Foll.
372.854
1
11422

RIO DE CULTURA Y EDUCACION

DIRECCION NACIONAL DE INVESTIGACION, EXPERIMENTACION Y PERFECCIONAMIENTO EDUCATIVO

PROYECTO MULTINACIONAL PARA EL MEJORAMIENTO DE LA ENSEÑANZA DE LAS CIENCIAS O.E.A.

15

SEMINARIO DE PROFESORES DE QUIMICA

(PROYECTO 30-DINEMS)

Trabajos de Laboratorio

16769

1978

CENTRO NACIONAL
DE DOCUMENTACION E INFORMACION EDUCATIVA
Buenos Aires Rep. Argentina

BIBLIOTECA
Entró 11 9 10
Remitente
Interviene
INV 011422
SIG 1011
372.8
1

Panel: "TRABAJOS DE LABORATORIO"

a) Trabajo individual o por equipo.

b) Magistral o de demostración de clase.

c) Evaluación de la tarea en el laboratorio.

d) Actitud de los alumnos frente al trabajo de laboratorio.

e) Guías de trabajos prácticos: sus características.

f) Cuestionarios (previos, posteriores o simultáneos).

Profesoras panelistas:

MARIA DE LAS NIEVES DELGADO
ADRIANA ANTES de LOREA
MARTA BASSETTI de PIGANI

Algunos ejemplos de guías y otro material escrito que se entregan a los alumnos:

Al estudiante:

La Química es una ciencia exacta que está basada en hechos experimentales y cuyas teorías hipótesis pueden someterse a comprobación experimental. El objetivo es enseñar al estudiante:

a) cómo llegar a conocer los hechos que forman parte de la Química;

b) cómo pueden emplearse las conclusiones deducidas de una serie de experimentos para establecer hipótesis y teorías;

c) cómo éstas pueden someterse a pruebas mediante otros experimentos.

Las consideraciones que siguen permitirán comprender la utilidad de los experimentos de laboratorio y de las experiencias de cátedra:

1°) Aprender haciendo es una de las mejores maneras de aprender. Al cabo de cierto tiempo recordamos solamente de un 10 a un 20 por ciento de lo que oimos y de un 20 a un 40 por ciento de lo que vemos; en cambio,

recordamos del 60 al 80 por ciento de lo que hacemos.

2°) La experimentación es uno de los fundamentos principales del método científico. Por consiguiente, ejercitarse cuidadosamente en el trabajo experimental, supone aprender el método científico.

3°) La experiencia en el tratamiento o interpretación de los datos y la práctica en la deducción de conclusiones correctas de los mismos proporciona un aprendizaje que puede ser útil en otros caminos del saber.

4°) La experiencia en el planteamiento de trabajos experimentales lleva al conocimiento de las posibilidades y limitaciones de los diversos métodos de laboratorio.

5°) Al perfeccionarse en el uso de las técnicas de laboratorio se aumenta la habilidad manual, que puede ser de gran utilidad para los que se preparan para ciertas profesiones, como las de médico, dentista, enfermera, farmacéutico y otras muchas, así como para trabajos y distracciones que exigen destreza de manos. Muchas veces, los estudiantes no pueden realizar personalmente el trabajo de laboratorio y los experimentos han de hacerse por grupos o sustituírse por experiencias de cátedra.

En el laboratorio químico es necesario atenerse a ciertas reglas de conducta, de cuyo cumplimiento dependen el orden del trabajo y la comodidad de todos. Además, la experiencia ha demostrado que existen ciertos métodos de trabajo cuyo uso es esencial para la seguridad y conveniencia individual y colectivo. Al caso de una corta estancia en el laboratorio, muchas de estas reglas y métodos se adaptan sin esfuerzo, pero esto puede no ser así al principio. A continuación se relacionan ciertas advertencias que deben releerse de vez en cuando, a medida que avanza el trabajo experimental:

Normas y advertencias que deben regir el trabajo experimental:

1°) Los abrigos y demás prendas personales no deben dejarse sobre la mesa de laboratorio; tampoco debe haber sobre ellas muchos libros. Ello quita espacio para trabajar adecuadamente; además, la ropa y los

libros pueden estropearse con los reactivos.

2°) Sólo deben estar sobre las mesas los aparatos que se están usando.

3°) Los aparatos y las mesas han de mantenerse limpios.

4°) Los frascos de reactivos deben colocarse en su sitio inmediatamente después de usarlos.

5°) Los reactivos que se hayan sacado del frasco y no se hayan usado no deben verterse de nuevo en aquellos, puesto que todo el contenido puede contaminarse. Por consiguiente, las cantidades de reactivo que se saquen de los frascos no deben exceder de las necesarias para los experimentos.

6°) Los frascos de la colección general de reactivos no deben llevarse a las mesas. Cuando se necesiten, se vierte la cantidad requerida de reactivo en un recipiente adecuado, haciendo ésto en la mesa ocupada por la colección general.

7°) Las materias sólidas inservibles, como corillas, papel de filtro, etc. y los reactivos insolubres en el agua deben tirarse en un recipiente adecuado y en ningún caso en la pileta.

8°) Cuando se caliente una substancia en un tuvo de ensayo, el extremo abierto del mismo no debe dirigirse hacia ninguna persona cercana.

9°) Los aparatos calientes deben manejarse con cuidado y deben usarse para ello pinzas u otros utensillos adecuados.

10°) Bajo ningún concepto deben calentarse recipientes cerrados.

11°) Cada vez que se arrojen sustancias (especialmente líquidos) a las piletas, deben hacerse correr abundante agua.

12°) Los reactivos corrosivos, como ácidos y álcalis fuertes, deben manejarse siempre con precaución, especialmente cuando están concentrados o calientes.

13°) Al operar con sustancias inflamables es necesario asegurar siempre, antes de abrir el frasco, que no haya llamas próximas y esta precaución ha de guardarse todo el tiempo que el frasco permanezca abierto.

14°) En caso de algún accidente, no perder la serenidad, recurrir inmediatamente al profesor. Si el accidente fuera provocado por quemaduras por sustancias químicas, lavarse con abundante agua; si se trata de sulfúrico concentrado, eliminarlo en lo posible con papeles o trapos secos y recién después lavar con bicarbonato o agua.

15°) Al terminar la sesión de laboratorio, la mesa debe quedar limpia y sin aparatos innecesarios y las llaves del agua y del gas deben dejarse cerradas.

He leído las reglas anteriores y me comprometo a guardarlas.

.....

Firma del Alumno

NORMAS DE TRABAJO EN EL LABORATORIO

Para el desempeño correcto en el laboratorio, su conservación y limpieza, como por su seguridad personal es necesario guardar durante su permanencia una serie de normas de seguridad, muchas de ellas de sentido común.

1°) Conservar tu lugar de trabajo.

2°) Hablar lo estrictamente necesario y en voz baja.

3°) No colocar libros, útiles, etc. sobre la mesa de trabajo.

4°) Debe mantenerse la mesa limpia, ya que una sola gota de ácido o álcali basta para quemar las ropas de uno mismo o de algún compañero.

5°) Cuando se calienten líquidos, debe hacerse de modo que la boca del recipiente (erlenmeyer, tubo de ensayos, etc.) apunte hacia un lugar donde no haya personas, pues si salpica puede provocar perjuicios irreparables.

6°) Bajo ningún concepto deberán calentarse recipientes cerrados.

7°) Todo material encendido (fósforos, astillas, papeles, etc.) deben apagarse debajo de la canilla y luego arrojarlo al cajón de desperdicios. NO TIRAR directamente a la pileta pues pueden haber arrojado algún líquido inflamable en la misma y después los objetos arrojados contribuyen a taparla.

8°) Cada vez que se arrojen sustancias (especialmente líquidos) a las piletas hacer correr abundante agua.

9°) En caso de algún accidente no perder la serenidad, recurrir al profesor.

PLANIFICACION DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

Para mayor éxito en el trabajo y ahorrar tiempo en el Laboratorio, el alumno debe planificar el trabajo experimental a realizar.

Esto consiste en:

1.- Leer detenidamente de la guía el trabajo a realizar.

2.- Fijar el objetivo del trabajo.

3.- Consultar un texto donde figuren los conceptos teóricos y/o prácticos.

4.- Planear las operaciones manuales que debe realizar (esquematizarlas).

INFORMES DE TRABAJOS PRACTICOS

Los trabajos de laboratorio deben ser registrados en forma concisa, ordenada y completa.

Cada trabajo experimental debe llevar:

a) Título de la experiencia y fecha de su realización.
b) Objeto de trabajo.
c) Fundamento teórico (resumen).
d) Nombre y cantidad del material y reactivos utilizados.
e) Procedimientos.

Si la técnica no está descripta en la guía experimental, ésta se debe indicar en forma breve. Puede presentarse en forma de esquema.

Anotar toda información de como fué evolucionando el trabajo dado u observación que se considere importante.

Registrar, si corresponde, en forma de tabla o cuadro de valores, las mediciones efectuadas durante las experiencias como los datos calculados.

Realizar esquemas de los aparatos utilizados.

Interpretación de resultados, conclusiones:

Con ayuda de los datos, gráficos, fórmulas y ecuaciones, interpretar los resultados experimentales, empleando oraciones cortas directas y claras.

Dar ideas propias, manifestar dudas y proponer experiencias para deducirlas.

Discutir las mismas, con los compañeros.

Las conclusiones del trabajo deben exponerse en pocas palabras y destacarlas del informe.

Generalmente los trabajos de iniciación van acompañados de cuestionarios para orientar al alumno.
Al finalizar el trabajo consignar bibliografía empleada.

TECNICAS FUNDAMENTALES DE LABORATORIO

El éxito o el fracaso, la seguridad o el desastre, dependen de la técnica que se consigue en el laboratorio. El experimentador ejercitado tiene conocimiento de la naturaleza explosva, inflamable o venenosa de las sustancias que debe manejar, mientras que los operadores descuidados o sin experiencia pueden causar daños irreparables a los demás, a sí mismo y al equipo.

El experimentador debe aprender a hacer varias cosas a la vez, desarrollando su capacidad organizadora y además, su paciencia. Debe aprestar el material necesario, así como los aparatos. antes de comenzar. Sobre todo, debe conocer bien lo que se va a realizar y disponer las tareas en forma tal de no perder tiempo.

ELEMENTOS DE TECNICA

Uso del mechero:

Existen varios tipos de mecheros, pero en todos ellos, el principio de funcionamiento es el mismo. El gas entra por la base, por un orificio pequeño, casi siempre fijo. La entrada de aire, también en la base, es regulable.
Observa detenidamente el mechero e identifica cada una de sus partes, abre y cierra la entrada de aire para controlar su funcionamiento. Conecta un extremo del tubo de goma a la entrada de gas del mechero y el otro extremo al grifo de gas.

Encendido del mechero:

La entrada de aire debe estar cerrada.
Acerca la llama de un fósforo lateralmente a la boca.
Abre lentamente la entrada de gas regulando la llama, hasta que ésta alcance unos 7 cm de altura.
Abre lentamente la entrada de aire observando las variaciones de la llama, hasta obtener llama casi incolora, mientras el cono interno reductor es de color azul.

