

FORMACIÓN Y RUPTURA DE ENLACES



REACCIÓN QUÍMICA



EQUILIBRIO QUÍMICO

¿Cómo sabemos
si se lleva a cabo
una reacción
química?

Paréntesis:

¿Son éstas reacciones químicas?



Formación y ruptura de enlaces

- ¿La molécula más simple?
- La molécula de H₂
- Supongamos que únicamente hay interacciones Coulómbicas
- 2 átomos de H a una distancia (r) variable

Energía potencial entre partículas cargadas:

$$V = \frac{kq_1q_2}{r}$$

- Esta expresión es sólo para **una pareja** de partículas cargadas
- Si hay más cargas interactuando, p. ej. dos protones y dos electrones:

$$V_T = k \left[\frac{(+p_1)(+p_2)}{r_a} + \frac{(-e_1)(-e_2)}{r_b} + \frac{(+p_1)(-e_1)}{r_3} + \frac{(p_1)(-e_2)}{r_4} + \frac{(p_2)(-e_1)}{r_5} + \frac{(p_2)(-e_2)}{r_6} \right]$$

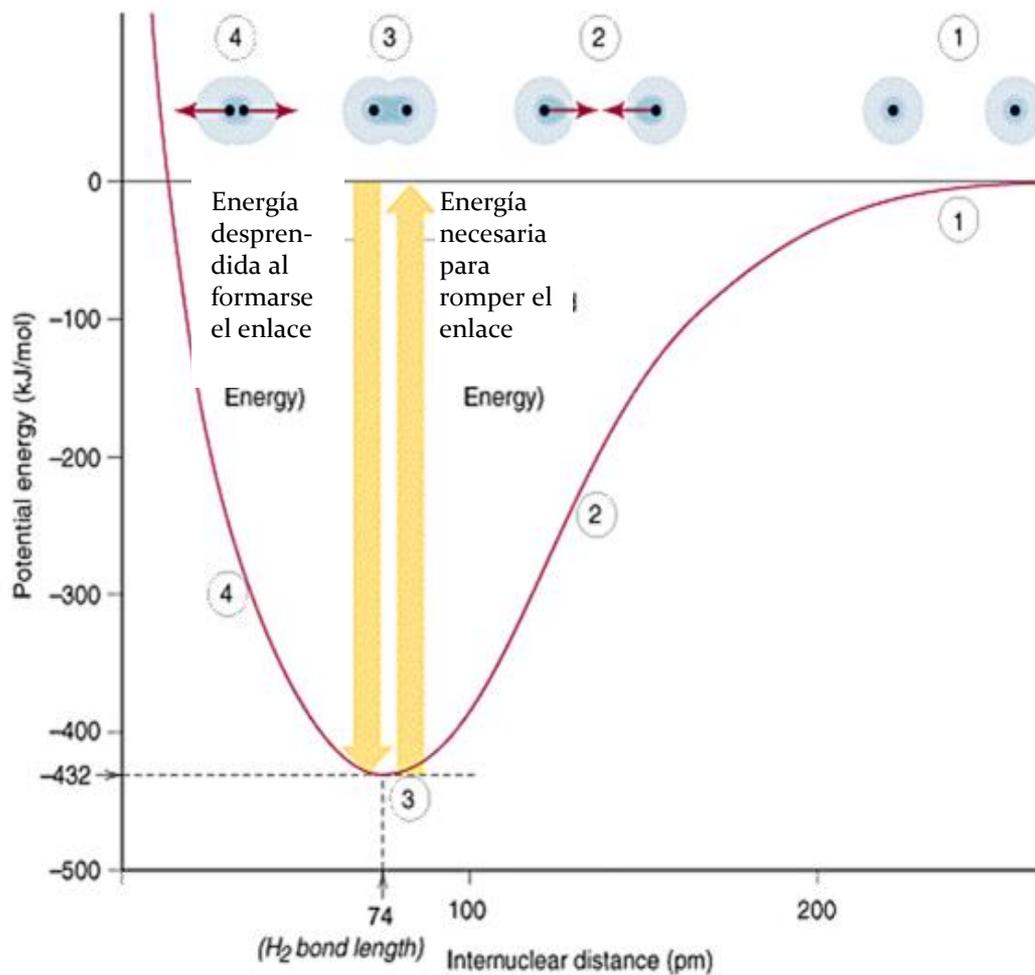
$$V_T = k \left[\frac{(+p_1)(+p_2)}{r_a} + \frac{(-e_1)(-e_2)}{r_b} + \frac{(+p_1)(-e_1)}{r_3} + \frac{(p_1)(-e_2)}{r_4} + \frac{(p_2)(-e_1)}{r_5} + \frac{(p_2)(-e_2)}{r_6} \right]$$

