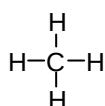


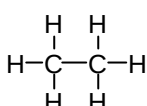
Tema 1. Alcanos. Estructura. Nomenclatura. Reacciones de los alcanos. Halogenación. Estabilidad de los radicales libres y de otros intermedios de reacción (carbocationes y carbaniones). Oxidación de alcanos: combustión. El petróleo como fuente de alcanos. Craqueo.

Alcanos.

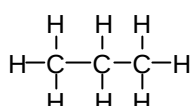
Los alcanos son compuestos con fórmula molecular C_nH_{2n+2} . El hidrocarburo más simple es el metano CH_4 ($n=1$). Los hidrocarburos de cadena lineal se denominan hidrocarburos normales. Los cuatro primeros miembros de la familia de hidrocarburos lineales son los siguientes:



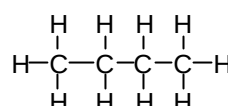
metano



etano

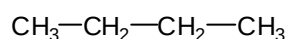


propano

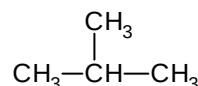


butano

Existe un único hidrocarburo con la fórmula molecular CH_4 , uno sólo con la fórmula molecular C_2H_6 (el etano), uno sólo con la fórmula molecular C_3H_8 (el propano), pero sin embargo existen dos alcanos con la fórmula molecular C_4H_{10} : el butano y el 2-metilpropano:



butano



2-metilpropano

Dos compuestos químicos diferentes con la misma fórmula molecular se denominan **isómeros**. El número de alcanos isoméricos aumenta al aumentar número de átomos de carbono. En la tabla se indican los puntos de fusión y de ebullición, así como el número de isómeros de algunos alcanos de cadena lineal.

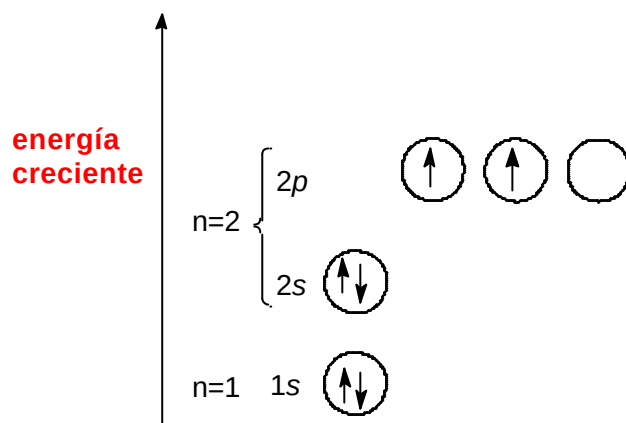
Hidrocarburos normales (cadena lineal)

Nº de carbonos	Fórmula	Nombre	Nº total de isómeros	p.eb. °C	p.f. °C
1	CH_4	metano	1	-162	-183
2	C_2H_6	etano	1	-89	-172
3	C_3H_8	propano	1	-42	-187
4	C_4H_{10}	butano	2	0	-138
5	C_5H_{12}	pentano	3	36	-130
6	C_6H_{14}	hexano	5	69	-95
7	C_7H_{16}	heptano	9	98	-91
8	C_8H_{18}	octano	18	126	-57
9	C_9H_{20}	nonano	35	151	-54
10	$C_{10}H_{22}$	decano	75	174	-30
11	$C_{11}H_{24}$	undecano		196	-26
12	$C_{12}H_{26}$	dodecano		216	-10
20	$C_{20}H_{42}$	eicosano	366319	334	+36
30	$C_{30}H_{62}$	tricontano	4.11×10^9	446	+66

Estructura.

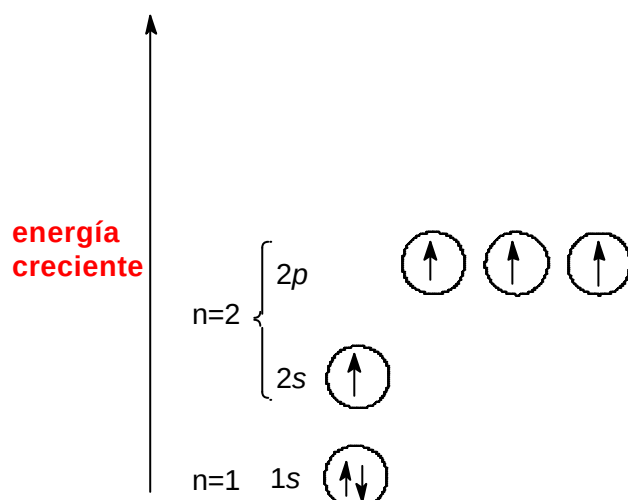
El alcano más simple es el metano CH_4 . Desde el siglo pasado se había demostrado mediante hechos experimentales que la estructura del metano tenía una forma tetraédrica. Sin embargo, la justificación de esta estructura no pudo hallarse hasta el desarrollo de la teoría mecanocuántica entre los años 1920 y 1930.

Un átomo de carbono en su estado fundamental tiene dos electrones desapareados.



estado electrónico fundamental del carbono

Se debería esperar que en lugar de formar CH_4 , el carbono se uniera sólo a dos átomos de hidrógeno y formara CH_2 , dejando vacío un orbital $2p$. El CH_2 es una especie química conocida, llamada **carbeno**, pero es una sustancia muy reactiva y de tiempo de vida media muy corto. Por adición de 96 kcal/mol de energía a un átomo de carbono, uno de los electrones $2s$ puede promocionarse hasta alcanzar el orbital vacío $2p$, dando lugar a la configuración electrónica indicada a continuación:



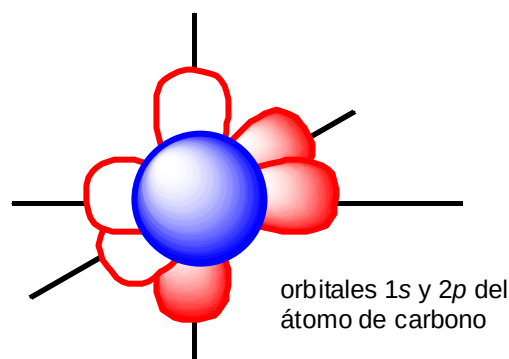
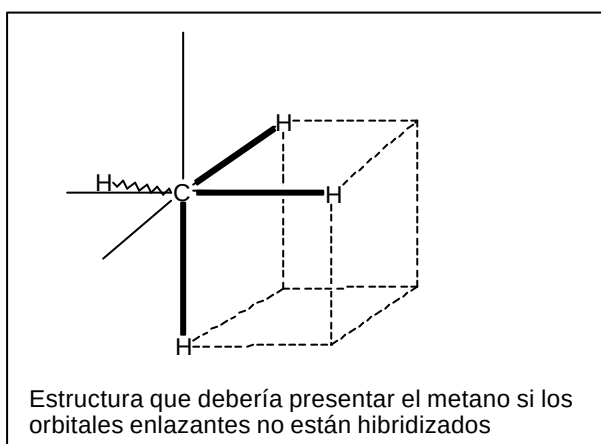
estado electrónico del átomo de carbono excitado

Al promocionar un electrón desde el orbital $2s$ al $2p$ el átomo de carbono tiene

disponibles cuatro electrones para formar cuatro enlaces covalentes y de esta forma puede conseguir la configuración electrónica de gas noble.

La formación de un enlace covalente produce un descenso de energía en el sistema. Por ejemplo, la formación de un enlace C-H produce un descenso de energía de 87 kcal/mol. Por tanto la formación de dos enlaces covalentes más en el átomo de carbono provoca un descenso de 174 kcal/mol de energía que compensa sobradamente los 96 kcal/mol que se requieren para promover al átomo de carbono desde el estado fundamental al estado excitado.

Este razonamiento explica por qué el átomo de carbono tiende a ser tetravalente en lugar de divalente. Sin embargo, no explica la forma tetraédrica de la molécula de metano. Si admitimos que el átomo de carbono en la molécula de metano participa con el orbital $2s$ y los tres orbitales $2p$, hay que concluir que se formarían tres enlaces covalentes por solapamiento $C_{2p}-H_{1s}$, y el cuarto enlace covalente se formaría por solapamiento $C_{2s}-H_{1s}$. Esto significaría que tres de los ángulos H-C-H serían de 90° , y los otros quedarían indeterminados.



El sistema de un orbital $2s$ y tres orbitales $2p$, mutuamente perpendiculares, es una solución satisfactoria aproximada para la ecuación de Schroedinger para la capa $n=2$, pero pueden formularse combinaciones lineales de estos cuatro orbitales que también sean soluciones satisfactorias para la ecuación de Schroedinger. Matemáticamente está permitido combinar los orbitales $2s$ y $2p$ de cualquier modo, con la condición de que en la formación de los cuatro orbitales nuevos se empleen exactamente un orbital s y tres p . Una forma de llevar a cabo tal combinación consiste en formar cuatro orbitales nuevos, cada uno de los cuales tiene $\frac{1}{4}$ de carácter s y $\frac{3}{4}$ de carácter p . Los cuatro orbitales híbridos son entonces equivalentes entre sí y, teniendo en cuenta que contienen triple carácter p que s , se les denomina híbridos sp^3 .

El contorno de densidad electrónica de un orbital sp^3 presenta dos lóbulos, como un orbital p , pero en este caso los lóbulos son bastante desiguales en tamaño.

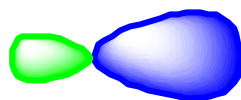
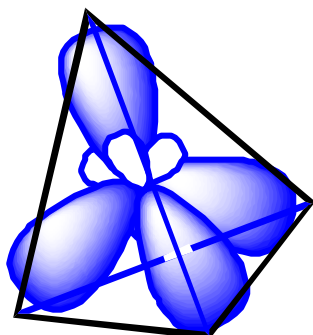


diagrama de contorno de densidad electrónica de un orbital híbrido sp^3

Para formar un enlace fuerte es necesario que los electrones estén situados entre los núcleos de los átomos. Un orbital sp^3 puede situar mucha más densidad electrónica, en una dirección determinada, que la que sitúa un orbital s o un orbital p . Por consiguiente, un enlace covalente que se forme con la participación de un orbital sp^3 del átomo de carbono será más fuerte que un enlace covalente en el que participe un orbital p o un orbital s .

La energía de un enlace covalente que se forma mediante el solapamiento entre el orbital híbrido sp^3 del carbono y el orbital $1s$ del hidrógeno es de 103 kcal/mol, mientras que los enlaces covalentes correspondientes $C_{2p}-H_{1s}$ y $C_{2s}-H_{1s}$ tienen una energía de 60 kcal/mol y 80 kcal/mol.