Uso de la balanza:

Instrumento que se utiliza para determinar el peso normal o masa de los cuerpos.

La balanza funciona como una palanca de brazos iguales que se apoya sobre un eje construído por un prisma de arista de acero o ágata (cuchilla) apoyado sobre un plano del mismo material. En los extremos de la cruz de la balanza penden dos platillos mediante un sistema igual al anterior. Las desviaciones del equilibrio son indicadas por el desplazamiento del fiel sobre la escala correspondiente. Existen numerosos modelos de balanza, para trabajos de laboratorios de alumnos es suficiente una aproximación de 0,01 gr. pero ciertos trabajos necesitan de una balanza analítica cuya precisión es 0,1 mg.

Antes de hacer una pesada el estudiante debe asegurarse que la balanza esté en condiciones; si no fuese así debe consultarse al instructor (profesor) para que resuelva en consecuencia.

Reglas para el uso de la balanza: La balanza debe ser manejada suavemente; al mover el arresto, debe evitarse los movimientos bruscos que puedan sacar de su sitio las cuchillas de apoyo de la cruz o las de los platillos.

No deben ser colocados objetos o pesas en los platillos, ni quitados, sin llevar previamente la cruz al estado de reposo.

Todas las sustancias se deben pesar en recipientes para prevenir daños a los platillos, cuidando que los objetos tengan la temperatura de la caja de la balanza.

Las pesas deben manejarse unicamente con pinzas.

GUIA PARA EL TRABAJO PRACTICO N°

TEMA: Soluciones.

OBJETO:

1) Ensayos de solubilidad en frío y en caliente.
2) Preparación de una solución y cristalización del soluto.
3) Determinar la solubilidad de una sustancia a diferentes temperaturas y trazar la curva de solubilidad.

MATERIAL: Gradilla con tubos de ensayo, termómetro, cristalizador, tapones para tubos de ensayo.

SUSTANCIAS: Cloruro de sodio, sulfato de cobre, nitrato de potasio.

PROCEDIMIENTO:

1-1) En dos tubos de ensayo coloca 3ml. de agua, en uno agrega el sólido N°1 y en el otro el sólido N°2. Tapa los tubos y agite unos minutos hasta que ha la temperatura ambiente no se disuelva más.
¿Es una muestra más solubre que la otra?
¿Cuál? Sabiendo que se empleó masas iguales, deduce si ambas muestras pertenecen a la misma sustancia.

4-2) Calienta los dos tubos a baño maría, agitando al mismo tiempo
¿La solubilidad de las dos muestras varía en la misma forma?.

2-1) Marca en el vaso de precipitado el volumen correspondiente a 20 y 50 ml de agua y agrega poco a poco y agitando 5 g de sulfato de cobre. Observa. Calienta hasta disolución total.

2-2) Evapora hasta reducir el volumen de la solución a 20 ml. Vierte la solución en un cristalizador y deja en reposo. Anota tus observaciones.

3-1) Coloca en un tubo de ensayo (seco) el nitrato de potasio, previamente pesado. Mide con la pipeta 5ml de agua y viertelos sobre la sal. Calienta hasta disolución total.

3-2) Retira el mechero y enfría agitando suavemente y al aparecer los primeros cristales anota la temperatura.

3-3) Sin sacar el termómetro, redisolver y volver a operar como antes,

CENTRO NACIONAL
DE DOCUMENTACION E INFORMACION EDUCATIVA
Buenos Aires Rep Argentina

anotando la temperatura, repetir tratando de registrar el mayor número posible de puntos.

Con los resultados de los diferentes equipos confeccionar un gráfico (discutiendo los valores obtenidos).

INFORME: Sobre el trabajo realizado.

CUESTIONARIO: De soluciones.

1°) ¿Cómo varía la solubilidad de los sólidos empleados con la temperatura?.

2°) Con el gráfico trazado determinar:

a) La máxima cantidad de sal que se disuelve en 100 ml y a 20°C.

b) La temperatura requerida para disolver 110 gr. de sal en 100 ml.

c) Por extrapolación indica la solubilidad a 0°C y 80°C.

d) 30 gr. de sal se disuelven en 100 ml de agua a 20°C, si se calienta a 65°C cuántos gramos deben añadirse para saturarla?.

e) 25 gr. de sal se ha disuelto 100 ml de agua a 20°C, si la solución se enfría, a que temperatura empezará a cristalizar.

GUIA PARA EL TRABAJO PRACTICO N°

TEMA: Introducción a la óxido-reducción

OBJETO: Mediante reacciones de desplazamiento, ordenar elementos de acuerdo a su poder oxidante. Serie electroquímica.

MATERIAL: Gradilla con tubos de ensayo, lápiz dermográgico.

SUSTANCIAS: Trozos o granallas de zinc, hierro o cobre, soluciones 0,1M ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, sulfato de cobre, nitrato de plata, nitrato de plomo, ioduro de potasio, agua de bromo.

PROCEDIMIENTO:

Numera de 1 a 8 los tubos de ensayo, a continuación pones en contacto las sustancias que se indican a continuación:

1) H Cl y Zn.
2) H_2SO_4 e Fe.
3) $CuSO_4$ e Fe.
4) $CuSO_4$ y Zn.
5) $Pb(NO_3)_2$ y Zn.
6) $Ag(NO_3)$ y Cu.
7) KI y agua de bromo
8) HCl y Cu.

Observa los cambios producidos, especialmente en la superficie de los metales, si es posible compara con trozos de metal no utilizados.
Anota tus observaciones.

INFORME SOBRE LAS EXPERIENCIAS REALIZADAS.

Cuestionario sobre óxido-reducción

1°) Escribe sobre la ecuación molecular para cada una de las reacciones.
2°) a) Quiénes desplazaron el hidrógeno.
b) Quién no desplazó el hidrógeno.
c) Quiénes desplazaron el cobre.
d) Quién desplazó a la plata.
e) Quién desplazó al plomo.
f) A quién desplazó el bromo.
3°) Basándose en la serie electroquímica indica si habrá reacción o no, entre los siguientes pares de sustancias:

a) Cl_2Cu y Zn.
b) Na Br y I_2.
c) Ag NO_3 y Fe.
d) H_2 SO_4 y Ag.
e) $Fe(NO_3)_2$ y Cu.
f) H Br y Cl_2

TEMA : G L U C I D O S

GUIA PARA EL TRABAJO PRACTICO

OBJETO: Estudiar las propiedades de la glucosa, de la sacorosa y del almidón.

MATERIAL: trípode, tubos de ensayo, pinza de madera, tela con amianto, 2 vasos, termómetro, cristalizador, vidrio de reloj, varilla, pipeta.

SUSTANCIAS: GLUCOSA, SACAROSA, ALMIDON, hidróxido de sodio, solución yodurada, reactivo de Fehling, reactivo de Tollens.

PROCEDIMIENTO

1.- Observa los caracteres organolépticos de la glucosa, sacarosa y almidón. Ensaya su solubilidad en agua.

2.- En dos tubos de ensayo coloque 10 gotas de reactivo de Tollens, agrega a uno de ellos 5 gotas de glucosa y al otro 5 gotas de sacarosa obtenidas en la experiencia anterior.

3.- En dos tubos de ensayo coloca 10 gotas de reactivo de Fehling, agrega a uno de ellos 5 gotas de solución glucosa y al otro 5 gotas de solución de sacarosa. Calienta ambos tubos a ebullición durante un minuto. Observa y saca conclusiones.

4.- En un vaso coloca 5 ml. de solución de sacarosa y 5 ml. de ácido clorhídrico 3 M. Calienta suavemente durante 3 minutos. Enfría, neutraliza al tornasol agregando gota a gota solución 6 M. de hidróxido de sodio.
Con 5 ml. de la solución resultante repite el ensayo con el reactivo de Fehling.

5.- Vuelca la suspensión de almidón obtenida en la experiencia 1 en 20ml. de agua en ebullición. Agita y enfría.

a) Con 3 ml. de solución realiza el ensayo con el reactivo de Fehling.

b) A 3 ml. de la solución de 5 agrega 1 gota de solución yodura.
Anota tus observaciones y saca conclusiones.

c) Al respecto de la solución de almidón agrega 5 ml. de saliva. Agita y manten la solución entre 30 y 40 grados centígrados. Cada 3 minutos retira 10 gotas de la solución y después de enfriar bajo un chorro de agua, agrega 1 gota de solución yodurada. Anota los cambios de color. Cuando la reacción no dé coloración, toma una porción para realizar con ella el ensayo con el reactivo de Fehling. Observa y saca conclusiones.

Informe: sobre las experiencias realizadas.

CUESTIONARIO SOBRE GLUCIDOS

1.- Indica en un cuadro la clasificación de los glúcidos.

2.- ¿Qué glúcidos son reductores?

3.- Escribe la ecuación correspondiente a la reacción entre glucosa y el reactivo de Tollens.

4.- Escribe la ecuación correspondiente a la reacción entre la glucosa y el reactivo de Fehling.

5.- Explica la formación de los isómeros alfa y beta de la glucosa.

6.- Fórmula cíclica de la glucosa y de la sacarosa.

7.- Explica la hidrólisis de la sacarosa.

8.- Explica la hidrólisis enzimática del almidón.

9.- Busca las aplicaciones de la celulosa.

COLEGIO NACIONAL DE SAN MIGUEL.

Esquema de un informe de trabajo práctico

1. Título. Fecha:
2. Objeto del trabajo.
3. Fundamento teórico.
4. Materiales y reactivos.
5. Procedimiento. (Indicarlo brevemente, puede ser con un esquema).
6. Observaciones: Anotar toda información de cómo fue evolucionando el trabajo.
7. Registro de datos: tablas, cuadros y gráficos. Cálculos.
8. Esquematizar los aparatos utilizados.
9. Registrar los resultados.
10. Interpretar los resultados y elaborar conclusiones.
11. Bibliografía.
12. Cútica.

Planificación del trabajo experimental

1. Leer la guía.
2. Planear las operaciones manuales.
3. Preparar el formulario del informe.
4. Seleccionar bibliografía.

Tema: Oxido - reducción -
La serie electroquímica

A) Objetivo: Interpretar una reacción redox.

Materiales:

Vaso de precipitación.

Sustancias:

$AgNO_3$. 1 M
Lámina de Cu.

Procedimiento:

1. Colocar $AgNO_3$ 1 M, en un vaso de precipitación.
   ($\frac{1}{3}$ de su altura)

2. Introduzca la lámina de Cu.
   Deje en reposo durante 10 minutos.

3. Observe todos los cambios, regístrelos e interprételos.

B) - En un vaso de precipitación con HCl 1M, coloque 1 barra de cobre y 1 barra de Zu.

- Observe e informe. Identifique el objetivo del trabajo.

C) - En un vaso de precipitación con $CuSO_4$ 1M, coloque 1 barra de Zu.

- Observe e informe. Identifique el objetivo del trabajo

Con los resultados de los trabajos A, B, C elabore una tabla según la diferente actividad de los elementos.

D) - Objetivo: Construir una tabla con metales según su facilidad de oxidación.

