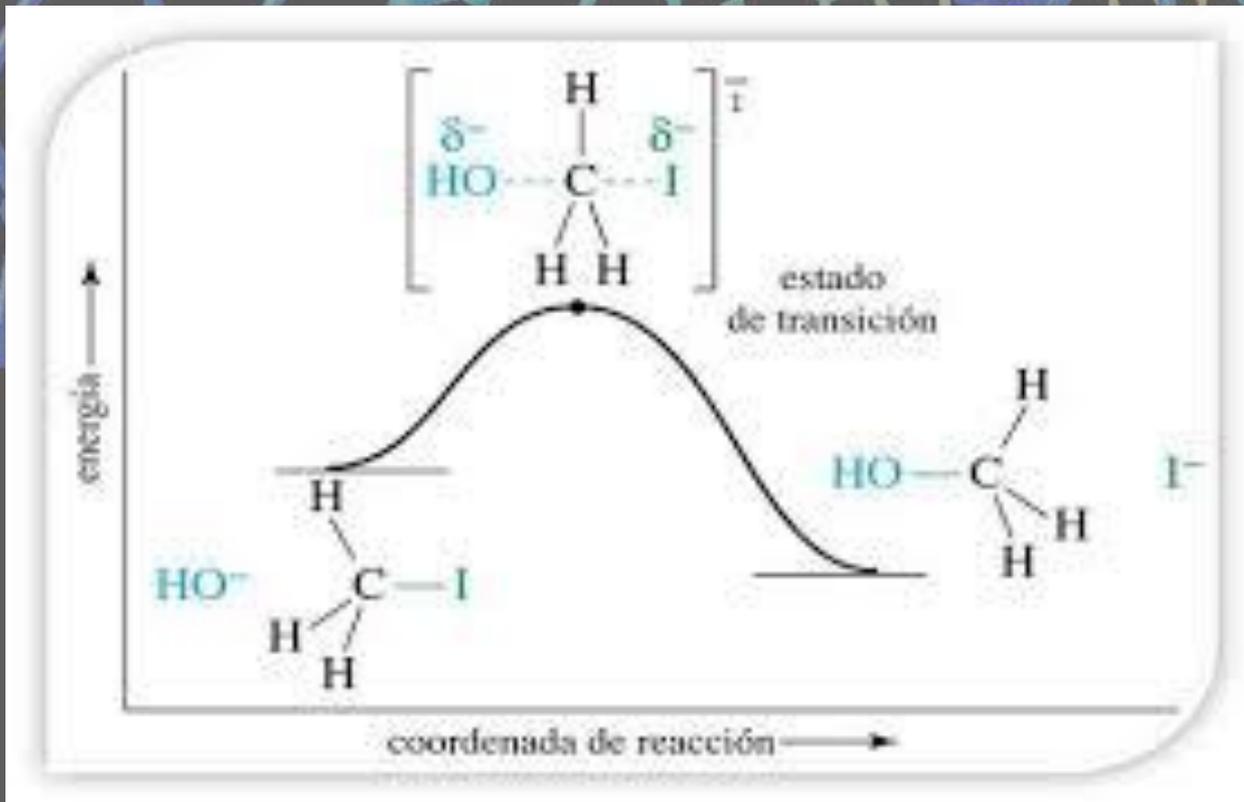


Los mecanismos de las reacciones orgánicas deben explicar:

- El debilitamiento de los enlaces en los reactivos.
- La formación del complejo activado inestable.
- La aparición de nuevos enlaces en los productos.
- La variación de la energía durante este proceso (la energía asociada a la formación del complejo activado).

# Cinética química

Halogenuro de alquilo +  $\text{HO}^- \rightarrow$  Alcohol + Anión halogenuro



Ley de velocidad:  
 $v = [\text{R-X}].[\text{HO}^-]$   
La reacción transcurre en una sola etapa y los dos reactivos están incluidos en la ley cinética, el orden global es 2.