Los cuatro orbitales híbridos sp^3 del carbono se sitúan en direcciones tales que forman entre ellos ángulos de 109.5° , como si se dirigieran hacia los vértices de un tetraedro regular.

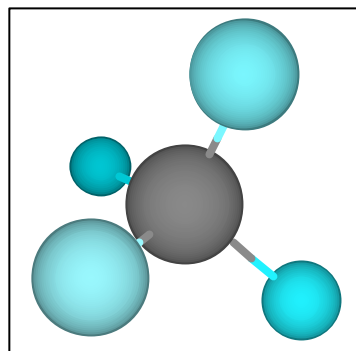
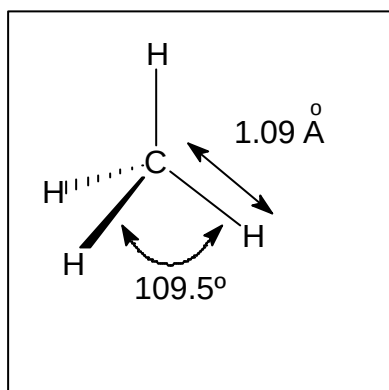


Densidad electrónica alrededor de un átomo de carbono con hibridación sp^3 . La densidad electrónica total es esférica

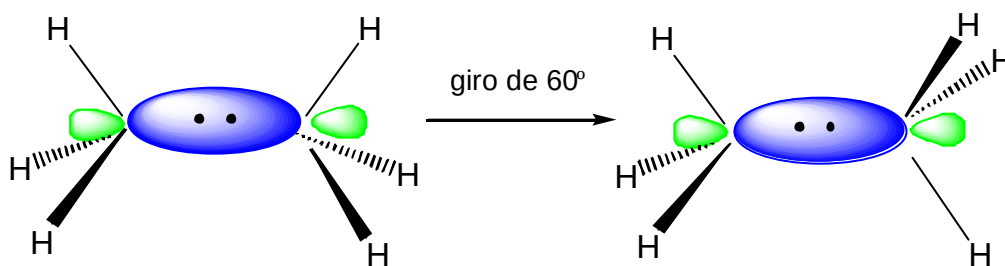
Los orbitales híbridos sp^3 dan la mejor explicación para la formación de enlaces en los hidrocarburos saturados porque el átomo de carbono tiene la misma energía, tanto si está hibridizado como si no lo está, pero la configuración hibridizada puede formar enlaces más fuertes.

La geometría tetraédrica tiene una ventaja adicional puesto que permite que los núcleos de hidrógeno estén lo más alejados posible entre sí para una longitud de enlace C-H. Y puesto que estos núcleos están todos cargados positivamente, cuanto más alejados estén, en igualdad de otras condiciones, menor será la energía del sistema.

La molécula del metano es un tetraedro perfecto con ángulos de enlace de 109.5° . La distancia de enlace C-H es de 1.09 Å. La hibridación sp^3 en el átomo de carbono explica la estructura del metano. Cada enlace C-H se forma por solapamiento de un orbital sp^3 del carbono con un orbital $1s$ del hidrógeno.

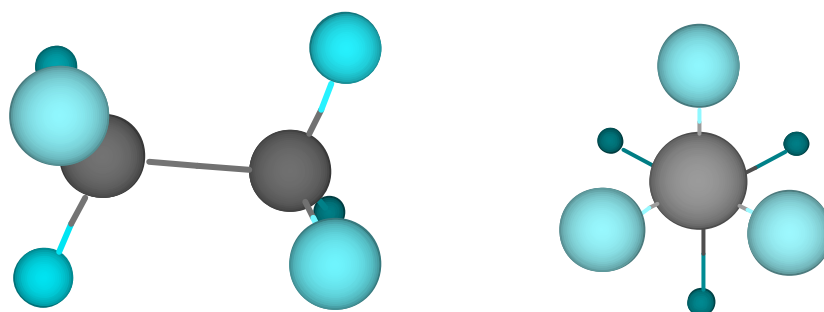


El etano $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ está compuesto por dos grupos metilo. Cada átomo de carbono presenta una hibridación sp^3 y se une a los átomos de hidrógeno mediante un enlace σ formado por solapamiento del orbital $1s$ del hidrógeno con un orbital sp^3 del carbono. Además, existe un enlace σ C-C formado por el solapamiento de un orbital sp^3 de un carbono con el otro orbital sp^3 del otro átomo de carbono. Los dos grupos metilo no están fijos en una posición determinada, sino que pueden girar con relativa libertad alrededor del enlace sigma que mantiene unidos a los dos átomos de carbono. El enlace σ mantiene el solapamiento lineal cuando giran los átomos de carbono.



conformación eclipsada del etano

conformación alternada del etano



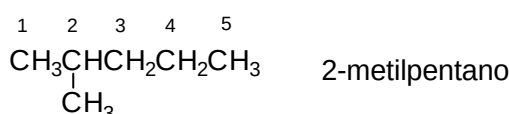
conformaciones alternadas del etano

Nomenclatura de los alcanos.

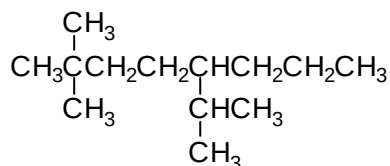
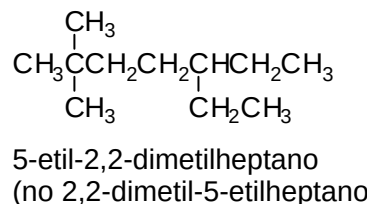
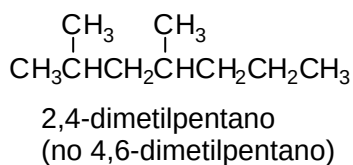
Si todos los hidrocarburos saturados fueran alcanos normales (lineales) se podrían nombrar fácilmente por cualquier método que reflejara el número de carbonos de cada uno de ellos. Sin embargo, los alcanos con más de tres átomos de carbono pueden existir como isómeros estructurales. El criterio básico para nombrar una estructura es elegir el nombre fundamental. Para la nomenclatura de los alcanos ramificados hay que seguir las siguientes reglas:

1. Identificar la cadena principal (cadena más larga). A ella le corresponderá el nombre del hidrocarburo principal. El nombre se forma a partir de una raíz de origen griego que indica el número de átomos de carbono de la cadena. Por ejemplo, una secuencia de cinco átomos se nombra utilizando el prefijo *pent-*, mientras que una de diez átomos se nombra mediante el prefijo *dec-*. Para completar el nombre fundamental de un alcano se añade a la raíz la terminación *-ano*.

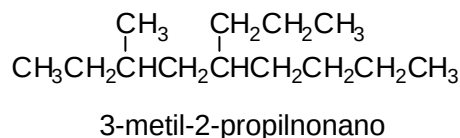
2. Numerar los átomos de la cadena principal de tal modo que los localizadores de las cadenas laterales tengan los números más bajos posibles. El compuesto será un alquilalcano. Para nombrar a las cadenas laterales se cambia la terminación *-ano*, que le correspondería al hidrocarburo, por la terminación *-ilo*. Por ejemplo, un grupo CH_3 - unido a la cadena principal se le denomina *metilo*, un grupo CH_3CH_2 - se denomina *etilo* y así sucesivamente. A continuación se indica la numeración de la cadena principal y la nomenclatura de un hidrocarburo ramificado.



3. Si hay dos o mas clases distintas de grupos alquilo sus nombres se sitúan, generalmente, por orden alfabético sin tener en cuenta los prefijos separados por un guión (*ter-*, *sec-*) o los indicadores del número de grupos (*di-*, *tri-*, *tetra-*), que no se alfabetizan. Los prefijos *iso* y *neo* (que no se separan con guión) se alfabetizan. Por ejemplo:



5-isopropil-2,2-dimetiloctano
(no 2,2-dimetil-5-isopiloctano)



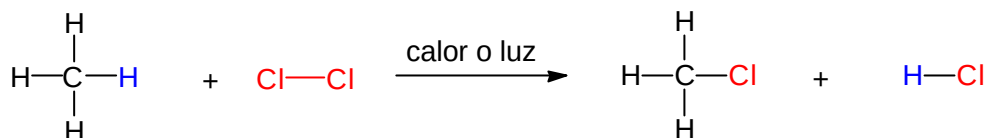
En la siguiente tabla se dan los nombres no sistemáticos de algunos sustituyentes alquilo:

Grupos alquilo corrientes (R-) y fragmentos relacionados		
<i>Grupo</i>	<i>Nombre</i>	<i>Abreviación</i>
CH_3-	Metilo	Me
CH_3-CH_2-	Etilo	Et
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	<i>n</i> -propilo	<i>n</i> -Pr
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Isopropilo	<i>i</i> -Pr
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	<i>n</i> -butilo	<i>n</i> -Bu
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Isobutilo	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	sec-butilo	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>t</i> -butilo (o <i>ter</i> -butilo)	<i>t</i> -Bu
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	<i>n</i> -pentilo (o <i>n</i> -amilo)	<i>n</i> -Am
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	isopentilo (isoamilo)	<i>i</i> -Am
$-\text{CH}_2-$	Metileno	
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	Metino	

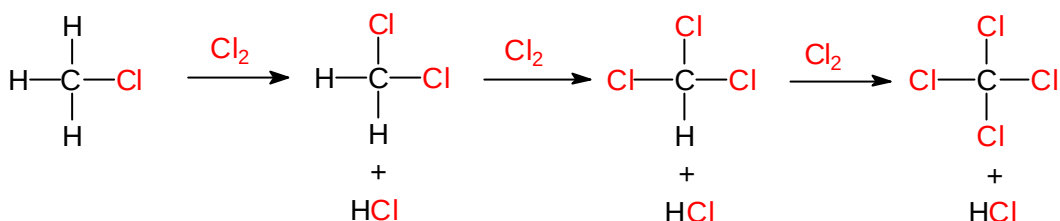
Con frecuencia se emplea el símbolo R- para representar cualquier grupo alquilo (radical), de forma que R-H simboliza cualquier alcano

Reacciones de los alcanos: halogenación.

La reacción del metano con el cloro produce una mezcla de productos clorados cuya composición depende de la cantidad de cloro agregado y de las condiciones de la reacción. La reacción de monocloración del metano es la siguiente:



La reacción puede continuar generando el producto diclorado, el triclorado e incluso el producto tetraclorado:



Para poder entender la naturaleza de las reacciones orgánicas hay que comprender tres aspectos de la reacción: el **mecanismo**, la **termodinámica** y la **cinética**.