Materiales:
Gradilla
Tubos de ensayo

Sustancias:
Granallas de Pb
Granallas de Zu
Clavos de Fe
Alambre de Cu
Zu $(NO_3)_2$ 0,1 M

$Pb(NO_3)_2$ 0,1 M

$FeSO_4$ 0,1 M

$CuSO_4$ 0,1 M

Procedimiento:

1. 4 tubos con $CuSO_4$ 0,1 M (2 cm^3)

   agregar: a) Pb b) Zu c) Fe d) Cu

2. Dejar reposar 5 minutos.

3. Observar. Compare con trozos de metal no utilizados.

4. Repita 1-2-3 con $Pb(NO_3)_2$ 0,1 M

5. Repita 1-2-3 con $FeSO_4$ 0,1 M

6. Repita 1-2-3 con $Zu(NO_3)_2$ 0,1 M

Tema: Benceno

A) - Objetivo: Observar los caracteres organolépticos y el poder disolvente del benceno.

Materiales:

Gradilla

Tubos de ensayo

Varilla de vidrio

Sustancias:

Yodo

Aceite vegetal

Naftalino

Glucosa

Benceno

Procedimiento:

1. Observe los caracteres organolípticos del benceno.
2. Coloque en 5 tubos de ensayo.

   a) iodo b) naftalino c) glucosa d) aceite e) agua

3. Agregar un c/u 2 cm^3 de benceno.
   Agitar con varilla limpia y seca.

4. Observar.

B) - Objetivo: Conocer su actividad química.

Materiales:

Cápsula de porcelana.
Tela metálica.
Vaso de precipitación (250 ml).
Pipeta.
Pinza de madera.
Gradilla.
Tubos de ensayo.
Varilla de vidrio.

Sustancias:

Benceno
Solución diluída de $K\ MnO_4$
HNO_3 concentrado
H_2SO_4 concentrado.

Procedimiento:

1. 5 gotas de C_6H_6 en la cápsula de porcelana.
   Acerque un fósforo encendido.
   Observe la llama.

2. Ahogue la llama con la tela metálica.
   Al minuto observe la tela ¿Se trata de una combustión completa?
   Fundamente.

3. Coloque en 2 tubos de ensayo y mezcle:
   1 cm^3 de solución de $K\ MnO_4$
   1 cm^3 de C_6H_6

   - Compare el resultado obtenido en este ensayo con el que obtuvo ensayando con C_2H_2 (acetileno).
     Interprete el comportamiento del benceno en este caso de acuerdo con su estructura.

4. En 3 tubos de ensayo coloque:

   a) 1 ml de HNO_3
   b) 1,5 ml de H_2SO_4
   c) 1 ml de C_6H_6

5. Llene con agua hasta la mitad el vaso de precipitación

6. Sostenga el tubo del HNO_3 con una pinza de madera y colóquelo en un baño de agua en el vaso de precipitación.

7. Agregue lentamente el H_2SO_4 al HNO_3. Agitar.

8. Agregue el C_6H_6 lentamente y agitando hasta que observe cambios.

   Escriba la ecuación correspondiente a esta reacción e indique las propiedades del producto obtenido.

COLEGIO NACIONAL DE SAN MIGUEL

Tema: Termoquímica

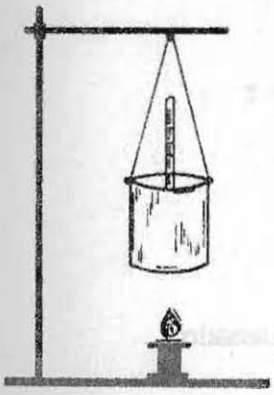
Objetivo: Determinar el calor de combustión del alcohol.

Materiales:

- Mechero de alcohol
- Termómetro de 20°C a 150°C
- Soporte
- Agarradera
- Probeta
- Balanza
- Sustancia
  . etanol
- envase cilíndrico de hojalata
- cordel
- caja de cartón sin bases (35 x 20 cm)- Sistema de protección aislante)

Procedimiento:

1. Arme el aparato y protéjalo con la caja de cartón.



2. Cargue la lata con 300 cm^3 de agua.
3. Tomar la temperatura del agua
4. Cargue el mechero con etanol. Péselo.
5. Caliente con este mechero el agua de la lata.
   (La llama no debe tocar la lata)

6. Agitar suavemente el líquido con el termómetro.
   Interrumpir el calentamiento a los 50°C.
   Anotar esta temperatura.

7. Pesar nuevamente el mechero.

8. Efectúe los cálculos.

   a) masa de alcohol consumida en la combustión.
      (mi) masa inicial =
      (mf) masa final =
      (m) masa del alcohol =

$$\boxed{m = mi - mf}$$

   b) temperatura del agua
      (ti) temperatura inicial =
      (tf) temperatura final =
      (t) variación de temperatura del agua =

$$\boxed{\Delta t = tf - ti}$$

   c) Volumen del agua =

   d) (m_a) masa del agua =

   e) (Q) Cant.de calor necesaria para producir Δt en el agua

$$\boxed{Q = m_a \cdot c \cdot \Delta t}$$

      (c) calor específico del agua = 1 $\frac{cal}{g°C}$

   f) Calor de combustión por gramo de alcohol quemado

$$\boxed{\frac{Q}{m}}$$

Conteste este cuestionario y ubique el contenido de las mismas en la parte del informe que Ud. considere conveniente,

1. ¿Qué entiende por reacción exotérmica?

2. ¿Qué reacción exotérmica se produjo durante esta experiencia?

3. ¿Cómo midió el calor que se liberó?

4. Para calcular el calor de reacción solamente se consideró el calentamiento del agua.

Haga una lista con los materiales que se calentaron a expensas del calor producido por esta combustión.

5. ¿Cree Ud. que el valor real será mayor o menor que el calculado_ Fundamente la respuesta.

La diagramación de esta publicación fue realizada por el personal de Graficación y Diseño, contratado por la Organización de los Estados Americanos, e impreso en el Servicio Reprográfico de la Dirección Nacional de Investigación, Experimentación y Perfeccionamiento Educativo.

(DIEPE)

Junio de 1978

Reimpresión - Tirada: 500 ejemplares

MECANISMOS DE REACCIÓN.

PROF. JAVIER A. VOCOS GARCÍA.

MECANISMOS DE REACCION

Los mecanismos de reacción constituyen un campo teórico que ha ocupado de manera intensa la atención de los químicos durante las últimas décadas.

Un campo excitante de la química moderna es la investigación de los mecanismos de reacción. Los químicos desean saber cómo ocurren las reacciones. Hay más en el estudio de los mecanismos de reacción que el simple desafío al intelecto. Entender los mecanismos de reacción puede hacer posible seleccionar las condiciones de reacción que conducen a un rendimiento superior de los productos deseados y un rendimiento inferior de los indeseables, en procesos industriales importantes.

"Por mecanismo de reacción se entiende la serie real de pasos discretos que intervienen en la transformación de las sustancias reaccionantes, en los productos"

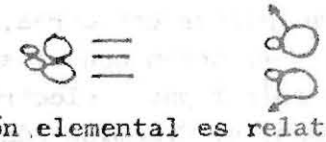
Muchas son las publicaciones en forma de revistas de literatura científica, folletos, monografías que tratan todos los avances de la Química y los interrogantes que dejan tales adelantos y que a veces por su diversidad y complejidad crean serios problemas pedagógicos, por ello este tipo de charlas entre docentes amigos de la química benefician la enseñanza de la misma, tratando de clarificar, en la medida de nuestras limitaciones, temas que de otro modo serían difíciles de abordar.

Una reacción química puede ocurrir en una sola etapa, llamada reacción elemental o en una serie de etapas. El camino pricipal en la reacción de H y I para dar yoduro de hidrógeno es la reacción elemental:

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2IH$$

Esta reacción ocurre como se representa en la siguiente figura:

las moléculas reaccionantes se proximan. Luego ellas chocan con la energía y orientación apropiadas y finalmente las moléculas producidas se separan



Esta reacción elemental es relativamente sencilla: implica la ruptura de dos enlaces covalentes y la formación de otros dos enlaces covalentes.

No se debe esperar sin embargo que una reacción proceda por un mecanismo sólo porque la ecuación de la reacción total es simple. Incluso una reacción con estequiometría sencilla puede ocurrir por una serie de etapas. Tal el caso de la reacción entre los gases de hidrógeno y bromo para dar bromuro de hidrógeno.

$$H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HBr$$

Los estudios cinéticos han demostrado que esta reacción tiene lugar por el siguiente mecanismo:

$$Br_2 \rightleftharpoons 2Br$$

$$Br + H_2 \longrightarrow HBr + H$$

$$H + Br_2 \longrightarrow HBr + Br$$

Constituyendo la reacción neta la suma de las dos reacciones últimas. La primera reacción suministra átomos de bromo para iniciar la serie de dos reacciones que pueden repetirse de nuevo muchas veces.

Este mecanismo de reacción se llama un mecanismo en cadena. Aunque el principal camino para la reacción hidrógeno-yodo es la reacción elemental simple ya discutida, un mecanismo en cadena se va haciendo cada vez más importante a temperaturas eleva-

das. La reacción hidrógeno-cloro posee un razgo no compartido por las reacciones hidrógeno- yodo e hidrógeno-bromo. Bajo ciertas condiciones experimentales las mezclas hidrógeno-cloro explotan. Esto es causado por la gran cantidad de calor desprendido en la reacción:

$$H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2\,HCl$$

A medida que la reacción transcurre el calor desprendido eleva la temperatura y hace que la reacción ocurra más rapidamente lo cuallibera más calor, esto hace que se produzca la explosión.

Sería largo enunciar y más exponer los distintos casos que se plantean dentro de las sustancias inorgánicas aunque los mecanismos no difieren muchos entre sí, pero tendríamos que hacer incursión en cinética, química, leyes de velocidad de reacción, curvas de energía, equilibrio químico, catálisis etc.

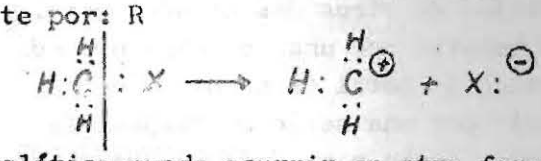
Por ello nos vamos a referir a los mecanismos de reacción en las sustancias orgánicas ya que presentan interesantes casos.

El conocimiento de los tres procesos de ruptura de enlaces más importante ha esclarecido los mecanismos de reacción ayudando a comprenderlos.

Consideremos la molécula hipotética CH_3 :X e imaginemos todas las maneras posibles de romper el enlace entre el átomo de C y el grupo X. Cada uno de estos tipos de ruptura se puede observar experimentalmente

Esta forma de ruptura se denomina ruptura de enlace HOMOLITICA, un electrón de los dos que componen el enlace se va con cada uno de los grupos que se separan, resultando dos fragmentos electricamente neutros, átomo o radicales libres ninguno de los dos posee carga eléctrica y que la característica común a ambos es la de tener un electrón desapareado.

