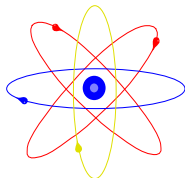


1996

- Los objetivos generales por nivel y de la institución (Ley 115 de 1994, artículos 13 a 33).

En el próximo boletín (15), se tratará cada uno de los aspectos citados anteriormente.



PROYECTOS DE PRACTICA PEDAGOGICA Y DIDACTICA

Instituto Pedagógico Nacional
Asesor: *DORA TORRES SABOGAL*
1995

* Las actitudes hacia el ambiente, un estudio de sus causas y manifestaciones en alumnos de grado décimo del I.P.N. **Martha M Rojas.**

* Cómo influye la actividad docente en el rendimiento escolar. **Diana Tinjacá.**

* Las actitudes de los estudiantes frente a la clase de química. **Claudia del Pilar Erazo.**

Asesor: *PEDRO NEL ZAPATA*
1996

* Programa guía de actividades, lecturas intencionadas y ensayos, como estrategias metodológicas para el fortalecimiento de las actitudes frente al grupo aula como ambiente. **Martha I Rojas.**

* Utilización de guías de actividades y lecturas intencionadas como estrategia metodológica en el aprendizaje de la química. **Diana Tinjacá.**

* Aplicación de una estrategia metodológica, basada en los programas guía de actividades que permita adquirir un aprendizaje significativo por parte de los estudiantes. **Harold Beltrán.**

Colegio Distrital Juan Lozano y Lozano
Asesor: *CARMEN ALICIA MARTINEZ*
1995

* Liderazgo y trabajos en grupo. **Néstor Marín.**

* Prácticas de laboratorio y aprendizaje de conceptos. **Leonardo Cortés..**

* Los mapas conceptuales como estrategia para el aprendizaje de los conceptos de las ciencias. **Diana M Celeita.**

Asesor: *ROYMAN PEREZ MIRANDA*
1996

* Las guías de trabajo y la motivación en el aprendizaje de conceptos científicos. **Claudia P Romero.**

* Resolución de problemas y aprendizaje significativo de conceptos químicos. **Frandy Burgos.**

Centro Nacional de Rehabilitación. "TELETON"
Asesor: *ROYMAN PEREZ MIRANDA*

* Factores afectivos y el aprendizaje de conceptos de la química. **Liliana Caicedo.**

* Afectividad en la enseñanza de la química con alumnos del Centro Nacional de Rehabilitación "Teletón". **Gloria Coronado.**

PPDQ Boletín

MEDIO INFORMATIVO DE LA
PRACTICA PEDAGOGICA Y
DIDACTICA

DEPARTAMENTO DE QUIMICA
UNIVERSIDAD PEDAGOGICA NACIONAL

VELOCIDAD DE REACCION, UNA PERSPECTIVA DE LOS MECANISMOS DE REACCION.¹

Por: **Esteban Guaidia S.²**

Para muchos estudiantes, después de cursar Química Orgánica es de esperar que se aprendan entre otras cosas, lo referente a mecanismos de reacción. Aprender que las reacciones químicas orgánicas, se pueden interpretar a través de un mecanismo de reacción que lleva un conjunto de pasos coherentes y coordinados, que tienen como fin originar un producto; todo esto con base en la teoría de la estructura y geometría de las moléculas de los reactivos participantes en la reacción.

Así pues, es común manejar términos como: complejo activado, carbocatión, carbanión, nucleófilo, electrófilo, polarización, etc. Se aprende en el mejor de los casos a abusar de estos términos y aplicarlos a cualquier reacción que se presente. Por estos motivos surge la necesidad de precisar cómo se establecen tales mecanismos.

¹Ponencia presentada en el seminario de química. 1995

²Estudiante del Departamento de Química UPN.

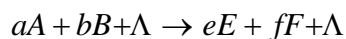
En este sentido, lo primero que se ha de comprender es lo que se entiende por mecanismo de reacción. Una reacción química es el resultado de una secuencia compleja de procesos elementales moleculares. Cada molécula en una mezcla de reacción experimenta cambios continuos en su estado, en su energía, geometría, etc. La mayoría de estos cambios quizás sean muy pequeños y poco notables, otros son repentinos y violentos como resultado de colisiones extremadamente disruptivas. Los procesos son aparentemente sin objeto, cada molécula es excitada y normalizada con regularidad no obvia. Pero cuando se observa la mezcla de reacción, como un sistema macroscópico, la agitación molecular es invisible y lo que se ve es un impulso al parecer con un fin determinado hacia el equilibrio, rápido al principio, luego más lento, hasta que finalmente se alcance el equilibrio y finalice la reacción química.

Un mecanismo de reacción es nuestra perspectiva de este impulso, paso por paso, hacia el equilibrio. El mecanismo muestra cuáles enlaces se rompen y cuáles se forman y el orden en que se presentan estos cambios. Es un esfuerzo por describir los cambios que ocurren en el estado, hibridación, esqueleto de carbono, grupo funcional y geometría que ocurre y los cambios de energía que acompañan estos procesos. Un mecanismo de reacción es, en este sentido, un mapa del camino seguido por reactivos al convertirse en productos.