- a) El **mecanismo** es la descripción completa del proceso de formación y ruptura de enlaces que ocurren en la reacción. El mecanismo de la reacción permite explicar la transformación de los reactivos en los productos.
- b) La **termodinámica** es el estudio de los cambios de energía que acompañan a la reacción. La termodinámica permite comparar la estabilidad de los reactivos y los productos y por tanto saber qué compuestos estarán favorecidos en el equilibrio.
- c) La **cinética** es el estudio de la velocidad de la reacción.

Para poder llevar a cabo la cloración del metano se necesita calor o luz. Cuando se irradia la mezcla de metano o cloro con luz de color azul el cloro gas absorbe energía activando al cloro e iniciando la reacción. Para explicar estos hechos se ha propuesto un mecanismo de reacción en cadena. Este mecanismo consta de 3 etapas.

1º **Etapas de iniciación**: en esta etapa se generan especies radicalarias a partir de moléculas neutras.

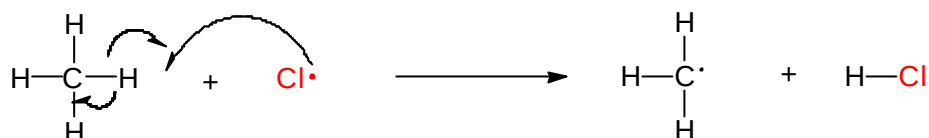
2º. **Etapas de propagación**: Puede constar de varios pasos caracterizados

Estructura de Lewis de algunos radicales

$\cdot\ddot{\text{Cl}}\cdot$	$\cdot\ddot{\text{Br}}\cdot$	$\text{H}\cdot\ddot{\text{O}}\cdot$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ \vdots & \vdots \\ \text{H} = \text{C} & \cdot \text{C} \cdot \\ \vdots & \vdots \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$
Cl·	Br·	HO·	CH ₃ ·	CH ₃ CH ₂ ·
átomo de cloro	átomo de bromo	radical hidroxilo	radical metilo	radical etilo

2. Etapa de propagación.

Cuando el radical cloro colisiona con una molécula de metano provoca la homólisis de un enlace C-H generando HCl y el radical metilo:



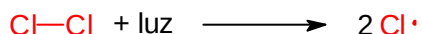
En un segundo paso el radical metilo interacciona con el cloro molecular formando un radical cloro y el clorometano:



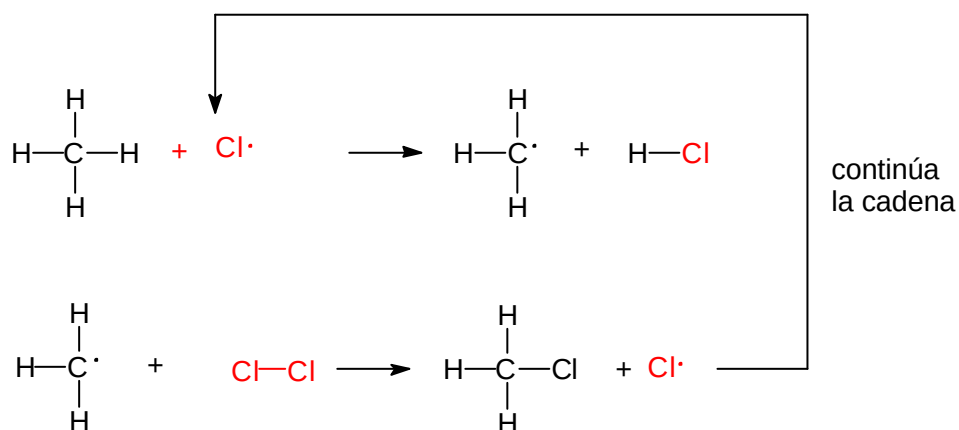
Además de formar el clorometano el segundo paso de propagación produce el radical cloro, que puede reaccionar con otra molécula de metano para dar el HCl y el radical metilo, que vuelve a reaccionar con Cl_2 para dar CH_3Cl y el radical cloro. La reacción se produce en cadena hasta que se consumen los reactivos o alguna reacción consume los radicales intermedios.

El mecanismo de la reacción se resume del siguiente modo:

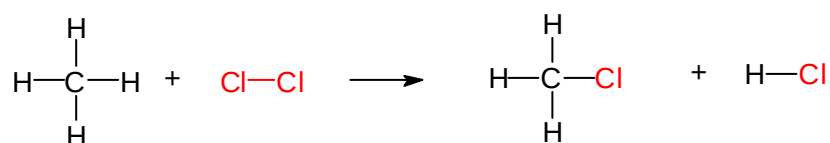
Iniciación



Propagación

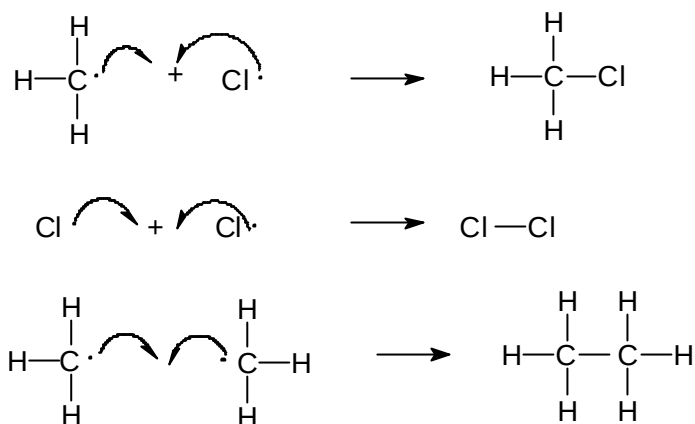


La reacción total es la suma de los pasos de propagación.



3. Etapa de terminación.

En las reacciones de terminación se destruyen los radicales. A continuación se presentan algunas de las posibles reacciones de terminación en la cloración del metano.



¿Por qué las reacciones de terminación, en las que se destruyen los radicales, no superan a las reacciones de propagación? En realidad esto ocurre al inicio del mecanismo radicalario. Cuando se inicia la reacción en cadena la concentración de radicales es muy baja y es más probable la colisión entre radicales y moléculas del reactivo que la colisión entre radicales.

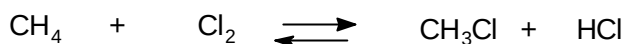
Los pasos de terminación son importantes al final de la reacción cuando quedan pocas moléculas de reactivos. En este punto del proceso es más probable la colisión entre radicales que entre radicales y moléculas de reactivo.

Termodinámica del proceso.

La termodinámica estudia los cambios de energía que acompañan a las reacciones químicas. Estos cambios de energía son muy útiles para describir las propiedades de los sistemas en equilibrio.

Constante de equilibrio y energía libre

La concentración de reactivos y productos en el equilibrio está gobernada por la **constante de equilibrio** de la reacción.



$$K_{eq} = \frac{[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{HCl}]}{[\text{CH}_4][\text{Cl}_2]} = 1.1 \times 10^{19}$$

La constante de equilibrio para la cloración del metano es enorme ($K_{eq}=1.1 \times 10^{19}$). La cantidad de reactivos en el equilibrio es cercana a cero. Cuando esto ocurre se dice que la reacción procede hasta su terminación. Por tanto, el valor de K_{eq} es una medida de la tendencia de la reacción a progresar hasta su terminación.

Del valor de la K_{eq} se puede calcular el cambio de **energía libre** del sistema que acompaña a la reacción. La energía libre se representa por G y el cambio (Δ) en energía libre asociado a la reacción se representa mediante ΔG y mide la diferencia de energía entre los productos y los reactivos.

$$\Delta G = (\text{energía libre de los productos}) - (\text{energía libre de los reactivos})$$

El cambio de energía libre de Gibbs (ΔG°) es el que se emplea con mayor frecuencia cuando se estudia la termodinámica de las reacciones químicas. El símbolo $^\circ$ se asigna a una reacción en la que los reactivos y los productos están en sus estados estándar: 25°C y 1 atm de presión.

La ecuación que relaciona ΔG y K_{eq} es:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

Siendo $R = 1.99 \times 10^{-3}$ kcal/kelvin-mol

T = temperatura absoluta en kelvins

El valor de RT a 25°C es 0.593 kcal/mol

La fórmula muestra que una reacción se favorece (K_{eq} grande) si tiene un valor negativo de ΔG° : se libera energía.

Una reacción con un valor positivo de ΔG° es una reacción desfavorable: se debe agregar energía.

Se considera que una reacción ha transcurrido casi por completo (>99.9%) si ΔG° es de mas de -3 kcal/mol.

Entalpía y entropía. El cambio de energía libre es función del cambio de entalpía, del cambio de entropía y de la temperatura del proceso según la ecuación:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

El **cambio de entalpía** (ΔH°) es el calor de reacción, es decir el calor desprendido o consumido en el curso de una reacción. El cambio de entalpía es una medida de la fuerza de los enlaces en los productos y los reactivos. Las reacciones tienden a favorecer los productos con menor entalpía, que es lo mismo que decir los productos con los enlaces más fuertes.

Si se rompen los enlaces más débiles y se forman enlaces más fuertes se desprende calor y la reacción se dice que es **exotérmica** (valor negativo de ΔH°). En una reacción exotérmica el término de la entalpía contribuye a un valor negativo favorable de ΔG° .

Si se rompen enlaces fuertes y se forman enlaces más débiles, entonces se consume energía en la reacción y ésta es **endotérmica** (valor positivo de ΔH°). En una reacción endotérmica el término de la entalpía contribuye a un valor positivo desfavorable de ΔG° .

Para la cloración del metano, el valor ΔH° es de aproximadamente -25 kcal/mol. Esta reacción es altamente exotérmica y la disminución de la entalpía constituye la fuerza impulsora del proceso.

La **entropía** se describe como la libertad de movimiento del sistema. Un valor positivo del cambio de la entropía indica que los productos tienen más libertad de movimiento que los reactivos: aumenta el desorden del sistema.

En muchos casos el cambio de entalpía (ΔH°) es mucho mayor que el de entropía ($T\Delta S^\circ$) y el término de entalpía es el que predomina en la reacción. Por tanto, un valor desfavorable de ΔS° no indica necesariamente que la reacción tiene un valor desfavorable de ΔG° . La formación de enlaces fuertes, por lo general, es la fuerza impulsora de la reacción.

En la cloración del metano, el valor de ΔS° es de +2.9 ue (unidades de entropía o cal/kelvin-mol).

$$- T\Delta S^\circ = -(298 \text{ K}) (2.9 \text{ cal/K-mol}) = - 860 \text{ cal/mol} = -0.86 \text{ kcal/mol}$$

El valor de ΔG° es:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -25 \text{ kcal/mol} - 0.86 \text{ kcal/mol} = -25.86 \text{ kcal/mol (aprox. -26 kcal/mol)}$$

El cambio de entalpía es el factor que impulsa la cloración del metano. Este es el caso de la mayor parte de las reacciones orgánicas en las que con frecuencia el término de entropía es pequeño en relación con el término de entalpía.