Las rupturas HETEROLITICAS dan lugar a fragmentos con carga. Cuando dos electrones del enlace abandonan el grupo orgánico y permanecen con el sustituyente X que se separa, el fragmento orgánico resultante que sólo tiene 6 electrones apareados y soporta una carga positiva en el átomo de cargono, se denomina ión carbonio y se representan generalmente por: R



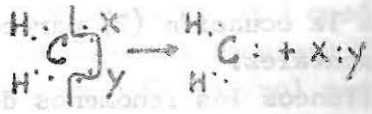
La ruptura heterolítica puede ocurrir en otra forma en la que los dos electrones del enlace se quedan con el grupo orgánico dando lugar a un carbanión R el cual tiene 8 electrones apareados y soporta una carga negativa en su átomo de carbono.

Procesos análogos de ruptura heterolítica y homolítica a toros enlaces químicos conducen de manera similar a fragmentos iónicos con carga positiva o negativa por ejemplo $R:\ddot{S}^{\oplus}$ y $R:\ddot{O}^{\ominus}$ a radicales libres neutros como: $R:\ddot{O}:$

Los fragmentos resultantes de estos procesos son altamente reactivos y de ordinario reaccionan muy rapidamente con otras moléculas de su alrededor. Cuando esto ocurre constituyen los intermedios transitorios. Son de vida muy corta para poderlos examinar por métodos físicos y químicos.

Unos estudios que comenzaron en 1930 han conducido al conocimiento de un cuarto tipo de intermedios transitorios de reacción: los carbenos

Puede imaginarse que el fragmento CH_2 llamado carbeno o metileno se produce por una fisión homólitica de la siguiente manera:



Si bien estos radicales carbenos no son tan importantes como los otros iones participan en numerosas reacciones.

Condiciones experimentales

Existen condiciones experimentales características que favorecen cada uno de los tipos más importantes de mecanismos de reacción: iónico o por radicales libres:

IONICO

1) Tienen lugar en solución y sólo muy raramente en fase gaseosa.
2) Se producen en disolvente polares; la polaridad del disolvente influye en las reacciones
3) Los ácidos y las bases la catalizan.
4) La velocidad de reacción aumenta al crecer la temperatura pero no se afectan por la luz, sustancias productoras de radicales libres o inhibidoras de radicales libres.
5) No son autocatalíticas, es decir la velocidad de reacción es uniforme

RADICALES LIBRES

1) Tienen lugar en fase gaseosa o en disolventes no polares
2) Catalizadas por la luz y por sustancias(peróxidos)que se descomponen originando radicales libres
3) Algunas sólo transcurren a altas temperaturas.
4) Las velocidades de reacción no varían demasiado con la temperatura Las velocidades de las reacciones en fase gaseosa están influídas por la forma y tamaño de la vasija.
5) Las reacciones se inhiben por sustancias atrapadoras de radicales (hidroquinona)
6) A menudo son autocatalíticas es decir a medida que la reacción transcurre la velocidad va cediendo.

Sabemos que la mayoría de las reacciones orgánicas se pueden clasificar en un cierto número de tipos, relativamente pequeño:

Sustitución homolítica:

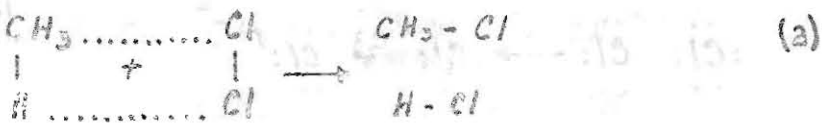
Tomemos como ejemplo la halogenación de alcanos, reacción de gran importancia no sólo por las aplicaciones técnicas de los derivados halogenados de alquilo sino también por constituir la forma de incorporar un grupo funcional a la estructura de los hidrocarburos saturados alifáticos que permite su ulterior transformación en otros compuestos. Una reacción muy simple de halogenación es la monocloración del metano para la formación del monoclorometano o cloruro de metilo:

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl \qquad (1)$$

Esta reacción no se produce en la oscuridad con velocidad medible; pero en cambio la velocidad de formación de los productos es muy rápida si la mezcla de los reactivos se expone a la luz solar o se irradia tanto con lux visible como con radiación ultravioleta.

Trataremos de explicarla por medio de un mecanismo.

Una posibilidad puede ser un choque eficaz de una molécula de metano y otra de cloro, del cual resulte la rotura simultánea de las uniones C-H y Cl-Cl y la formación de las uniones C-Cl y Cl-H; pero tal supuesto no es compatible con un hecho experimental: la presencia de la luz para que, por una acción fotoquímica, se produzca la reacción



(2)

Este mecanismo de la reacción, en un solo paso, según la ecuación (2) parece inadmisible por no ser consistente con los hechos experimentales.

Cabe también imaginar mecanismos en que no sean simultáneos los fenómenos de formación y rotura de las uniones químicas. Uno puede ser:

$$Cl_2 \xrightarrow{\text{reac. lenta}} 2\,Cl \qquad (3)$$

$$CH_4 \xrightarrow{\text{reac. lenta}} CH_3\cdot + H. \qquad (4)$$

$$Cl. + CH_3\cdot \xrightarrow{\text{reac. rápida}} CH_3 : Cl \qquad (5)$$

$$Cl. + H. \xrightarrow{\text{reac. rápida}} Cl : H \qquad (6)$$

Habría primero dos procesos lentos de disociación de las moléculas en átomos de cloro e hidrógeno y en el radical libre metilo, seguidos de procesos rápidos de recombinación entre sí para dar los productos de la reacción.

La energía de disociación de las uniones químicas rotas en los procesos indicados en las ecuaciones (3) y (4) son respectivamente 100Kcal/mol y 70 Kcal/mol lo cual indica a las claras que en un proceso de fotoactivación por absorción de la luz es más probable que la energía fotoquímica sea absorbida, por el cloro que tiene color, que por el metano que no lo tiene , produciéndose la reacción (3) de preferencia a la (4).

En consecuencia, los átomos de cloro serían los primeros reactivos formados en la ecuación (1), los cuales a su vez atacaría a las moléculas de metano según:

$$Cl. + H : CH_3 \longrightarrow Cl : H + CH_3. \qquad (7)$$

Esta reacción es factible, porque el intercambio de energía necesaria para que se produzca es practicamente nulo, pues la energía de unión C-H en el metano y la de unión H-CL en el cloruro de hidrógeno son casi equivalentes. En consecuencia se compensan los intercambios de energía por rotura y por formación de las dos uniones.

El radical libre metilo $CH_3.$, atacaría a una molécula de cloro (8) y el proceso fotoquímico iniciado según la ecuación (3) y propagado (7) y (8)

$$CH_3. + Cl : Cl \longrightarrow CH_3 : Cl + Cl. \qquad (8)$$

proseguiría hasta que ocurrieran algunos de los siguientes procesos de terminación:

$$CH_3. + Cl. \longrightarrow CH_3 : Cl \qquad (9)$$

$$Cl. + Cl. \longrightarrow Cl : Cl \qquad (10)$$

$$CH_3\cdot + CH_3\cdot \longrightarrow CH_3 : CH_3 \qquad (11)$$

Estas reacciones interrumpen la repetición de las secuencias (7) y (8) porque eliminan de la cadena de reacciones, a los átomos de cloro, a los radicales metilos, o a ambos.

En la discusión de las distintas posibilidades, no puede dejar de considerarse la alternativa que representa la ecuación (12)

$$Cl - Cl \longrightarrow Cl^- + Cl^+$$

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \ \ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \longrightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^- + \ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^+ \qquad (12)$$

Esta posibilidad queda sin embargo invalidada porque la disociación iónica de la unión Cl-Cl requiere 270 Kcal/mol es decir mucho más que la homolítica que sólo requiere 100 Kcal/mol como ya se indicó.

REACCIONES DE ADICION

Sabemos que los alquenos son susceptibles de dar reacciones de adición

$$\diagup C = C \diagdown + XX' \dashrightarrow -\overset{X}{\overset{|}{C}} - \overset{X'}{\overset{|}{C}} - \qquad (1)$$

La diferencia entre las energías de unión de los dos enlaces C-C, de la unión etilénica, queda claramente señalada por el hecho que mientras una es susceptible de rotura la otra no. El reactivo XX' puede representar a una gama muy variada de sustancias:

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \dashrightarrow ClH_2C - CH_2Cl \qquad (2)$$

$$CH_2 = CH_2 + BrOH \dashrightarrow OHH_2C - CH_2Br \qquad (3)$$

$$CH_2 = CH_2 + ClH \dashrightarrow H_3C - CH_2Cl \qquad (4)$$

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \dashrightarrow H_3C \cdots CH_2OH \qquad (5)$$

$$CH_2 = CH_2 + H_2 \xrightarrow{\text{catalz.}} H_3C \cdots CH_3 \qquad (6)$$

La ecuación (2) corresponde al ejemplo más sencillo para obtener derivados 1, 2 dihalogenados a partir de olefinas. Esta reacción y la del metano con el cloro constituyen dos métodos para obtener derivados halogenados de los hidrocarburos (Sustitución y adición).

Pero si bien los dos son derivados halogenados, las reacciones son diferentes, no sólo en el tipo de derivado que se obtiene, sino tambien enlo que respecta a las condiciones experimentales para obtenerlos, ya que en los alquenos no necesitamos una fotoactivación, sino que aún en la oscuridad se realiza con rapidez y en su transcurso no se observa la formación de átomos o de radicales libres.

Como los casos de las ecusciones (7) y (8) no se producen en la adición de halógenos, lo que significa que la reacción no se rompe la molécula del halógeno por un proceso de homólisis, por consiguiente se produce una heterólisis del tipo representado en la ecuación (9)

$$Br : Br \dashrightarrow 2\,Br. \qquad (7)$$

$$Br. + H : \overset{|}{\underset{|}{C}} - \dashrightarrow Br : H + \cdot\overset{|}{\underset{|}{C}} - \qquad (8)$$

$$:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Br}}: \Big| :\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Br}}: + :\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Br}} \qquad Br : Br \cdots Br^- + Br^+ \qquad (9)$$

Teniendo en cuenta esto, la reacción puede interpretarse pensando que en el etileno hay un pequeño número de moléculas que presentan asimetría electrónica, comola señalada en la ecuación (10) y que el átomo de carbono deficiente en electrones, se coordina por ataque nucleofílico con el ión bromuro, mientras que el ión brominio se

$$H_2C : : CH_2 \dashrightarrow H_2C^+ - CH_2^- \qquad (10)$$

$$H_2C : : CH_2 \dashrightarrow H_2C \cdots \ddot{C}H_2$$

cordina con el átomo de carbono del doble enlace de alta densidad electrónica ecuación (11)

$$CH_2 = CH_2 + Br \;\Big\}\; :Br \longrightarrow C^{+}H_2 - CH_2 - Br + Br^{-} \longrightarrow Br\,CH_2 - CH_2\,Br \qquad (11)$$

Este mecanismo se confirma experimentalmente agregando al sistema etileno-bromo una pequeña cantidad de HCL gaseoso. En esas condiciones además de 1-2 dibromoetano y 1-cloroetano se aisla entre los productos de la reacción el -1 cloro-2 bromo etano que se explica pensando que se forma en primer término el ión carbonio (grupo con un átomo de carbono deficiente en dos electrones) y por él compiten los reactivos nucleofílicos (átomos o frupos de átomos con pares de electrones coordinables en un centro de baja densidad electrónica) que haya presentes.

$$CH_2 = CH_2 \quad Br \quad :Br \text{---} CH_2 \text{--} CH_2\,Br \;\underset{(ClHgas)}{\overset{Cl^-}{\text{-----}}}\; ClCH_2 \text{--} CH_2\,Br \qquad (12)$$

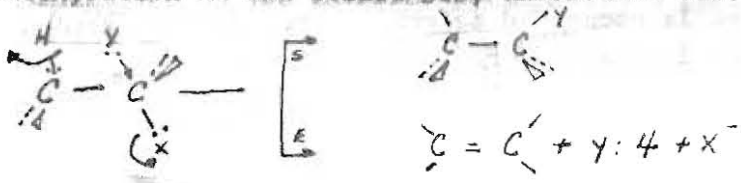
El mecanismo mencionado es similar en las reacciones (2) a (6) es decir en todas se produce una polarización.