# Cinética química

Halogenuro de alquilo +  $\text{HO}^- \rightarrow$  Alcohol + Anión halogenuro



Ley de velocidad:

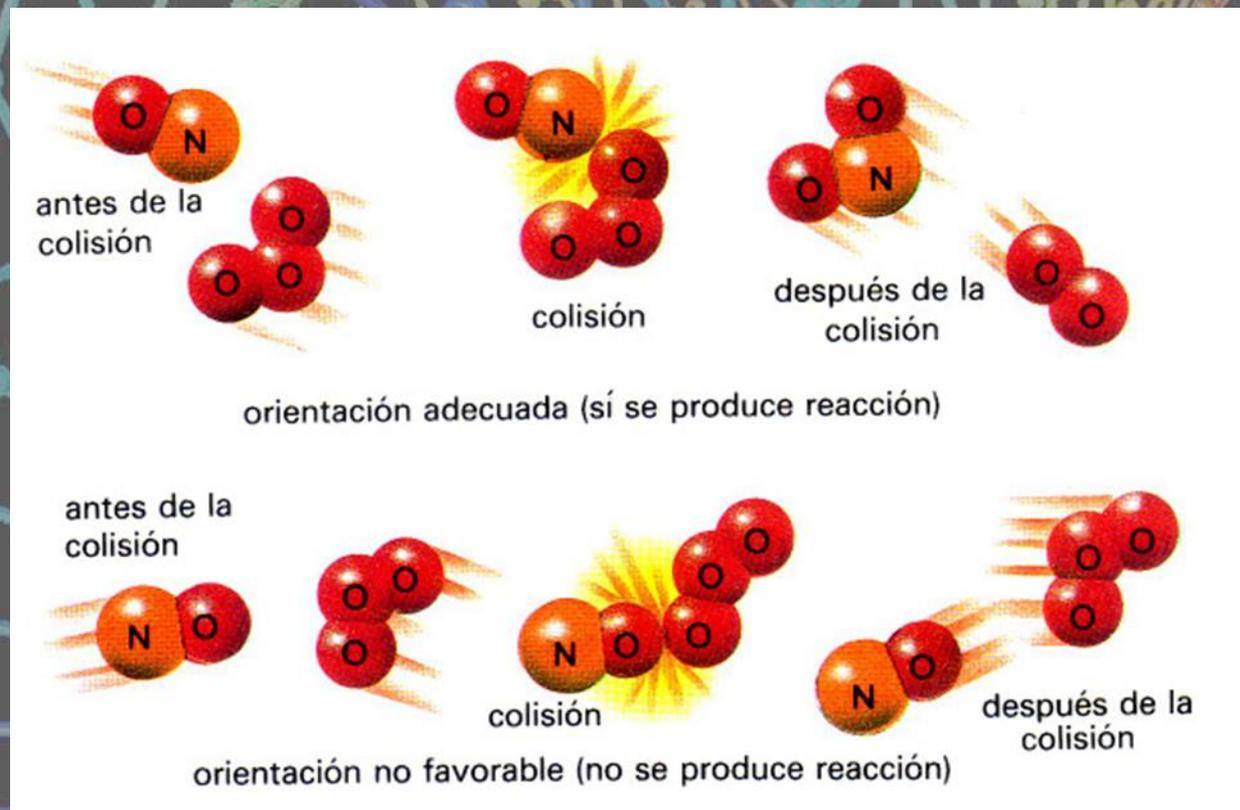
$$v = [\text{R-X}]$$

La reacción transcurre en dos etapas. La etapa lenta es la determinante de la velocidad, por lo tanto un solo reactivo participa de la ley cinética, el orden global es 1.