Para medir el valor de ΔH° se lleva a cabo la reacción en un calorímetro. En la cloración del metano, por cada mol consumido de metano se generan 25 kcal puesto que la reacción es exotérmica.

En muchos casos se puede predecir si una reacción determinada será endotérmica o exotérmica, sin medir el calor de la reacción, sumando y restando las energías implicadas en la ruptura y formación de los enlaces. Para poder llevar a cabo este cálculo se necesitan conocer las energías de los enlaces afectados.

La **energía de disociación de enlace** es la cantidad de energía necesaria para romper homolíticamente éste. La **ruptura homolítica** forma radicales.

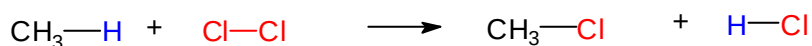
Por el contrario, cuando se rompe un enlace y uno de los fragmentos retiene ambos electrones se dice que se ha producido una **ruptura heterolítica**. La ruptura heterolítica forma iones.

Cuando se forman enlaces se desprende energía, sin embargo el proceso de ruptura de enlaces consume energía. Por tanto, las energías de disociación de enlace siempre son positivas (endotérmicas).

Las energías de disociación de los enlaces implicados en la cloración del metano son:

Cl-Cl	+ 58 kcal/mol
CH ₃ -H	+ 104 kcal/mol
Cl-H	+ 103 kcal/mol
CH ₃ -Cl	+ 84 kcal/mol

La reacción de cloración del metano es:



La reacción implica la ruptura de un enlace CH₃-H y uno Cl-Cl y la formación de un enlace CH₃-Cl y uno H-Cl.

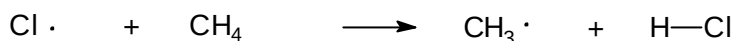
Enlaces rotos ΔH° (por mol)		Enlaces formados ΔH° (por mol)	
Cl-Cl	+ 58 kcal	H-Cl	-103 kcal
CH ₃ -H	+ 104 kcal	CH ₃ -Cl	-84 kcal
total =	+162 kcal	total =	-187 kcal

$$\Delta H^\circ = + 162 \text{ kcal/mol} + (-187) \text{ kcal/mol} = - 25 \text{ kcal/mol}$$

Las energías de disociación de enlaces también permiten calcular el calor de

reacción de cada paso de propagación:

1^{er} paso de propagación

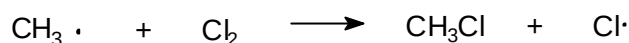


Ruptura de un enlace $\text{CH}_3\text{-H}$ +104 kcal/mol

Formación del enlace H-Cl -103 kcal/mol

Total de la etapa + 1 kcal/mol

2^o paso de propagación



Ruptura de un enlace Cl-Cl +58 kcal/mol

Formación de un enlace $\text{CH}_3\text{-Cl}$ -84 kcal/mol

Total de la etapa -26 kcal/mol

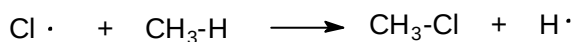
Total de la reacción = + 1kcal/mol + (-26 kcal/mol) = - 25 kcal /mol

Los dos valores de ΔH° para los dos pasos de propagación dan como resultado el cambio total de entalpía de la reacción.

Mecanismo alternativo.

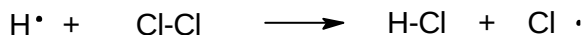
Para la cloración del metano se podría plantear un mecanismo alternativo que implicase los dos pasos de propagación que se indican a continuación:

1^{er} paso



$$\Delta H^\circ = (+104 \text{ kcal/mol}) + (- 84 \text{ kcal/mol}) = + 20 \text{ kcal/mol}$$

2^o paso



$$\Delta H^\circ = (+58 \text{ kcal/mol}) + (- 103 \text{ kcal/mol}) = -45 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Total} = +20 \text{ kcal/mol} + (- 45 \text{ kcal/mol}) = -25 \text{ kcal/mol}$$

Este mecanismo alternativo parece posible pero el 1^{er} paso de propagación es endotérmico en 20 kcal/mol, mientras que en el primer mecanismo que se ha planteado el 1^{er} paso de propagación es endotérmico en 1 kcal/mol. Por tanto, cuando un átomo de cloro reaccione con una molécula de metano no dará cloruro de metilo y un átomo de hidrógeno ($\Delta H^\circ = + 20 \text{ kcal/mol}$) sino que dará HCl y un radical metilo ($\Delta H^\circ = + 1 \text{ kcal/mol}$).

Cinética y ecuación de velocidad.

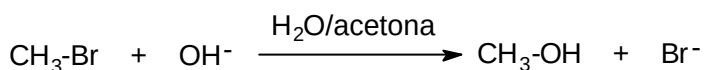
La cinética es el estudio de la velocidad de la reacción. El hecho de que una reacción sea termodinámicamente favorable no significa necesariamente que vaya a tener lugar. Por ejemplo, el metano y el cloro no reaccionan si la mezcla se mantiene fría y en la oscuridad.

La velocidad de una reacción se puede determinar midiendo el aumento en las concentraciones de los productos o la disminución de las concentraciones de los reactivos a través del tiempo.

La velocidad de una reacción depende de la concentración de los reactivos. Si la concentración es alta las colisiones entre los reactivos son mayores, los reactivos chocan entre sí con más frecuencia y la probabilidad de que ocurra la reacción es mayor.

La ecuación de velocidad (**ley de velocidad**) es la relación entre las concentraciones de los reactivos y la velocidad de reacción observada. Cada reacción tiene su propia ecuación de velocidad que hay que *determinar experimentalmente*.

Por ejemplo para la reacción:



se ha determinado experimentalmente que la velocidad de la reacción es proporcional tanto a la $[\text{CH}_3\text{Br}]$ como a $[\text{OH}^-]$ y la ecuación de velocidad es:

$$\text{velocidad} = k [\text{CH}_3\text{Br}] [\text{OH}^-]$$

Esta ecuación es de *primer orden* con respecto a cada uno de los reactivos porque es proporcional a la primera potencia de sus concentraciones y de *segundo orden general* porque la suma de las dos potencias de las concentraciones es dos.

Lo más importante es que la ecuación de velocidad se debe determinar experimentalmente y no se puede predecir de la estequiometría de la reacción.

La constante de velocidad k es una característica de cada reacción en particular y su valor depende de las condiciones de reacción, especialmente de la temperatura. Esta dependencia se expresa mediante la ecuación de Arrhenius:

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

A = constante

E_a = energía de activación

R = constante de los gases (1.99×10^{-3} kcal/kelvin-mol)

T = temperatura absoluta

La **energía de activación**, E_a , es la energía cinética mínima que deben poseer las moléculas para vencer las repulsiones entre sus nubes electrónicas cuando chocan. El término exponencial $e^{-E_a/RT}$ corresponde a la fracción de colisiones en la que las partículas tienen la energía mínima E_a para reaccionar. El factor preexponencial A tiene en cuenta la frecuencia de las colisiones y la fracción de ellas donde se presenta la orientación correcta para que tenga lugar la reacción.

La constante de velocidad aumenta cuando se eleva la temperatura. Si se aumenta la temperatura la reacción procede más rápidamente. El problema con el aumento de la temperatura es que todas las reacciones se aceleran, incluyendo las reacciones secundarias indeseables. Por tanto, hay que llevar a cabo las reacciones químicas a una temperatura que permita que la reacción deseada proceda a una velocidad razonable, sin que se provoque un aumento de la velocidad de las reacciones secundarias indeseables.

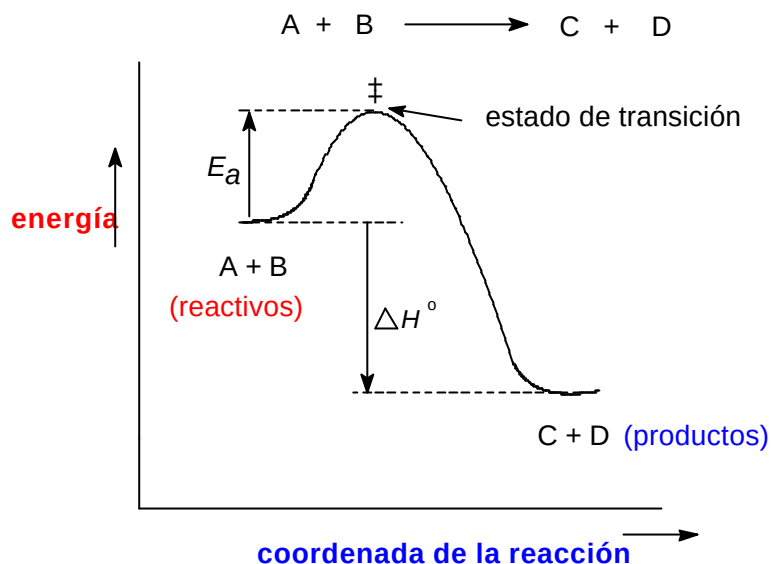
La energía de activación E_a representa la diferencia de energía entre los reactivos y el **estado de transición**, que es el estado de mayor energía en el curso de la reacción. La energía de activación es la barrera que tienen que superar los reactivos para convertirse en los productos de la reacción. El valor de E_a siempre es positivo y su magnitud depende de la energía relativa del estado de transición. El término *estado de transición* implica que esta configuración es el tránsito entre los reactivos y los productos, y que las moléculas pueden ir hacia los productos o regresar hacia los reactivos.

Un estado de transición es inestable y no se puede aislar. No es un intermedio de la reacción, porque un intermedio tiene al menos cierta estabilidad y es una especie que existe durante un tiempo finito, aunque sea muy breve. El estado de transición se representa con frecuencia con una doble cruz.

Los estados de transición tienen altas energías porque los enlaces deben comenzar a romperse antes de que comiencen a formarse otros.

Esquemas de energía de reacción.

Los conceptos de estado de transición y de energía de activación se comprenden con mayor facilidad gráficamente. En el esquema que se da a continuación se representa el perfil de energía para una reacción exotérmica de un paso.