REACCIONES DE ELIMINACION

Los compuestos de estructura general $\diagdown CH - CX \diagup$ en los cuales X puede representar algunos de los siguientes grupos funcionales: CL, Br, I, OOO-OH3, SR2, NR3 puede formar **olefinas** con nucleófilos, como los hidróxidos alcalinos (OH) los alcoholatos etc.

$$Y: + -\overset{H}{C} - \;\; C : X \longrightarrow C = C + YH + X^{-} \qquad (1)$$

Estas reacciones de elinación se producen en muchos casos en condiciones similares a las que dan productos de sustitución nucleófilica, y la mayor o menor importancia relativa del proceso de eliminación respecto del de sustitución, depende además de la estructura del sustracto de las condiciones experimentales elegidas: temperatura, concentración de las soluciones, disolvente etc.



(2)

En la estructura de RX, tanto la estructura de R, como la de X, influyen en la velocidad relativa de los procesos de sustitución y de eliminación.

Por ejemplo, si el átomo de carbono unido directamente a X, en R, es terciario, la formación de olefina predomina netamente; si es secundario, la importancia relativa de la reacción de eliminación respecto de la sustitución a igualdad de los demás factores de influencia, es menor; y es menor aún, si dicho átomo de C es primario. Por ejemplo en la reacción del bromuro de metilo terciario con hidróxido de sodio en etanol se obtiene casi exclusivamente isobutileno (metil propano)

$$CH_3 - \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}} - Br + HO^{-} \longrightarrow CH_2 = \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}} + Br^{-} + H_2O \qquad (3)$$

El grupo X también influye en la importancia relativa de las dos reacciones; por ejemplo: hay condiciones experimentales en las que predomina el derivado de sustitución, como ocurre cuando se emplea el compuesto halogenado, mientras que con la sal detrimetilamonio respectiva predomina netamente la reacción de eliminación.

$$CH_3 - Cl_2 + HO^- \dashrightarrow CH_3 - CH_2OH + Br^- \qquad (4)$$

$$CH_2 - CH_3 - N^+(CH_3)_3 + HO^- \dashrightarrow CH_2 = CH_2 + N(CH_3)_3 + H_2O \qquad (5)$$

Precisamente en la reacción (5) se basa el método de Hofman de obtención del etileno, por alquilación a fondo del amoníaco, o de aminas terciarias, con formación de la sal de amonio cuaternario

$$(CH_3)N + BrC_2H_5 \longrightarrow (CH_3)_3N^+C_2H_5 + Br^- \qquad (6)$$

$$HO^- + \overset{H}{\ddot{C}}H_2 - CH_2 - N^+(CH_3)_3 \longrightarrow H_2O + CH_2 = CH_2 + N(CH_3)_3 \qquad (7)$$

El solvente tiene también un efecto importante sobre la reactividad. En reacciones por mecanismo unimolecular, en las cuales el primer paso es la ionización del sustracto RX, es de esperar que un solvente dé alto poder ionizante, por una alta constante dieléctrica, favorezca el proceso, pues los iones formados se estabilizarán, por solvatación, relativamente más.

$$RX \dashrightarrow \overset{\delta+}{R} \ldots\ldots \overset{\delta-}{X} \quad R^+ + X^- \qquad (8)$$

En consecuencia la reactividad del sustracto RX será mayor en el solvente que lo ionice más, favoreciendo así una mayor concentración del ión carbonio R.

En las reacciones de eliminación se reconocen dos mecanismos: el unimolecular o E y el bimolecular o E representados por las ecuaciones (8) y (9) respectivamente.

$$E_1 \left\{ \begin{array}{ll} -\overset{H}{\overset{|}{C}}-\overset{|}{C}-X \underset{}{\overset{\text{Proc. lento}}{\rightleftharpoons}} -\overset{H}{\overset{|}{C}}-\overset{|}{C}^+ + X^- & (8) \\ \ddot{Y} + -\overset{H}{\overset{|}{C}}-\overset{|}{C}^+ \xrightarrow{\text{Proc. rápido}} YH + \overset{\backslash}{C}=\overset{/}{C} & (8') \end{array} \right.$$

$$E_2 \qquad \ddot{Y} + -\overset{H}{\overset{|}{C}}-\overset{|}{C}-X \longrightarrow YH + \overset{\backslash}{C}=\overset{/}{C} + X^- \qquad (9)$$

En el caso del mecanismo E (8) y (8') el nucléofilo Y no interacciona directamente con el sustracto RX sino con el catión R, el cual una vez formado se estabiliza perdiendo por acción del nucléofilo Y un protón en el átomo de C vecino. Con este fenómeno puede competir la coordinación del nucléofico Y con el átomo de C X-sustituído dando el producto de sustitución.

La ecuación (10) ejemplifica, con el cloruro de butilo terciario la simultaneidad de los mecanismos E_1 y Sn_1 (mecanismos unimoleculares de eliminación y de sustitución)

$$CH_3 - \overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}} - Cl \longrightarrow CH_3 - \overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C^+}}}} + Cl^- \longrightarrow \begin{cases} CH_2 = C\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} & E_1 \\ \xrightarrow{H_2O} CH_3 - \overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}} - OH & Sn_1 \end{cases}$$

Mediante un experimento elegante de diseño simple ha podido verificarse este mecanismo, al comparar la relación olefina: alcohol obtenida en la hidrólisis del cloruro de butilo terciario con la obtenida del bromuro de butilo terciario en análogas condiciones experimentales (concentración de los reactivos, solvente y temperatura)

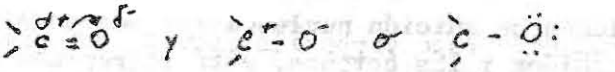
Esta relación debe ser igual para ambos sustractos, pues en principio, la cantidad relativa de olefina formada respecto de la del alcohol depende, en ambos casos, de los mismos factores actuantes sobre el mismo ión carbonio $(CH_3)_3C$.

Otra prueba experimental de que una reacción de eliminación ajusta el proceso unimolecular resulta de la falta de variación de la velocidad de reacción en función de variaciones de pH cuando las reacciones se efectúan en medio acuoso. En efecto cualquiera sea la concentración de ión hidronio, y por consiguiente, del nucleófilo HO según el equilibrio (12) tanto la velocidad de formación del catión carbonio, como la razón de olefina formada a la de productos totales, es independiente de la concentración de ión oxhidrilo presente en el medio de reacción.

$$2\,H_2O \text{ --- } H_3O^+ + HO^-$$

REACCIONES DE ADICION EN GRUPOS CARBONILOS

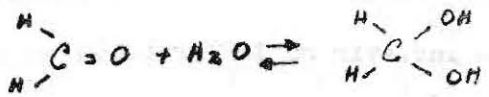
Las numerosas e importantes reacciones de adición en grupos carbonilo reflejan la gran reactividad de este grupo funcional, C=O interpretables en estructuras polares del tipo:



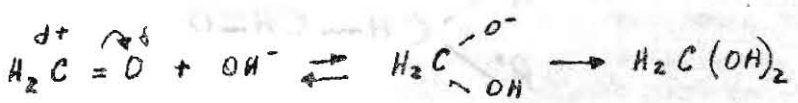
que son debidas a la diferente electronegatividad del oxígeno y del Carbono.

Esta polaridad del grupo carbonilo se manifiesta en numerosas propiedades de aldehídos y cetonas y también de ácidos carboxílicos y sus derivados funcionales (ésteres, anhídridos, halogenuros de ácidos, amidas).

El término más simple de todos estos compuestos, el formaldehido, se hidrata reversiblemente a temperatura ambiente, según la ecuación:

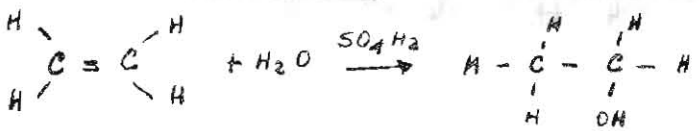


(1)



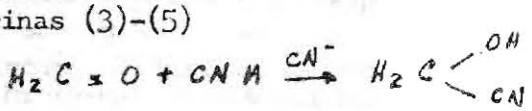
(1')

Esta reacción es formalmente similar a la hidratación del etileno (2), pero desde el punto de vista experimental son dos reacciones muy distintas, pues la hidratación del etileno sólo se produce hidratando a la olefina con ácidos.

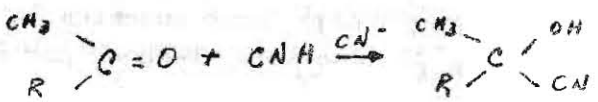


(2)

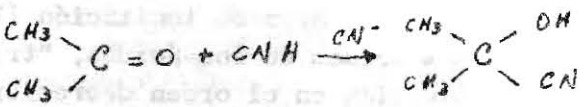
La acumulación de grupos metilo sobre la estructura del formaldehido para pasar al acetaldehido y la cetona, mantiene, si bien modificadas, las propiedades del formaldehido asociadas con la polarización del grupo carbonilo. Por ejemplo los tres compuestos forman al ser catalizadas por el ión cianuro, las respectivas cianhidrinas (3)-(5)



(3)

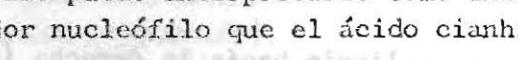


(4)



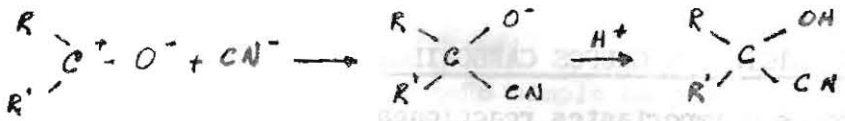
(5)

Es necesario la presencia del ión cianuro, o de una base que lo forme como indica la reacción (6) para que las reacciones (3) y (5) se produzcan con velocidad apreciable, pues sin él, la formación de la cianhidrina es lenta. El agregado necesario de la base puede interpretarse como una demostración de que el ión cianuro es mucho mejor nucleófilo que el ácido cianhídrico libre



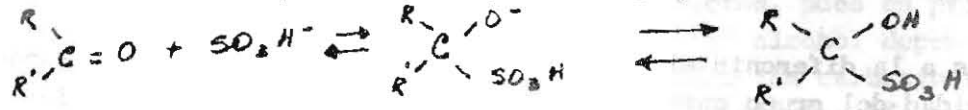
(6)

El mecanismo de las reacciones (3)-(5) pudiera consistir en un ataque nucleofílico del ión cianuro al grupo carbonilo, seguido por su estabilización mediante la fijación de un protón del medio acuoso (ecuación 7).