De esta definición se observan términos como: rápido, lento, equilibrio; lo cual lleva a pensar que existe una relación implícita entre la velocidad y el mecanismo de una reacción.

Entiéndase velocidad, desde la perspectiva química, como el cambio o conversión de un reactivo improductivo en la unidad de tiempo -lo que se expresa como dN/dt -. Para ser más precisos se establecen algunos conceptos claves para entender lo anterior.

Sea una reacción homogénea la que ocurre en una fase (Levine, 1990).



donde a, b, e, f , son los coeficientes estequiométricos y A, B, E, F , son especies químicas. La velocidad a la cual cualquier reactivo se consume es proporcional a su coeficiente estequiométrico; por tanto,

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{a}{b} y \frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt}$$

donde t es el tiempo y n es el número de moles de A . La velocidad de conversión J para la reacción homogénea se define como:

$$J = -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \dots = \frac{1}{e} \frac{dn_E}{dt} = \frac{1}{f} \frac{dn_F}{dt} = \dots$$

Dado que A desaparece, dn_A/dt es negativo y J positivo. En equilibrio $J = 0$.

La velocidad de conversión J es una magnitud extensiva y depende del tamaño del sistema. La velocidad de conversión por unidad de volumen J/V , se denomina velocidad de reacción.

$$r = \frac{J}{V} = \frac{1}{V} \left[-\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} \right]$$

n es una magnitud intensiva y depende de la temperatura, de la presión y de la concentración en el sistema homogéneo.

Cuando en una reacción el volumen permanece constante o cambia en una cantidad despreciable, se tiene que:

$$\left[\frac{1}{V} \right] \left[\frac{dn_A}{dt} \right] = \frac{d \left[\frac{n_A}{V} \right]}{dt} = d \left[\frac{c_A}{dt} \right] = d \left[\frac{[A]}{dt} \right]$$

donde $c_A = [A]$ por tanto para la reacción se tiene:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \Lambda - \frac{1}{e} \frac{d[E]}{dt} \Lambda$$

Para muchas reacciones, pero no todas, la forma de r hallada experimentalmente es:

$$r = k[A]^\alpha [B]^\beta \Lambda [L]^\lambda$$

donde los exponentes $\alpha, \beta, \Lambda, \lambda$, son, en general, enteros o semienteros. La constante de proporcionalidad k , denominada constante cinética (de velocidad) o coeficiente de velocidad, depende de la temperatura y presión.

1996

Se dice que la reacción tiene orden α respecto a A, orden β respecto a B etc. los exponentes $\alpha, \beta, \Lambda, \lambda$, se denominan órdenes parciales. La suma de $\alpha + \beta + \Lambda + \delta = n$ es el orden total de la reacción.

La expresión de r en función de las concentraciones, a una temperatura dada, se denomina ecuación cinética. Las ecuaciones cinéticas han de determinarse a partir de medidas de velocidad de reacción y no puede deducirse a partir de su estequiometría.

La ecuación cinética observada suministra información sobre el mecanismo de reacción, en el sentido de que cualquier mecanismo propuesto debe cumplir la ecuación cinética observada. Así pues, abordando uno de los mecanismos propuestos para la sustitución nucleofílica se tiene:

Se sabe desde hace tiempos que las reacciones de sustitución sobre un carbono asimétrico (quiral) se efectúan, en ciertos casos, con inversión de la configuración, en otros, con conservación de la misma y finalmente, en otras reacciones se presenta racemización total o parcial.

Este fenómeno fue puesto en evidencia por Walden, quien desde 1893 supuso que las diferencias en las consecuencias estéricas, se debían a diferencias de los mecanismos por los cuales se realizaban las reacciones de sustitución.

Las hipótesis de Walden se han confirmado actualmente, gracias a los célebres trabajos de Ingold, Hughes y colaboradores se sabe que existen, por lo menos, dos mecanismos de sustitución nucleofílica.

Sustitución nucleofílica

Una reacción de sustitución es un proceso en el que un átomo o grupo atómico en una molécula es sustituido por otro. Se puede esquematizar así:



En las reacciones de sustitución nucleofílica, el grupo que entra (nucleófilo, Y), aporta el par electrónico para el nuevo enlace covalente que se forma, y el grupo que sale (X), lo hace con el par de electrones del enlace que se ha roto.

El reactivo nucleófilo (: Y), casi siempre al atacar al sustrato (RX), lo hace por el átomo de carbono al que está unido el grupo saliente (X:). Cuando ataca a un carbono diferente, se dice que ocurre un rearrreglo molecular. Es posible controlar varios factores para minimizar las posibilidades de rearrreglo y, de esta manera, estar seguros de la estructura del producto.

Las sustituciones nucleofílicas de un gran número de reacciones orgánicas, usualmente no son simples procesos que produzcan el 100% de la cantidad de producto esperado a partir de las cantidades de reactantes utilizadas. Una reacción "secundaria" (colateral) que a menudo acompaña a una sustitución nucleofílica, es una eliminación en donde se produce una olefina.