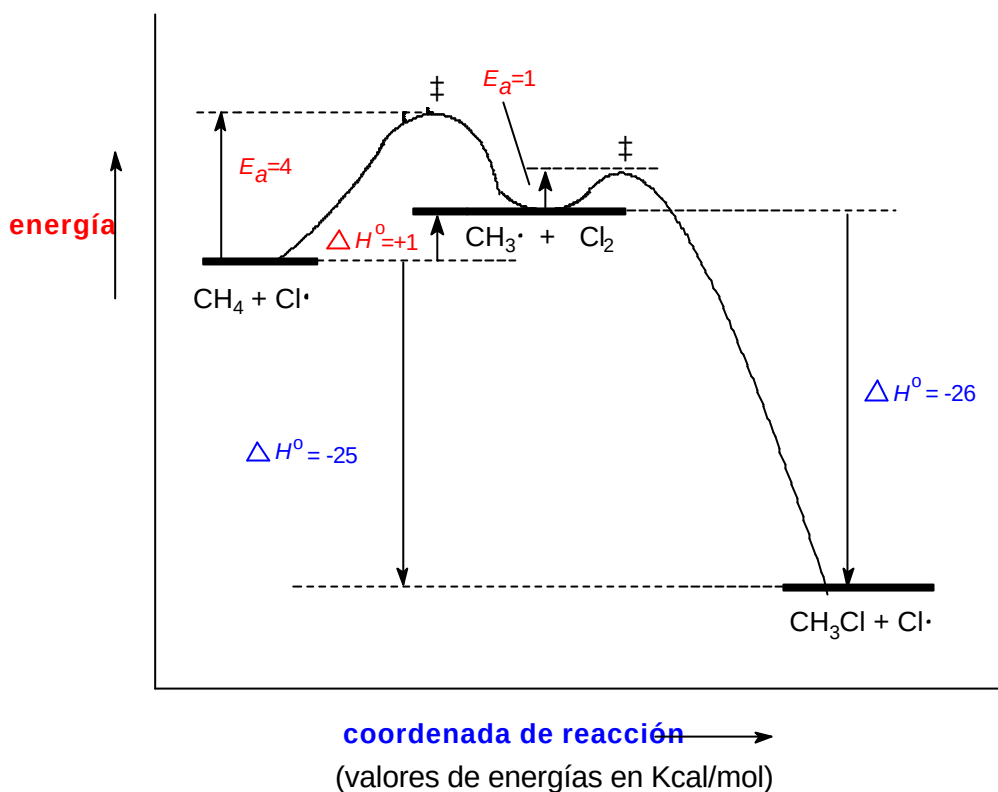
El eje vertical del diagrama representa la energía potencial total de todas las especies o sustancias implicadas en la reacción. El eje horizontal se conoce como coordenada de reacción y simboliza el progreso de la reacción, que va desde los reactivos, en la izquierda, hacia los productos, en la derecha.

El estado de transición es el punto máximo de la gráfica. La energía de activación es la diferencia de energías entre los reactivos y el estado de transición. El calor de reacción (ΔH°) es la diferencia entre la energía de los reactivos y la de los productos.

La reacción de cloración del metano pasa por dos pasos de propagación, cada uno con sus calores de reacción y energías de activación.

					ΔH°	E_a
CH_4	+	$\text{Cl}\cdot$	$\longrightarrow$	$\text{CH}_3\cdot$ + HCl	+ 1 kcal/mol	4 kcal/mol
$\text{CH}_3\cdot$	+	Cl_2	$\longrightarrow$	CH_3Cl + $\text{Cl}\cdot$	-26 kcal/mol	1 kcal/mol

En la reacción de cloración del metano los radicales $\text{Cl}\cdot$ y $\text{CH}_3\cdot$ son los intermedios de la reacción. A diferencia del estado de transición, estos intermedios son estables mientras no choquen con otros átomos, moléculas o radicales. El siguiente esquema muestra un perfil de energía de la reacción:

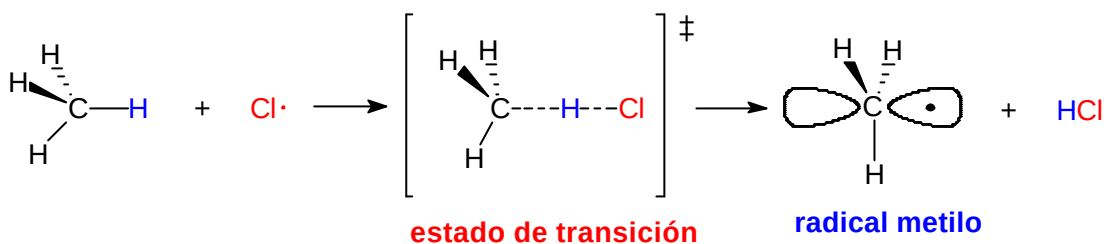


En una reacción en varias etapas cada paso tiene su propia velocidad característica. Sin embargo, solo puede haber una velocidad general de la reacción, que esta controlada por el **paso determinante de la velocidad**. Normalmente, el paso que determina la velocidad general es el paso de energía máxima. El punto máximo en el perfil de energía es el estado de transición para el paso que determina la velocidad de la reacción.

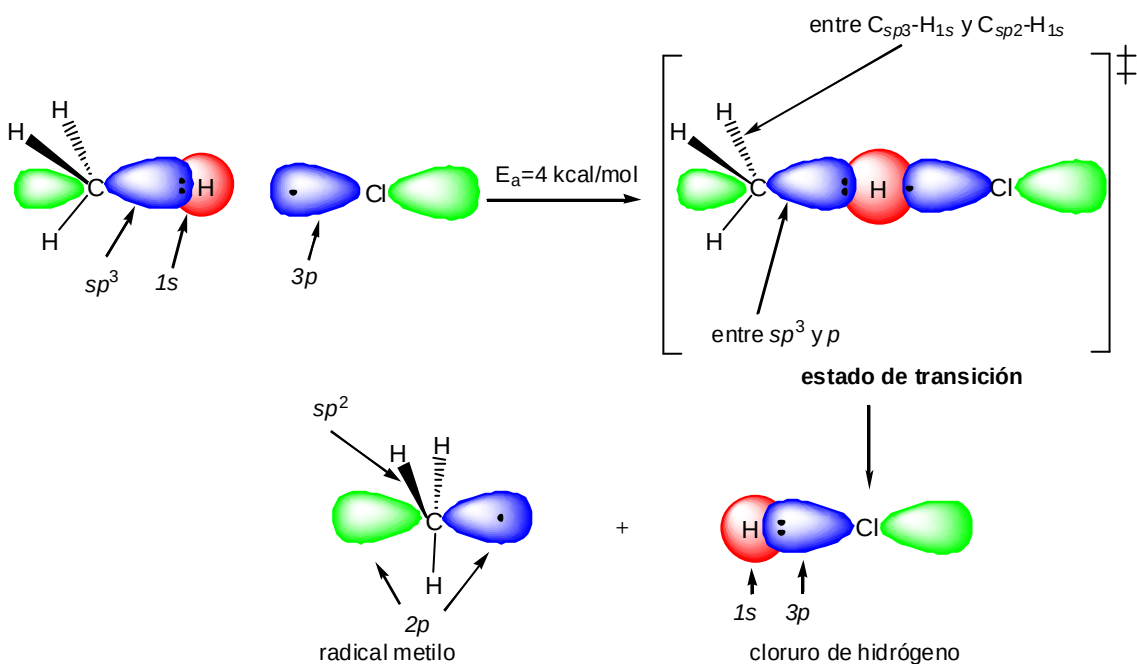
En la cloración del metano el punto más alto en el perfil de energía es el estado de transición para la reacción del metano con el radical cloro. Este paso es el que determina la velocidad de la reacción.

Descripción del estado de transición de la reacción de halogenación.

En el paso que determina la velocidad de cloración del metano se rompe un enlace C-H y se forma un enlace Cl-H. Los enlaces H-Cl y H-CH₃ son aproximadamente igual de fuertes puesto que sus energías de disociación son de 103 y 104 kcal/mol respectivamente. A medida que el enlace cloro-hidrógeno se va formando y comienza a fortalecerse, el enlace carbono-hidrógeno se va debilitando y finalmente se rompe. El radical metilo producto de la reacción es plano y se describe en función de tres enlaces C_{sp2}-H_{1s}, con el electrón desapareado alojado en el orbital C_{2p} restante. En el estado de transición el grupo metilo ha comenzado a aplanarse a partir de la estructura tetraédrica original.



La formación del estado de transición de la reacción también se puede describir en términos orbitálicos. Cuando el orbital del cloro que contiene el electrón impar se solapa con el orbital $1s$ del hidrógeno, la repulsión electrónica provoca una disminución del solapamiento entre el orbital $1s$ del hidrógeno y el orbital sp^3 del carbono y el enlace comienza a alargarse y, por tanto, a debilitarse. A medida que este enlace C-H se debilita, el átomo de carbono tiene menos demanda de carácter s y, en consecuencia, utiliza este orbital en el enlace con los otros átomos de hidrógeno. Se produce la rehibridación progresiva de sp^3 a sp^2 . El átomo de carbono comienza a adquirir su forma plana y los enlaces carbono-hidrógeno restantes se hacen un poco más cortos y más fuertes. La descripción orbitalica del estado de transición se indica a continuación:



Estabilidad de los radicales libres y de otros intermedios de reacción (carbocationes y carbaniones).

Los intermedios de reacción son especies de tiempo de vida media corto y no están presentes nunca en altas concentraciones debido a que reaccionan tan rápidamente como se forman.

Las especies de carbono trivalente (tres enlaces) se clasifican de acuerdo con su carga, que depende del número de electrones no compartidos.

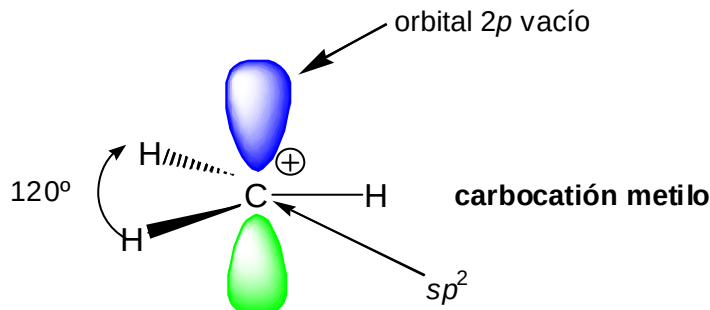
Los **carbocationes**, o iones **carbonio** tienen todos los electrones externos compartidos y están cargados positivamente.

Los **radicales**, también llamados **radicales libres**, tienen un electrón no compartido y son neutros.

Los **carbaniones** tienen un número par de electrones no compartidos y tienen carga negativa.

Estructura y estabilidad de los carbocationes.

Un carbocatión tiene hibridación sp^2 con una estructura plana y ángulos de enlace de 120° .