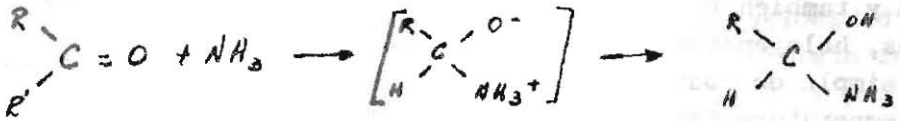


(7)

Otras reacciones de adición nucleofílica sobre un grupo carbonilo, especificamente de los aldehidos y las cetonas, están agrupadas en las ecuaciones (8) y (9)

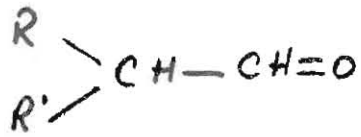


(8)

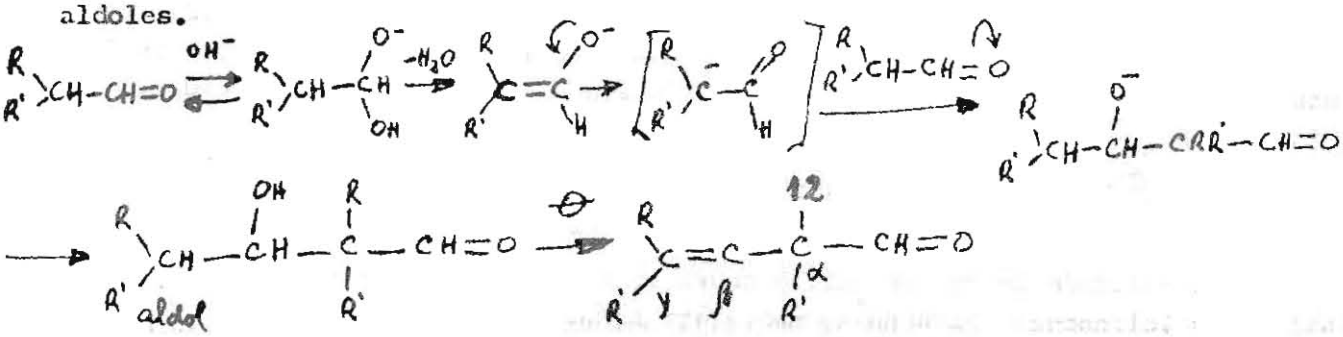


(9)

De la misma manera podríamos insistir en la formación de hidrazonas y oximas. Los aldehidos de tipo:



dan en cambio en condiciones experimentales similares (medio alcalino fuerte) los aldoles.



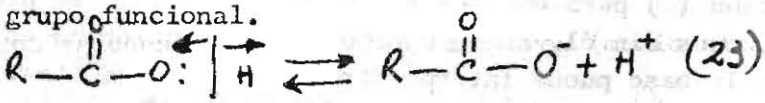
Otro grupo importante de reacciones del grupo carbonilo se refiere a la química de los ácidos carboxílicos y de sus derivados de tipo (cloruros de ácidos, amidas, esteres, anídridos etc.) y están asociadas por características propias de estas funciones. Presenta acidez de ionización y acidez total.

$$R-CO_2H + H_2O \rightleftharpoons R-CO_2^- + H_3O^+ \quad (21)$$

$$R-CO_2H + OH^- \rightarrow R-CO_2^- + H_2O \quad (22)$$

Sobre el mayor o menor desplazamiento del equilibrio de ionización (21) influye la naturaleza de R; por ejemplo las fuerzas ácidas de los ácidos, "tri", "di", monocloroacético, fórmico, acético, propiónico varían en el orden decreciente mencionado.

La ionización del grupo carboxilo resulta de una repulsión oxígeno-hidrógeno en el oxhidrilo del grupo funcional.



(23)

El desplazamiento de este equilibrio hacia la derecha (mayor disociación del ácido se verá favorecido por factores de estructura en R que aumenten la densidad electrónica en el átomo de C del grupo carboxilo y se verá atenuada por estructuras de R que tengan efectos electrónicos opuestos.

Dado que el ácido fórmico, es más fuerte que el acético y este que el propiónico se deduce que el reemplazo del hidrógeno por el o los grupos metilo y etilo influye en el sentido de desplazar el equilibreio de ionización hacia la izquierda, es decir que los alquilos determinan un aumento de la densidad electrónica en el grupo carboxiloy, en consecuencia, la unión O-H es más fuerte y menos disociable.

Este efecto "donante" de electrones de los grupos alquilo se denomina efecto inductivo y se simboliza de la siguiente forma:

$$+I;\ CH_3 \rightarrow CO_2H\ ;\quad CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow CO_2H \quad \text{y} \quad C_2H_5 \rightarrow CO_2H$$

$$Cl_3C - CO_2H > Cl_2CH - CO_2H > ClCH_2 - CO_2H > CH_3 - CO_2H$$

El efecto de los átomos de cloro sobre la acidez de los ácidos cloroacéticos se debe al efecto inductivo negativo, -I, de los mismos, resultante de un efecto de polarización electrostática de sentido opuesto al que producen los alquilos, definido como I^+

REACCIONES DE SUSTITUCION ELECTROFILICA DE COMPUESTOS AROMATICOS

Las ecuaciones (1)-(8) corresponden a algunas de las reacciones más importantes del benceno y de sus hidrocarburos relacionados simples (tolueno, xilenos, naftaleno, antraceno, etc). Estas reacciones reciben el nombre genérico de reacciones de sustitución electrofílica aromática.

$$C_6H_6 + NO_3H \xrightarrow{SO_4H_2} C_6H_5NO_2 + H_2O \qquad (1)$$

$$C_6H_6 + NO_3H + SO_4H_2 \longrightarrow C_6H_5NO_2 + H_3O^+ + SO_4H^- \qquad (2)$$

$$C_6H_6 + NO_2^+ \xrightarrow{H^+} C_6H_5NO_2 + H^+ \qquad (3)$$

$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{Cl_3Fe} C_6H_5Cl + ClH \text{ GASEOSO} \qquad (4)$$

$$C_6H_6 + Cl^+ \longrightarrow C_6H_5Cl + H^+ \qquad (5)$$

$$C_6H_6 + SO_4H_2 \rightleftharpoons C_6H_5SO_3H + H_2O \qquad (6)$$

$$C_6H_6 + SO_3 \rightleftharpoons C_6H_5SO_3H \rightarrow (C_6H_5SO_3^- + H^+) \qquad (7)$$

$$C_6H_6 + RX \xrightarrow{Cl_3Al} C_6H_5R + XH$$

El quid fundamental en todas ellas es la ruptura heterolítica de uniones C-H y las formaciones de uniones carbono-reactivo que, por ser reactivos electrofílicos, definen las reacciones como de sustitución electrofílica aromática.

Otro punto que conviene señalar es que el reactivo electrofílico puede ser directamente la especie química agregada como reactivo el medio de reacción o una entidad derivada de la misma formada en una reacción accesoria y previa a la principal Ilustran este punto las ecuaciones (1) (2) y (3) referentes a la nitración del benceno.

La ecuación (1) indica que en la reacción del ácido nítrico con el benceno se forma, en presencia de ácido sulfúrico, el producto nitrobenceno y también agua; pero la misma es muy imprecisa en lo referente a la actuación del ácido nítrico y del ácido sulfúrico. Tampoco nos informa sobre cualquier reacción posterior, en medio tán ácido del agua(su proporción).

La ecuación (2) es más explícita desde el punto de vista estequiometrico, pues indica claramente las relaciones molares estequiométricas tanto de los reactivos como de los productos.

Otra versión de la ecuación (2) es la (3) la cual indica que el ión nitronio, NO_2 es específicamente el reactivo electrofílico que sustituye a uno de los hidrógenos del benceno, liberando un protón en el proceso de sustitución. Esta ecuación no da, sim embar o, detalles de la formación del ión reactivo.

Las ecuaciones (1), (2) y (3) aportan diferentes datos de la reacción, pero ninguna da información completa sobre el proceso de la nitración, el cual puede, en cambio representarse por las ecuaciones (9)-(11)

$$NO_3H + SO_4H_2 \rightleftharpoons NO_3H_2^+ + SO_4H^- \qquad (9)$$

$$NO_3H_2^+ \rightleftharpoons NO_2^+ + H_2O \qquad (10)$$

$$NO_2^+ + C_6H_6 \longrightarrow \left(C_6H_5 \begin{smallmatrix} H \\ NO_2 \end{smallmatrix}\right)^+ \qquad (11)$$

$$\left(C_6H_5 \begin{smallmatrix} H \\ NO_2 \end{smallmatrix}\right)^+ \longrightarrow C_6H_5NO_2 + H^+ \qquad (12)$$

$$SO_4H_2 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + SO_4H^- \qquad (13)$$

Las ecuaciones 11 y 12 se refieren a los procesos de coordinación del ión nitronio, y de catabilización del compuesto intermedio así formado por segregación de un protón. Estos son los procesos de nitración propiamente dichos. Las reacciones 9, 10 y 13 pueden resumirse en la (14) y se refieren a la formación del ión nitronio. Estas reacciones (11) y (12) no son aplicables al proceso de sustitución en sí, pero son importantes para comprender, no sólo la formación del ión nitronio, sino porque la nitración aromática es un proceso electrofílico en el cual interviene el

$$NO_3H + 2\,SO_4H_2 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_3O^+ + 2\,SO_4H^-$$

ión nitronio como reactivo. La ecuación (14) está apoyada en varios hechos experimentales. El descenso del punto de fusión de mezclas de ácido sulfúrico y ácido nítrico (crioscopías de mezclas sulfonítricas) se explica basándose en que por cada mol de ácido nítrico disuelto en ácido sulfúrico concentrado se forman cuatro partículas; el ión nitronio que es una de estas cuatro partículas del segundo miembro de la ecuación (14) puede reconocerse por espectroscopia Raman. Los espectros de este tipo acusan la presencia, en mezclas sulfonítricas, de una entidad centrosimétrica O=N=O, de estructura isoelectrónica respecto de la del anhídrido carbónico.

Los diagramas de difracción de rayos X por cristales de pentóxido de nitrógeno y perclorato de nitronio, respectivamente, N_2O_5 y ClO_4N, ofrecen otro elemento de convicción acerca de la existencia del ión nitronio, pues solo son explicables atribuyendo a estos compuestos las estructuras iónicas NO_3, NO_2 y ClO_4 NO_2.