Muchas de las generalizaciones que se hacen de las reacciones de sustitución, son independientes de los grupos funcionales presentes en la molécula; sin embargo, el modificar algunas condiciones de reacción (temperatura, concentración y naturaleza del nucleófilo, naturaleza del solvente, estructura del sustrato, etc.), favorecerán uno u otro mecanismo y por lo tanto, la estructura de los productos.

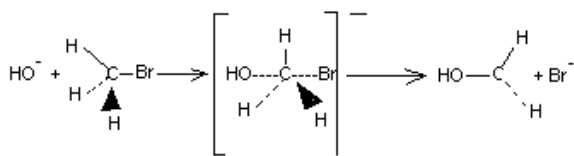
Sustitución Nucleofílica Bimolecular SN₂

Cuando el bromuro de metilo (1) se disuelve en una solución acuosa de hidróxido de sodio, suavemente se hidroliza para producir alcohol metílico (2):



En la anterior reacción, la velocidad de reacción es proporcional a la concentración tanto de (1) como del hidróxido de sodio. El mecanismo por el que ocurre esta reacción fue llamado SN₂ por C.K. Ingold, símbolos para *sustitución, nucleofílica, bimolecular*. El término *bimolecular* hace referencias a dos moléculas, el sustrato y el nucleófilo, involucradas en la velocidad de la etapa determinante de la reacción.

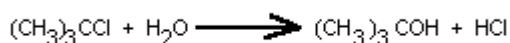
El "camino" por el cual ocurre la reacción, se inicia con el ataque del ión hidroxilo por el lado opuesto del carbono al que está unido el átomo de bromo. Al mismo tiempo que se va formando un enlace entre el hidroxilo y el átomo de carbono, el enlace entre este y el átomo de bromo se va rompiendo. Cuando el enlace carbono-oxígeno está completamente formado, el enlace bromo-carbono está completamente roto. Lo anterior se puede esquematizar así:



La "especie química" dentro del paréntesis es el estado de transición y es el estado de más alta energía en la reacción. El hidroxilo desplaza al ión bromuro, la formación del enlace C-O provee la energía necesaria para el rompimiento del enlace C-Br. La reacción S_N2 es un proceso *concertado* que ocurre en una sola etapa, sin "pasos" intermedios.

Sustitución Nucleofílica Unimolecular S_N1

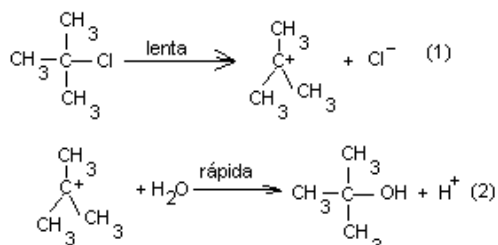
Bajo ciertas circunstancias, el rompimiento del enlace C-X (del ejemplo anterior) puede ser desfavorable; con un solvente se puede provocar la ionización. La combinación apropiada de factores se puede presentar en la hidrólisis del cloruro de t-butilo, (1) como esta reacción ocurre en solución acuosa sin necesidad de agregar una base:



La velocidad de reacción depende de la concentración del cloruro de t-butilo. La adición de hidróxido de sodio (al menos en pequeñas cantidades) no afecta la velocidad de reacción.

El mecanismo de esta reacción es llamado S_N1 (sustitución, nucleofílica, unimolecular). Solamente la molécula de cloruro de t-butilo, sin adicionar un nucleófilo, determina la velocidad de la etapa de reacción.

El "camino" de esta reacción tiene dos "pasos" o etapas diferentes; la primera (1), lenta



El intermedio, formado en la primera etapa y destruido en la segunda es el ión carbonio (con seis electrones, plano). Usualmente el ión carbonio, intermedio en las reacciones S_N1 , es inestable y reactivo y no puede ser "observado" directamente.

En la segunda etapa (2) de la reacción, el ión carbonio intermedio es atacado rápidamente por el agua para dar origen al metil-2-propanol. Como el ión carbonio es plano el ataque se puede realizar, con igual posibilidad, por cualquier lado del plano, originando, de esta manera, una mezcla racémica. (si el sustrato tiene actividad óptica).

Como en las reacciones S_N2 , en las S_N1 también se presentan reacciones competitivas, por lo tanto, se obtendrán productos secundarios (olefinas). Además, en las reacciones S_N1 , entre los productos obtenidos se detectan compuestos transpuestos.

BIBLIOGRAFIA

WINGROVE. A Química orgánica. Haral. México 1980. Pág. 164-170

LEVINE Y. Fisicoquímica. Mc Graw Hill. Madrid 1990 Pág. 600-620

TOUCHBAR B. Mecanismos de reacción en química orgánica. Limusa México 1960. Pág. 126-138

AVERY. H Cinética química básica. Reverté. Barcelona. 1977. Pág. 14-24, 55-70.



ESPERE EL No 15 de

! P P D Q !