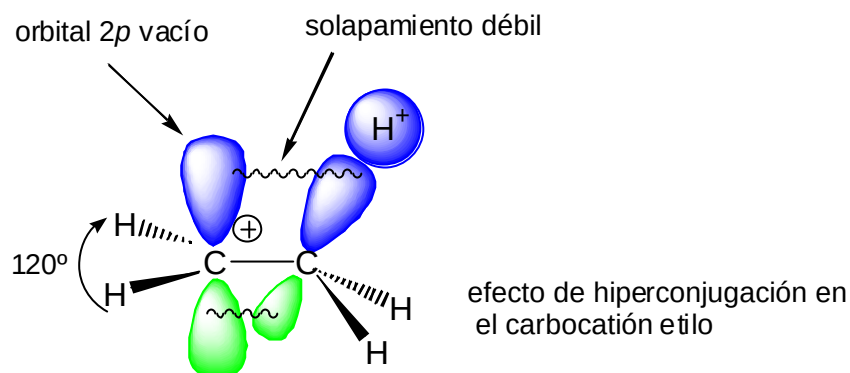


Los carbocationes se pueden estabilizar mediante efectos **inductivos**, **resonantes** o de **hiperconjugación**. Los grupos alquilo estabilizan a los carbocationes por:

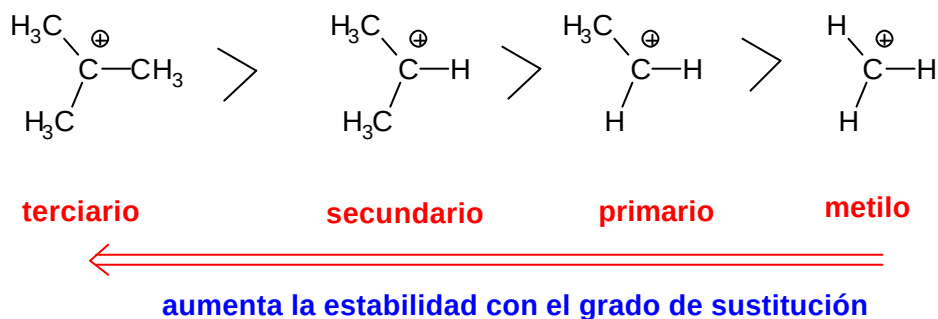
1) el **efecto inductivo**: El efecto inductivo es una donación de la densidad electrónica de los enlaces sigma de la molécula. El átomo de carbono carbocatiónico, cargado positivamente, retira algo de densidad electrónica de los grupos alquilo que están enlazados con él estabilizando el sistema.

2) el **efecto de hiperconjugación**: es un efecto que se produce mediante el solapamiento parcial de orbitales llenos con orbitales vacíos. Los sustituyentes alquilo

tienen sus orbitales sp^3 llenos y pueden solaparse con el orbital p vacío del átomo de carbono estabilizando el carbocatión. Uno de los orbitales sp^3 que se encuentra paralelo al orbital p vacío se extiende ligeramente hacia este orbital p vacío estabilizando al átomo de carbono deficiente en electrones. Este tipo de solapamiento entre un orbital p vacío y un enlace sigma se denomina **hiperconjugación**. A continuación se muestra el efecto de hiperconjugación en el carbocatión etilo.



De acuerdo con los apartados anteriores se puede deducir que los carbocationes más estables serán los más sustituidos. Por tanto, el orden de estabilidad de los carbocationes es:

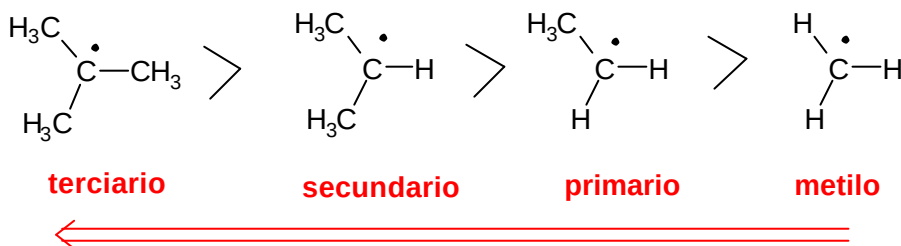


Estructura y estabilidad de los radicales.

A continuación se dan las energías de disociación de enlace para la formación de una serie de radicales

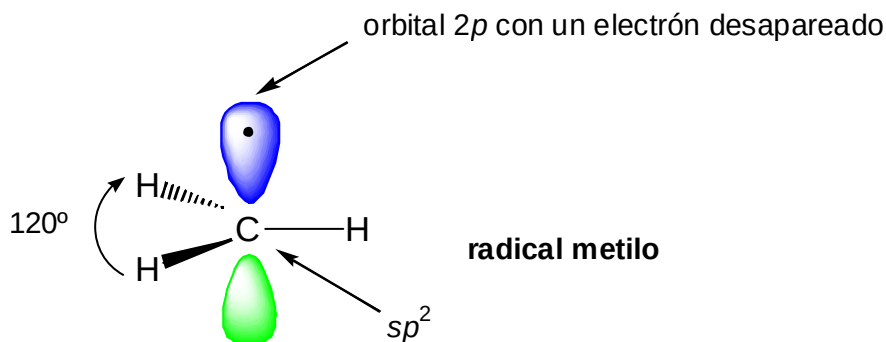
Reacción	Tipo de radical	Energía de disociación del enlace
$\text{CH}_4 \longrightarrow \text{H}\cdot + \text{CH}_3\cdot$	metilo	$\Delta H^\circ = 104 \text{ kcal/mol}$
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \longrightarrow \text{H}\cdot + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\cdot$	primario	$\Delta H^\circ = 98 \text{ kcal/mol}$
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \longrightarrow \text{H}\cdot + \text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H-CH}_3$	secundario	$\Delta H^\circ = 95 \text{ kcal/mol}$
$\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-H} \longrightarrow \text{H}\cdot + \text{CH}_3\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\cdot$	terciario	$\Delta H^\circ = 91 \text{ kcal/mol}$

De la información de la tabla anterior se puede deducir que la estabilidad de los radicales libres, al igual que ocurre con los carbocationes, aumenta con la sustitución.

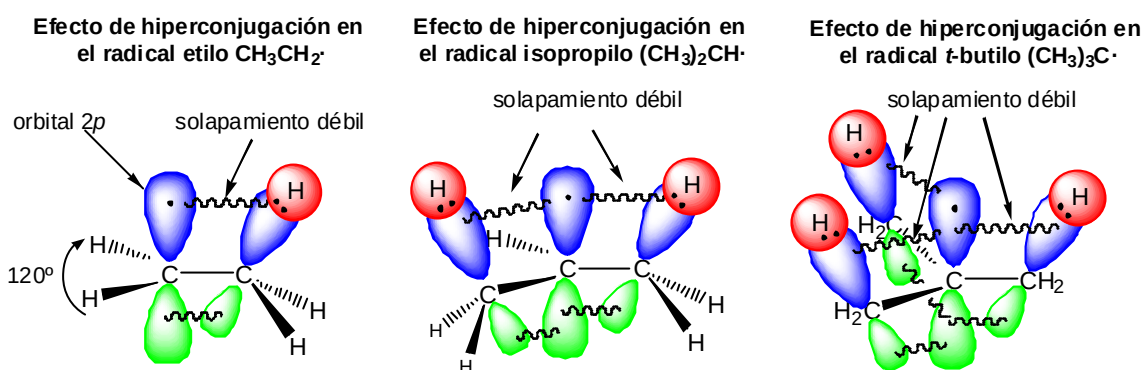


aumento de la estabilidad de los radicales con el grado de sustitución

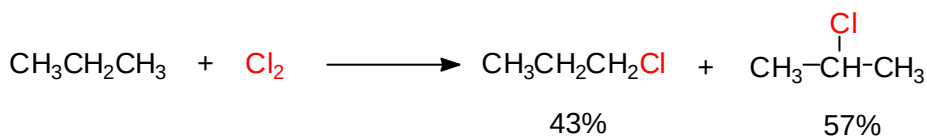
Los radicales libres presentan hibridación sp^2 en el átomo de carbono deficiente en electrones y son planos. A diferencia de los carbocationes el orbital p no está vacío sino que contiene al electrón impar.



Los radicales y los carbocationes son deficientes en electrones porque les falta el octeto alrededor del átomo de carbono. Al igual que los carbocationes, los radicales también se estabilizan por el efecto de donación electrónica de los grupos alquilo. De esta manera se explica que los radicales más estables sean los más sustituidos. En la siguiente figura se indican los efectos de hiperconjugación que permiten explicar la creciente estabilidad de los radicales etilo, isopropilo y *t*-butilo.



Las reacciones de halogenación radicalaria de alcanos son de utilidad sintética limitada. Por ejemplo la cloración del propano proporciona una mezcla de cloruro de *n*-propilo y de cloruro de isopropilo:

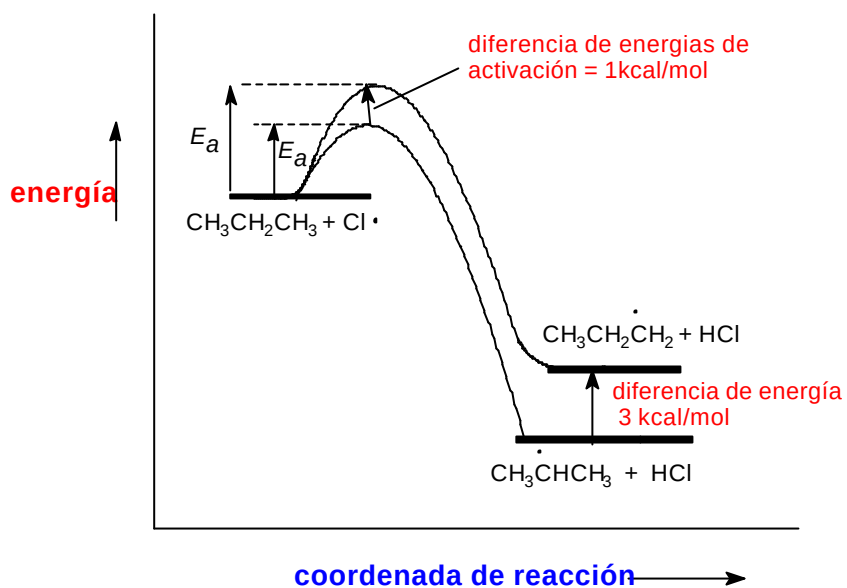


La reactividad relativa por hidrógeno se puede calcular del siguiente modo:

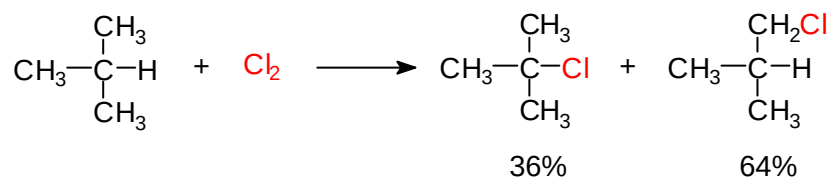
$$\frac{\text{secundario}}{\text{primario}} = \frac{57/2}{43/6} = 4$$

En la cloración del propano, el átomo de hidrógeno secundario se separa con mayor frecuencia porque el radical secundario y el estado de transición que conducen a él, tienen menor energía que el radical primario y su estado de transición.