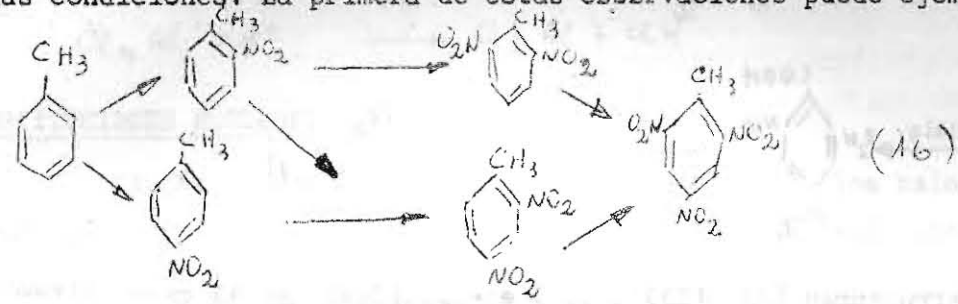
A esto podemos agregar que en la nitración aromática no se observa un efecto isotópico del deuterio; el bencenoy el hexadeuterobenceno se nitran con igual velocidad, esto significa que tanto uno como otro, la cinética del proceso de nitración está regida por la velocidad de formación de los complejos:

$$(C_6H_5NO_2H)^+ \quad y \quad (C_6D_5NO_2D)^+$$

y no por la expulsión del protón o del deuterón, el cual en consecuencia se deduce que es expulsado en un proceso rápido.

Además del mecanismo general de la nitración aromática se han estudiado con particular interés otros dos aspectos de la nitración: el estudio comparativo de la reactividad de distintos compuestos en la nitración, y el análisis del efecto orientador en la entrada de un nuevo nitrogrupo, de los sustituyentes presentes en el núbleo. En la nitración de alquilbencenos (RC_6H_5), se ha observado una marcada preferencia a la sustitución en las posiciones orto-y para- al sustituyente y también

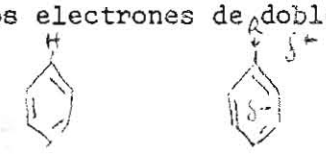
que en todos compuestos la reactividad es mayor que la del benceno en análogas condiciones. La primera de estas observaciones puede ejemplificarse



(16)

En la mononitración, el efecto orientador hacia las posiciones orto y para del grupo metilo es tan intenso que sólo aisla como producto secundario 3% de metanitrotolueno. En el 97% restante están en la proporción 2:1, la proporción de los isómeros orto: para. En cuanto a la velocidad de reacción podemos considerar que la velocidad de nitración en el tolueno es 24 veveces mayor que en el benceno, se sobreentiende en igualdad de condiciones experimentales (reactivos, concentraciones, temperatura, etc.).

El efecto de los alquilos es, por consiguiente, favorable a una mayor reactividad del núcleo en la reacción. Este efecto se manifiesta diferencialmente en las posiciones orto y para, más que en las posiciones meta y se puede interpretar basándose en el efecto inductivo poitivo de los alquilos sobre el núcleo aromático, el cual determinaría una mayor densidad electrónica general en el anillo y polarizaciones preferenciales en orto- y para - dentro del sistema de los electrones de doble unión

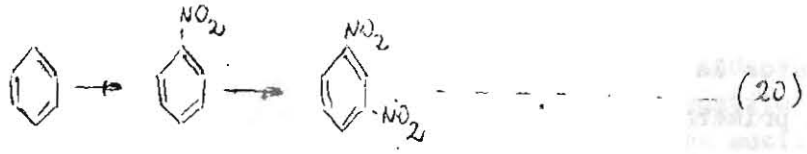


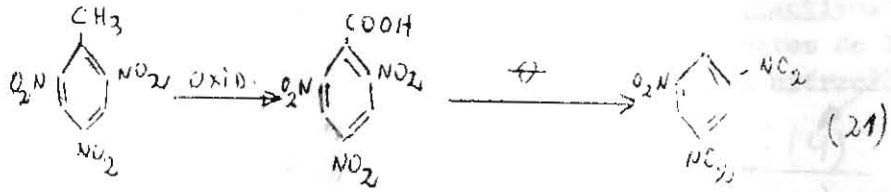
(17)

(18)

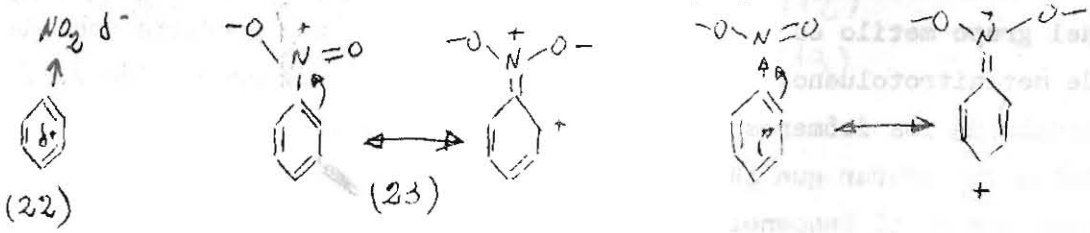
(19)

El benceno se nitra a monitrobenceno con mezcla sulfonítrica en condiciones relativamente suaves, en cambio su segunda mononitración para obtener el meta dinitrobenceno exige condiciones experimentales netamente más intensas, entre ellas mayor temperatura y tiempo de reacción, así como una mayor concentración de los reactivos nitrantes. Y todavía la desactivación es más intensa cuando se pretende introducir el tercer grupo nitro. Esta dificultad se resuelve de diversas maneras. Una de ellas consiste en oxidar el 2,4, 6 trinitrotulueno, dando lugar al ácido 2,4,6 trinitrobenzoico y luego decarboxilar termicamente a este compuesto.





Las estructuras (22) (23) y (24) ejemplifican con el grupo nitro esta combinación con efectos electrónicos superpuestos



Volviendo al análisis de las ecuaciones (4)-(8). En la ecuación (4) el agente electrofílico es el cation clorinio, que se forma porque el transportador de halógenos heteroliza la molécula de cloro aceptando en su molécula por coordinación, un ión cloruro y liberando a la especie reactiva Cl que actúa sobre el benceno. El protón liberado en la cloración según la ecuación (5) se combina con el ión cloruro en equilibrio con el Cl4 Fe como lo indica la ecuación (34)

$$Cl : Cl + FeCl_3 \rightleftharpoons Cl^+ + (FeCl_4)^- \quad (33)$$

$$(FeCl_4)^- \rightleftharpoons Cl^- + FeCl_3 \quad (34)$$

para formar cloruro de hidrógeno gaseoso (35) y, por desplazamiento del equilibrio, liberar cloruro férrico.

La ecuación (6) se puede escribir con mayor corrección estequimétrica en la forma (36), que tiene en cuenta la protonación del agua en medio ácido fuerte, pero la complejidad nace de que el verdadero agente elctrófilico sulfonante no es el ácido sulfúrico en sí, sino la pequeña cantidad de anhídrido sulfúrico en equilibrio con el mismo. En consecuencia la sulfonación del benceno es una resultante de las reacciones (37) (7) y (38) que está resumida en la (36)

$$C_6H_6 + 2\,SO_4H_2 \longrightarrow C_6H_5SO_3H + SO_4H^- + H_3O^+ \quad (36)$$

$$SO_4H_2 \rightleftharpoons SO_3 + H_2O$$

$$SO_4H_2 + H_2O \longrightarrow SO_4H^- + H_3O^+$$

En el proceso de alquilación o reacción de Firedel y Crafts, que no provee mayor información tiene la característica de un catalizador que actúa en elevada proporción. Se produce de la siguiente manera.

$$R-Cl + Cl_3Al \rightleftharpoons R^+ + Cl_4Al \quad (39)$$
$$R^+ + C_6H_6 \longrightarrow RC_6H_5 + H^+$$
$$Cl_4Al^- + H^+ \longrightarrow Cl_3Al + ClH$$

SUSTITUCIONES NUCLEOFILICAS AROMATICAS

A diferencia de los halogenuros de alquilo, los halogenuros de arilo como el clorobenceno, bromobenceno y yodobenceno, no reaccionan con los reactivos nucleofílicos en las condiciones experimentales en que aquellos lo hacen, a menos que, en posiciones convenientes del núcleo aromático estén presentes como sustituyentes grupos con intensos efectos electrónicos, como es el caso de los grupos con intensos efectos electrónicos, como es el caso de los grupos nitro, ciano y carboxilo.

Por ejemplo, mientras el cloruro, bromuro o el yoduro de n-propilo dan con soluciones de hidroxilo de sodio, con etilato de sodio, con amoníaco o metilamina los respectivos productos de sustitución, las ecuaciones (1) - (3) ejemplifican estas reacciones, en condiciones similares el clorobenceno no reacciona

$$n-C_3H_7X + HO^- \longrightarrow n-C_3H_7OH + X^- \quad (1)$$
$$n-C_3H_7X + C_2H_5O^- \longrightarrow n-C_3H_7OC_2H_5 + X^- \quad (2)$$
$$n-C_3H_7X + 2NH_3 \longrightarrow n-C_3H_7NH_2 + X^- + NH_4^+ \quad (3)$$
$$Y + R:X \longrightarrow Y-R + \ddot{X} \quad (4)$$
$$Y + Ar.X \longrightarrow Y-Ar + \ddot{X} \quad (5)$$

La diferencia general en reactividad puede estar asociada con la estructura de los substractos halogenados, y no con otros factores. Una diferencia estructural reside en el tipo de unión Carbono-halógeno; pues en el primer grupo de compuestos, el halógeno está unido a un átomo de C saturado, mientras que en el segundo el carbono es bencenoide. Los halogenuros de vinilo, CH_2=CHX, que son en este aspecto de estructura similares a los alogenuros, tampoco reaccionan, lo que confirma el punto de vista de que hay una correlación entre la reactividad frente a nucleófilos y el tipo de unión carbono-halógeno del compuesto.

Las ecuaciones (4) y (5) pueden reescribirse respectivamente en las formas (6) y (7)

$$\ddot{Y} + -\overset{|}{\underset{|}{C}}\Big|\ddot{X} \longrightarrow Y-\overset{|}{\underset{|}{C}}- + X \quad (6)$$

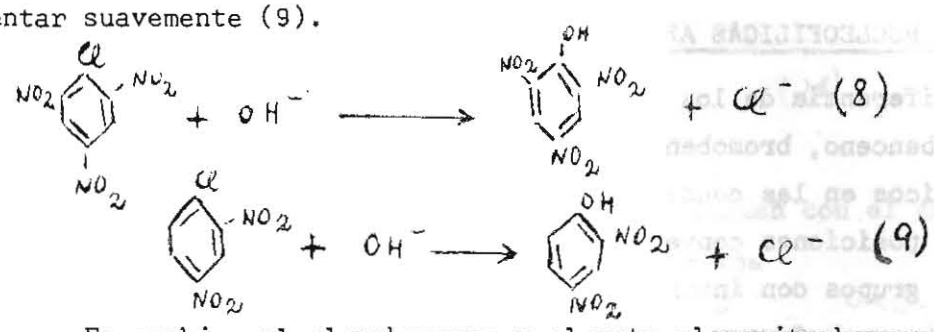
$$Y + \overset{\|}{C}-X \longrightarrow \text{no hay reacción de sustitución}$$

El nucleófilo Y puede ser algunos de los siguientes reactivos: OH^- CH_2O^-, $C_2H_5O^-$, SH^-, NH_3, H_2NR, H_2NAr, etc.