# Cinética química

## Teoría de las colisiones:

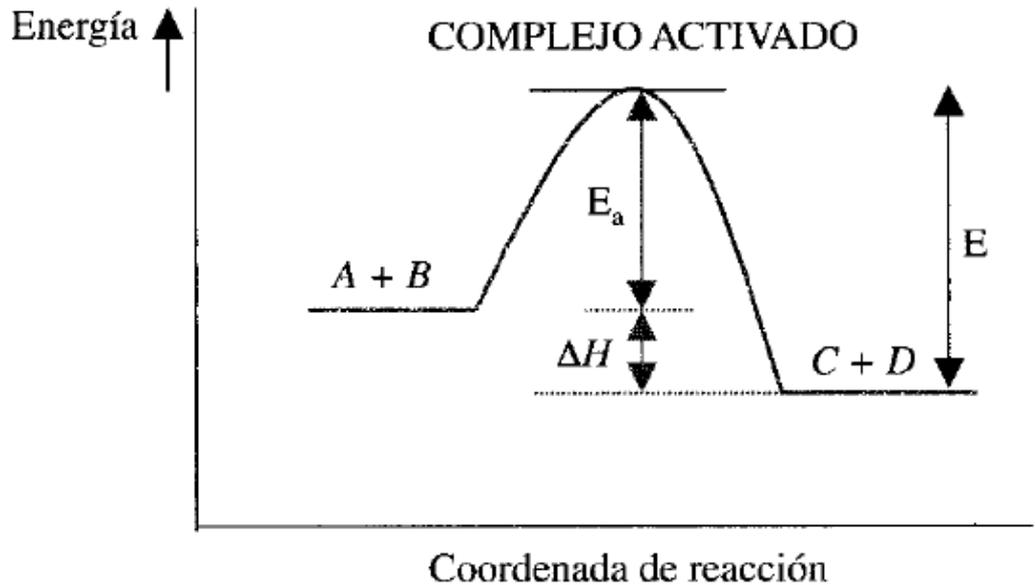
Para poder reaccionar las moléculas de reactivos deben chocar y cuantos más choques se produzcan mayor será la velocidad. De todas las colisiones sólo una fracción es efectiva debido a las moléculas deben chocar con cierta cantidad de energía y cierta orientación.



# Cinética química

## Teoría del estado de transición:

Propone la existencia de un estado llamado complejo activado. La energía necesaria para alcanzar este estado es la Energía de Activación. Para que la reacción ocurra, la energía cinética de las moléculas debe ser igual o mayor a esta energía de activación.



# Cinética química

Efecto de la temperatura: :