A continuación, se representa un perfil de energía de reacción para el primer paso de propagación en la formación del cloropropano y del 2-cloropropano. La energía de activación para la formación del radical secundario es ligeramente menor, y por tanto se forma con más rapidez que el radical primario.



La monocloración del 2metilpropano proporciona una mezcla de cloruro de *t*-butilo y cloruro de isobutilo:



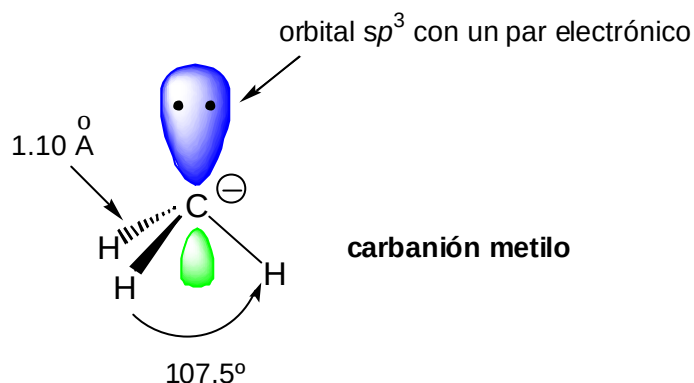
La reactividad relativa por hidrógeno es en este caso

$$\frac{\text{terciario}}{\text{primario}} = \frac{36/1}{64/9} = 5.1$$

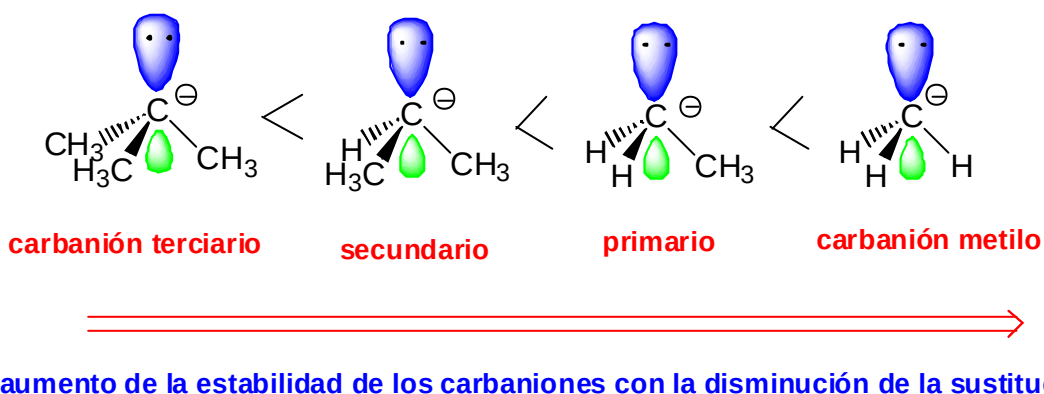
Estas reactividades están de acuerdo con el orden de estabilidad de los radicales.

Estructura y estabilidad de los carbaniones.

Un carbanión presenta también, al igual que los carbocationes y los radicales libres, un carbono trivalente (tres enlaces). Sin embargo, el carbanión porta una carga negativa y alrededor del átomo de carbono hay ocho electrones que corresponden a los tres enlaces y a un par solitario. El carbanión no es deficitario en electrones sino que tiene abundancia de electrones. El átomo de carbono del carbanión presenta hibridación sp^3 y es por tanto tetraédrico. Una de las posiciones tetraédricas está ocupada por el par solitario de electrones:



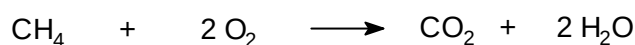
Los grupos alquilo, como el grupo metilo, ceden densidad electrónica por efecto inductivo y por efecto de hiperconjugación. Estos sustituyentes, y otros electrón-dadores, aumentan la inestabilidad de los carbaniones al provocar una elevada concentración de densidad electrónica en el carbono aniónico. En consecuencia, el orden de estabilidad de los carbaniones es opuesto al de los carbocationes y al de los radicales:



Oxidación de alcanos: Combustión.

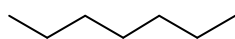
La combustión de los alcanos es una de las reacciones orgánicas más importantes si se tiene en cuenta la masa de material que utiliza este proceso. La combustión de gas natural, gasolina y fuel implica en su mayor parte la combustión de alcanos. Sin embargo, esta combustión deja de ser una reacción orgánica típica porque en primer lugar los reactivos de la reacción son en realidad mezclas de alcanos y en segundo lugar porque el producto deseado de la reacción es el calor que desprende y no los productos obtenidos en ella. De hecho, los productos generados en el proceso de combustión de los alcanos son, por lo general, compuestos sin interés y su eliminación, debido a su volumen, constituye un importante problema.

La ecuación para la combustión de un alcano, por ejemplo el metano, es la siguiente:

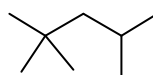


Sin embargo, en muchos procesos de combustión, como la quema de gasolina en un motor, no se logra una oxidación completa del carbono generándose en muchos casos monóxido de carbono (C=O). Otros productos, como los aldehídos, también son el resultado de una combustión incompleta de los alcanos.

Cuando se produce una explosión en un motor de combustión interna el pistón es impulsado hacia delante con un golpe más bien violento. Estas explosiones prematuras dan lugar al fenómeno conocido como *picado*. La tendencia de una gasolina a causar el *picado* de un motor depende de la naturaleza de los hidrocarburos que la componen. En general, los hidrocarburos ramificados inhiben la tendencia al *picado* de la gasolina. La tendencia al *picado* se mide cuantitativamente mediante el número de *octanos* (*octanaje*). En esta escala arbitraria se asigna el valor cero al heptano y el valor 100 al 2,2,4-trimetilpentano (isooctano).



n-heptano
(0 octanos)



2,2,4-trimetilpentano
(100 octanos)

Por ejemplo, una gasolina con un número de octanos de 86 significa que su tendencia a provocar el *picado* del motor es equivalente a una mezcla compuesta por un 86% de 2,2,4-trimetilpentano y de 14% de heptano.

El grado de octanaje de la gasolina se puede incrementar mediante la adición de tetraetilplomo (Et₄Pb), cuya función es controlar la concentración de radicales libres y evitar las explosiones prematuras que son características del *picado*. Por razones de protección medioambiental, el tetraetilplomo se ha venido sustituyendo por otros aditivos menos contaminantes, como el alcohol terbutílico y el metil terbutil éter.

El petróleo como fuente de alcanos.

Los alcanos son productos naturales muy diseminados sobre la tierra y son fundamentalmente el resultado de procesos biológicos.

El metano se produce mediante la descomposición anaeróbica bacteriana de la materia orgánica. Debido a que fue aislado por primera vez en los pantanos se le denomina también como *gas de los pantanos*. Es también un importante constituyente del gas producido en algunos procesos de eliminación de aguas negras y su presencia se detecta también en las minas de carbón, donde se le denomina *aire detonante* o *grisú*, debido a la naturaleza explosiva de las mezclas de metano y aire.

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos gaseosos y consta básicamente de etano y metano junto con pequeñas cantidades de propano.

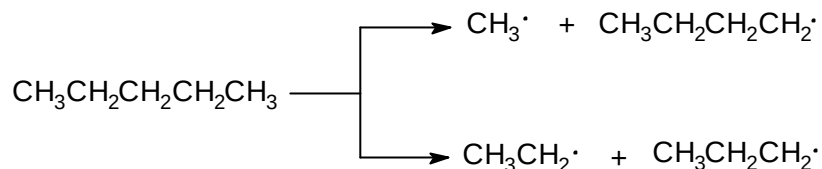
El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos, la mayoría de los cuales son alcanos y cicloalcanos, y constituye el resultado final de la descomposición de la materia animal y vegetal sepultada bajo la corteza terrestre durante períodos muy largos. La mezcla se acumula formando un líquido negro y viscoso en bolsas subterráneas, de donde se extrae mediante la perforación de pozos. El aceite crudo tiene un intervalo muy amplio de ebullición. Sus componentes más volátiles son el propano y el butano. El éter de petróleo se compone de pentanos y hexanos y destila entre 30 y 60°C. La ligroína es una mezcla de heptanos que tiene un intervalo de ebullición entre los 60° y los 90°C. Estas mezclas se usan a menudo como disolventes en la industria y en los laboratorios químicos. Sin embargo, los destilados más importantes del petróleo son la gasolina y los combustibles de calefacción.

La destilación fraccionada del petróleo crudo proporciona las siguientes fracciones.

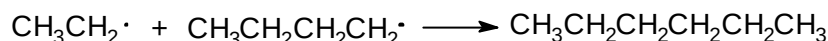
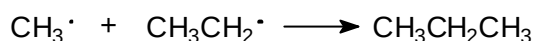
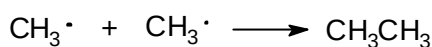
	<i>Intervalo de ebullición en °C</i>
gas natural (C ₁ a C ₄)	por debajo de 20
éter de petróleo (C ₅ a C ₆)	30-60
ligroína o nafta ligera (C ₇)	60-90
gasolina normal (C ₆ a C ₁₂)	85-200
queroseno (C ₁₂ a C ₁₅)	200-300
fueloil de calefacción (C ₁₅ a C ₁₈)	300-400
aceites lubricantes, grasas, parafinas, ceras, alquitrán (C ₁₆ -C ₂₄)	por encima de 400

Craqueo.

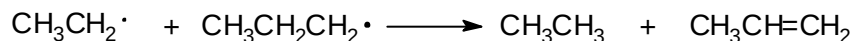
Las moléculas de alcanos se pueden romper por acción del calor (proceso de pirólisis). Los enlaces carbono-carbono se rompen generando radicales alquilo más pequeños. La ruptura se produce de forma aleatoria a lo largo de la cadena.