Un factor estructural que favorece la sustitución nucleofílica del halógeno aromático, por ejemplo, del clorobenceno es la acumulación de grupos nitro en posiciones orto y para con respecto al halógeno, pero no en posición meta. La reactividad aumenta con el número de grupos nitro acumulados y llega a ser compa-

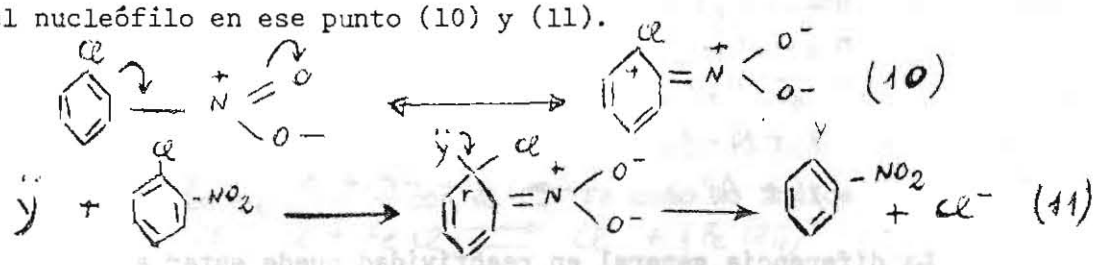
rable a la de los halogenuros de alquilo, en el sentido de que se producen condiciones experimentales similares.

El cloruro de picrilo (2, 4, 6-trinitroclorobenceno) reacciona a temperatura ambiente con soluciones de hidroxilo de sodio (8) y el 2, 4 dinitroclorobenceno da el fenol respectivo con sólo prolongar el tiempo de reacción o calentar suavemente (9).



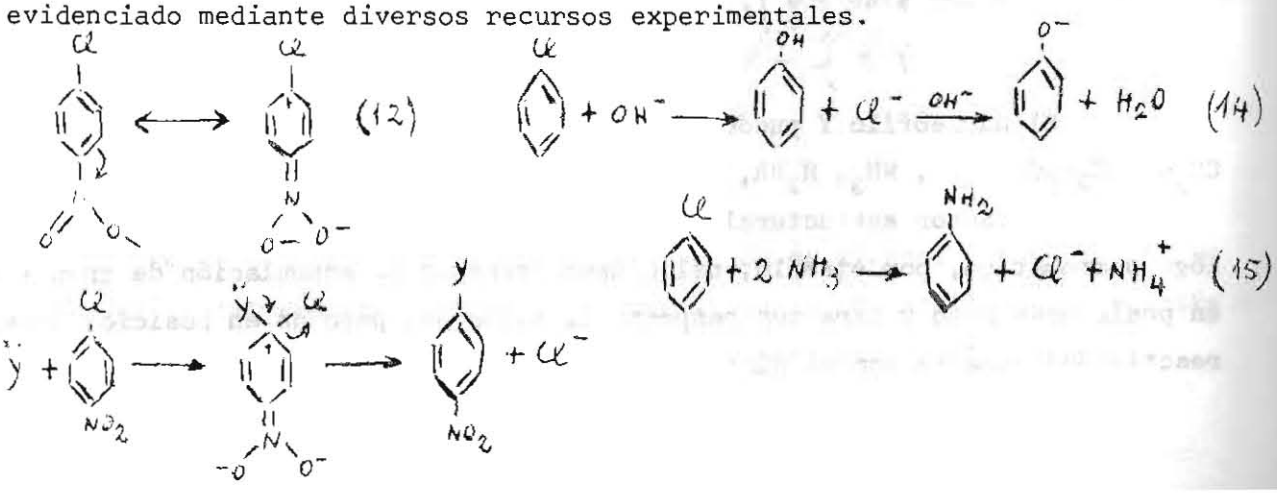
En cambio, el clorobenceno y el meta-cloronitrobenceno se recuperan totalmente, pues no reaccionan en las condiciones dadas.

La influencia del grupo nitro, desde ciertas posiciones del núcleo aromático, está asociada con sus efectos polares inductivo positivo y mesomérico negativo, que determinan una disminución de la densidad electrónica en el átomo de carbono directamente unido al halógeno, lo que favorece la coordinación del nucleófilo en ese punto (10) y (11).

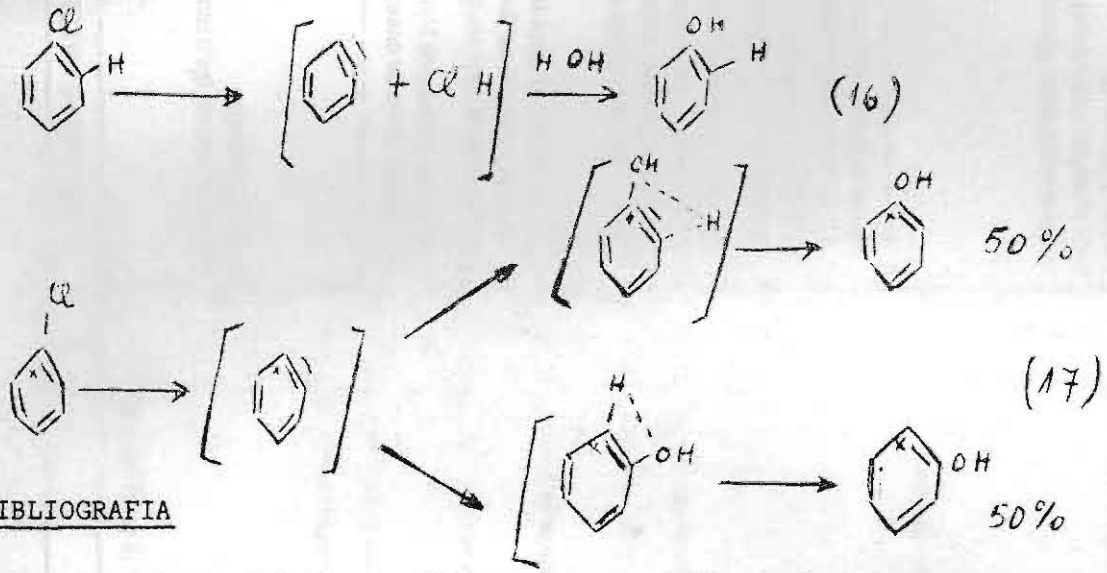


En el metacloronitrobenceno no se tiene una distribución electrónica favorable para que se ejerza el efecto mesomérico del grupo nitro sobre el carbono unido al halógeno y por ello no se observa reactividad.

Sin embargo, el clorobenceno puede intercambiar su halógeno con nucleófilos, como el hidroxilo de sodio y el amoníaco, si bien las condiciones experimentales son del todo distintas. Estas reacciones requieren alta presión y temperatura, y su mecanismo no era de sustitución como parece sugerirlo las ecuaciones (14) y (15), sino de adición-eliminación con un intermediario acetilénico no aislable denominado bencino (16). Este intermediario ha podido ser evidenciado mediante diversos recursos experimentales.



Empleando clorobenceno marcado con el isótopo del carbono 14 en el átomo de C del núcleo unido al halógeno, se ha observado que el 50% del fenol formado tiene el grupo funcional unido a esa posición y el 50% unido a uno de los átomos de C vecinos. Este resultado sólo es compatible con la formación de un intermediario en el cual la probabilidad de unión del reactivo con el átomo de C unido al cloro o uno de los dos vecinos, sea igual por razones de simetría (17).



BIBLIOGRAFIA

Química Orgánica Básica de Willian Bonnor y Albert Castro.
Cómo Ocurren las Reacciones de Edward L. King.
Mecanismos de Reacción de Jorge Brieux.

Prof. Javier Arturo VOCOS GARCIA.-

" PLANEAMIENTO DE LA TAREA EDUCATIVA EN CURSOS DE QUIMICA"

CONTENIDO	OBJETIVOS	RECURSOS - MEDIOS	EVALUACION
Tabla periódica de los elementos: su interpretación 10 clases	1. - Conozcan la fundamentación del ordenamiento de los elementos en la tabla períodica. 2. - Identifiquen grupos y períodos. 3. - Utilicen operativamente los datos de la tabla. 4. - Establezcan regularidades en grupos y períodos. 5. - Reconozcan las vinculaciones entre el ordenamiento períodico y la configuración atómica. 6. - Deduzcan por su ubicación en la tabla, a los elementos que pueden oxidarse o reducirse. 7. - Interpreten la regla del octeto. 8. - Infieran en cada período y cada grupo, el grado de facilidad con que se oxida o rednce cada elemento. 9. - Interpreten el concepto de "Unión iónica", y establezcan que elementos pueden formar estos tipos de uniones.	Tabla; esquemas; diagramas; ejercicios; bibliografía. Principios a tener en cuenta en la utilización de los medios y/o recursos: - En lo posible cada medio o recurso debe constituirse, para el alumno, en factor de elaboración mental. - Desarrollar la tarea en forma bidireccional. No solo enseñanza, no solo aprendizaje, sino enseñanza-aprendizaje en forma simultánea. - No utilizar los medios y/o recursos en función informativa-específica unicamente; sino como factores de fromación humana.	Métodos adecuados para: - Averiguar el grado de asimilación de los conocimientos y la capacidad para utilizarlos y relacionarlos. - Detectar hábitos de trabajo útil. - Establecer la regularidad con que se desarrollam las actitudes anteriores. - Controlar los logros de cada objetivo.
Glúcidos: estructura y propiedades diferenciales 7 clases	1. - Identifiquen a los glúcidos, por sus funciones características, de otros compuestos organicos. 2. - Diferencien glúcido hidrolizable y no hidrolizable. 3. - Clasifiquen a los glúcidos. 4. - Conozcan el estado natural de los no hidrolizables. 5. - Conozcan la estructura de los no hidrolizables más importantes. 6. - Distingan en los no hidrolizables, las funciones responsables del poder reductor. 7. - Conozcan el estado natural de los hidrolizables. 8. - Conozcan la estructura de los hidrolizables más importantes. 9. - Deduzcan el por qué del poder reductor de algunos. 10. - Distingan mediante experiencias simples, glúcidos reductores de no reductores. 11. - Reconozcan, en experiencias sencillas, la presencia de glúcidos en productos comunes (bebidas, cereales, frutas frescas y secas, caramelos, aprestos, etc.). 12. - Capten e internalicen la importancia biológica e industrial de los glúcidos.	Cuadros sinópticos; fórmulas; modelos; esquemas; experiencias de laboratorio; bibliografía.	**"Planeamiento de la tarea educativa en cursos de Química"** Panel formado por las profesoras: **Matilde Leston de Amigo** **Lydia Daciuk** **Olga Spirde** **Elena Vaccaro**

Publicación impresa en el Servicio Reprográfico de la Dirección Nacional de Investigación, Experimentación y Perfeccionamiento Educativo (DIEPE).

Mayo 1978

Reimpresión: 1000 ejemplares