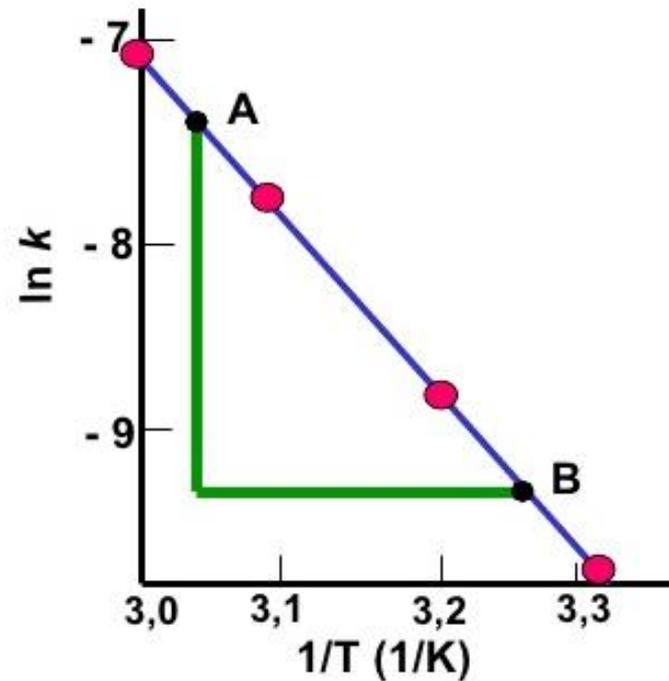
*Ecuación empírica  
de Arrhenius*

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

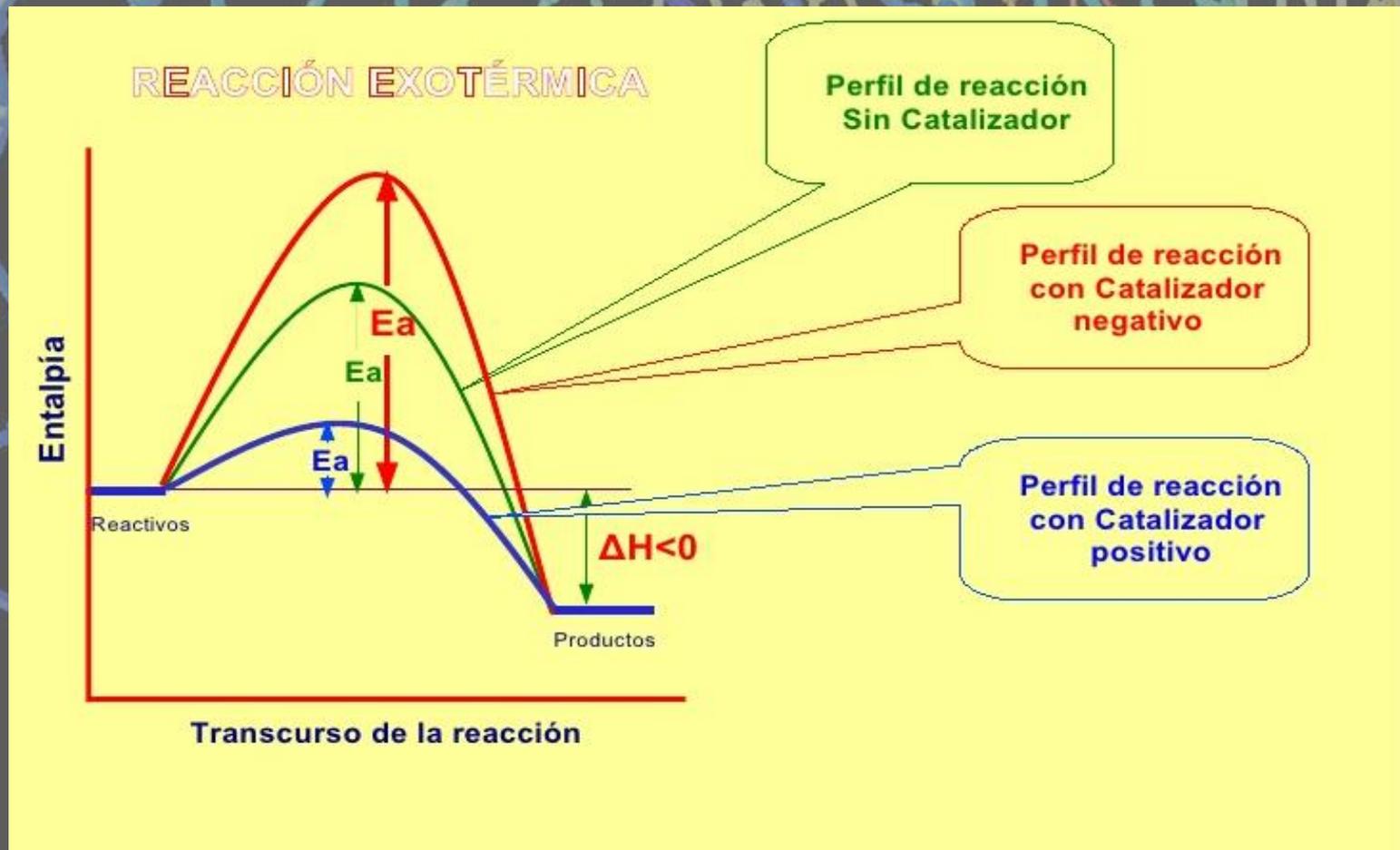
A = factor de frecuencia

$E_a$  = energía de activación



# Cinética química

Presencia de catalizadores:





**Muchas gracias!!**