Una de las posibles reacciones que pueden experimentar los radicales es la recombinación en cuyo caso se produce una mezcla de alcanos:



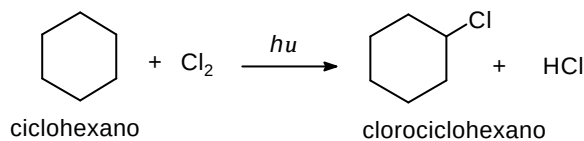
Otra reacción que puede ocurrir es el desproporcionamiento. En este proceso, uno de los radicales transfiere un átomo de hidrógeno al otro radical para producir un alcano y un alqueno:



El resultado neto de la pirólisis es la conversión de un alcano superior en una mezcla de alcanos y alquenos. Esta reacción no es útil en el laboratorio de química orgánica por que genera mezclas. Sin embargo, el craqueo térmico de los hidrocarburos ha resultado ser un proceso industrial muy importante. La composición del petróleo crudo es muy variada y depende de su origen. Por ejemplo, la destilación fraccionada de un petróleo ligero típico proporciona un 35% de gasolina, un 15% de queroseno y trazas de asfalto, siendo el resto aceites lubricantes y aceites de puntos de ebullición más altos. Por otra parte un crudo pesado proporciona solamente un 10% de gasolina, un 10% de queroseno y un 50% de asfalto. A fin de reducir el porcentaje de aceites pesados de alto peso molecular y aumentar la producción de fracciones más volátiles se emplea el método de craqueo. El método de craqueo térmico apenas se utiliza en la actualidad y ha sido sustituido por el craqueo catalítico. Los catalizadores, compuestos de alúmina y sílice, permiten realizar el proceso de craqueo a temperaturas más bajas. Es posible que el craqueo catalítico transcurra a través de intermedios catiónicos en lugar de radicalarios.

Problemas

1.1. Escriba un mecanismo para la reacción de cloración del ciclohexano bajo irradiación fotoquímica. Identifique los pasos de iniciación y de propagación.

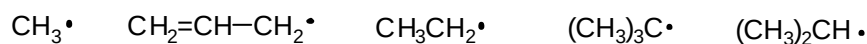


1.2. A continuación se indican tabuladas las energías de disociación de enlace para una serie de procesos de ruptura homolítica:

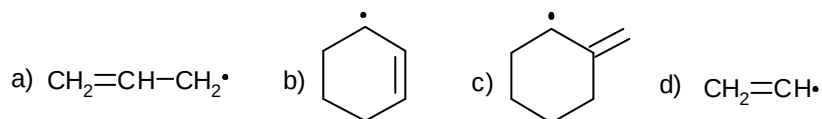


Enlace	Energía de disociación (Kcal/mol)
H-H	104
D-D	106
H-F	136
H-Cl	103
H-Br	88
H-I	71
CH ₃ -H	104
CH ₃ CH ₂ -H	98
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -H	98
(CH ₃) ₂ CH-H	95
(CH ₃) ₃ C-H	91
CH ₂ =CHCH ₂ -H	87
CH ₂ =CH-H	108
PhCH ₂ -H	85
Ph-H	110

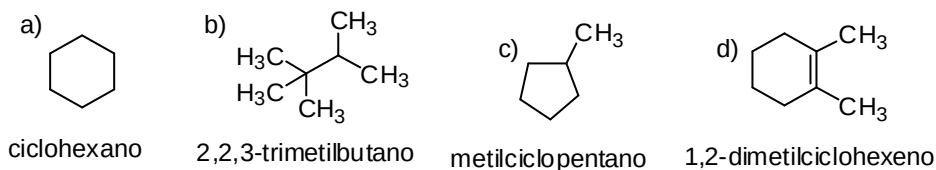
Empleando la información de la tabla anterior clasifique los radicales siguientes en orden decreciente de estabilidad.



1.3. Dibuje las estructuras resonantes de los siguientes radicales libres:

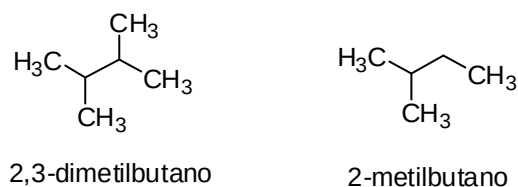


1.4. Para cada uno de los compuestos siguientes:



Prediga todos los posibles productos de monocloración radicalaria.

1.5. a) Dadas las siguientes estructuras:

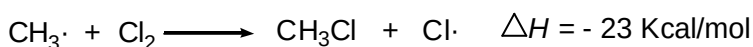
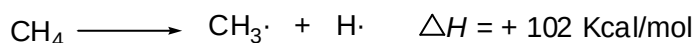


a) Calcule los porcentajes de isómeros que se formarán en la monocloración radicalaria, efectuada a 25°C, del 2,3-dimetilbutano y del 2-metilbutano, sabiendo que el orden de reactividad de los átomos de carbono, a temperatura ambiente, es: 3° (5.0), 2° (3.8) y 1° (1.0).

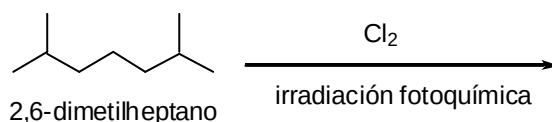
b) Calcule los porcentajes de isómeros que se formarán en la monobromación radicalaria de los dos hidrocarburos anteriores, a 25°C, sabiendo que el orden de reactividad de los átomos de carbono en la reacción de bromación es: 3° (1600), 2° (382) y 1° (1).

1.6. Explique por qué el siguiente mecanismo de cloración del metano no es razonable, sabiendo que:

- a) La energía de la luz necesaria para la cloración del metano equivale a 70 Kcal/mol.
b) Un fotón de energía provoca la cloración de varios miles de moléculas de metano.

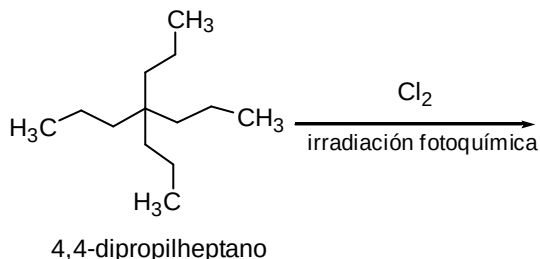


1.7. a) Dibuje la estructura de todos los posibles isómeros que se formarán en la monocloración radicalaria del 2,6-dimetilheptano.



b) Calcule el porcentaje de cada uno de los isómeros anteriores en la mezcla de reacción, sabiendo que el orden de reactividad de los átomos de carbono en función de su grado de sustitución es 3° (5.0), 2° (3.8) y 1° (1.0).

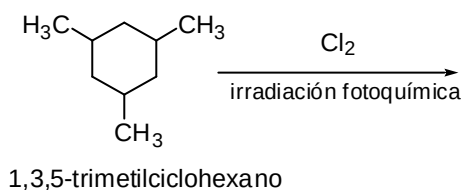
1.8 a) Dibuje la estructura de todos los **diferentes** isómeros que se formarán en la reacción de monocloración radicalaria del 4,4-dipropilheptano (1 punto).



b) Calcule el porcentaje de cada uno de los isómeros anteriores en la mezcla de reacción, sabiendo que el orden de reactividad de los átomos de carbono en función de su grado de sustitución es 3° (5.0), 2° (3.8) y 1° (1.0) (1 punto).

c) Describa el mecanismo de la reacción de cloración radicalaria que explique la formación de uno cualquiera de los isómeros (1 punto).

1.9 a) Dibuje la estructura de todos los diferentes isómeros que se formarán en la reacción de monocloración radicalaria del 1,3,5-trimetilciclohexano.



b) Calcule el porcentaje de cada uno de los isómeros anteriores en la mezcla de reacción, sabiendo que el orden de reactividad de los átomos de carbono en función de su grado de sustitución es 3° (5.0), 2° (3.8) y 1° (1.0).

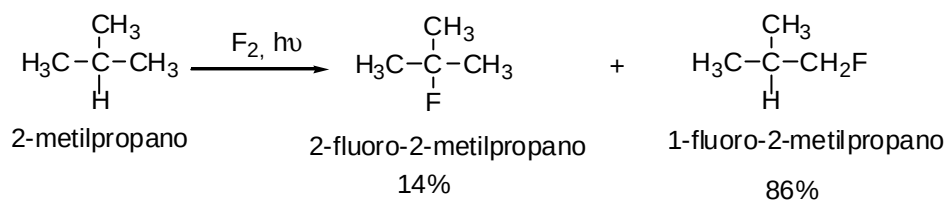
1.10. Las entalpías de las etapas de propagación (Kcal/mol) en las diferentes reacciones de halogenación del metano son las siguientes:

Reacción	F	Cl	Br	I
$\text{CH}_4 + \cdot\ddot{\text{X}} \longrightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{H}-\ddot{\text{X}}:$	-31	+2	+18	+34
$\text{CH}_3\cdot + \text{X}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{X} + \cdot\ddot{\text{X}}$	-72	-27	-24	-21

a) De la tabla anterior se deduce que la primera reacción de propagación en la fluoración del metano es exotérmica, mientras que la misma reacción va haciéndose cada vez más endotérmica en el orden cloración < bromación < yodación. ¿Cómo se puede explicar esta tendencia termodinámica?

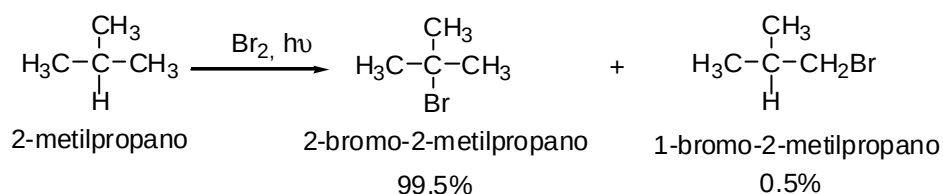
b) Con los datos de la tabla anterior calcule la entalpía para la reacción global de fluoración, cloración, bromación y yodación.

1.11. a) La reacción de fluoración del 2-metilpropano proporciona una mezcla de 2-fluoro-2-metilpropano y de 1-fluoro-2-metilpropano en las proporciones que se indican a continuación:



De acuerdo con los porcentajes de fluorocompuestos obtenidos en la reacción anterior calcule las reactividades relativas de los diferentes átomos de carbono del 2-metilpropano en la reacción de fluoración.

b) La reacción de bromación del 2-metilpropano proporciona la mezcla de compuestos que se indica a continuación:



Calcule las reactividades relativas de los diferentes átomos de carbono del 2-metilpropano en la reacción de bromación.

c) Con los datos del problema 1.10 explique por qué la reacción de fluoración es muy poco selectiva (prácticamente proporciona una mezcla de productos en relación estadística), mientras que la bromación es altamente selectiva.