{ repulsiones } { atracciones }

- ❑ Si las atracciones son mayores que las repulsiones, la molécula existe

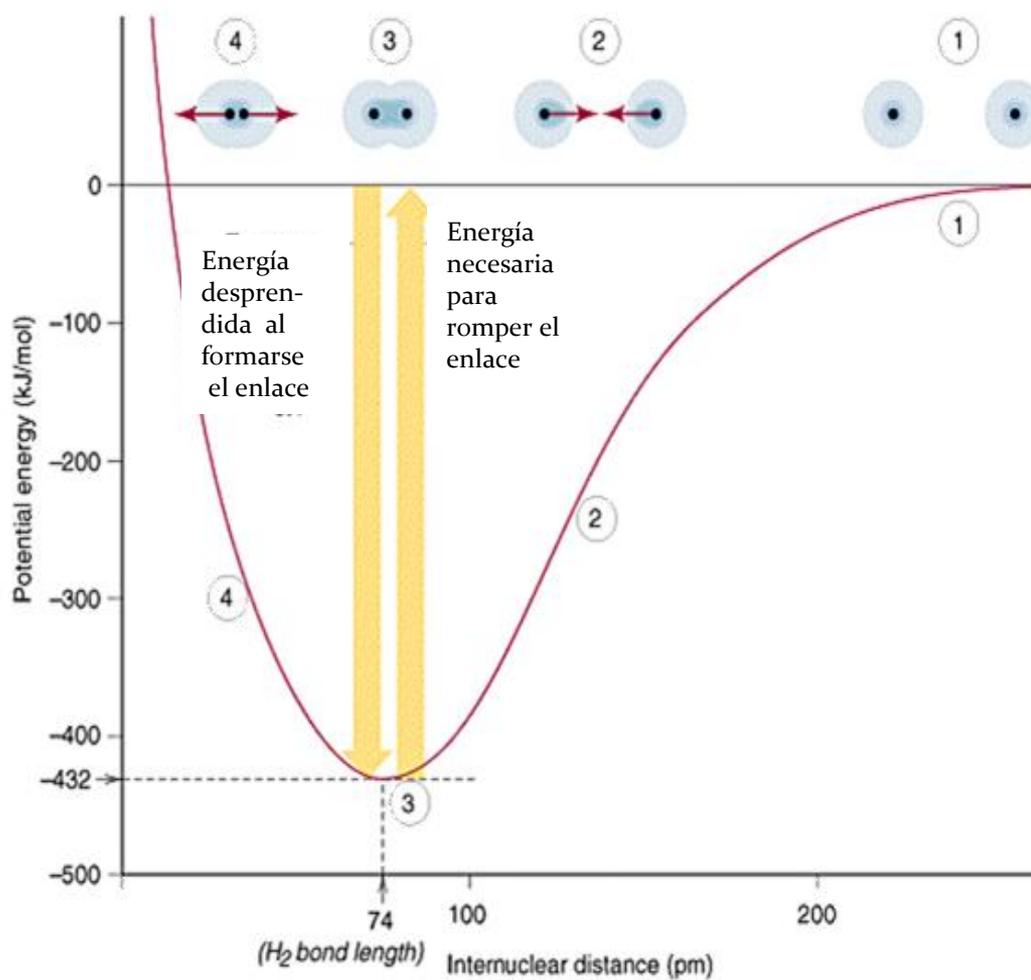
- ❑ Si las atracciones son mayores que las repulsiones, $V_T < 0$ **(negativo)**

Gráfica de la función energía potencial electrostática para dos átomos de Hidrógeno en función de la distancia que las separa



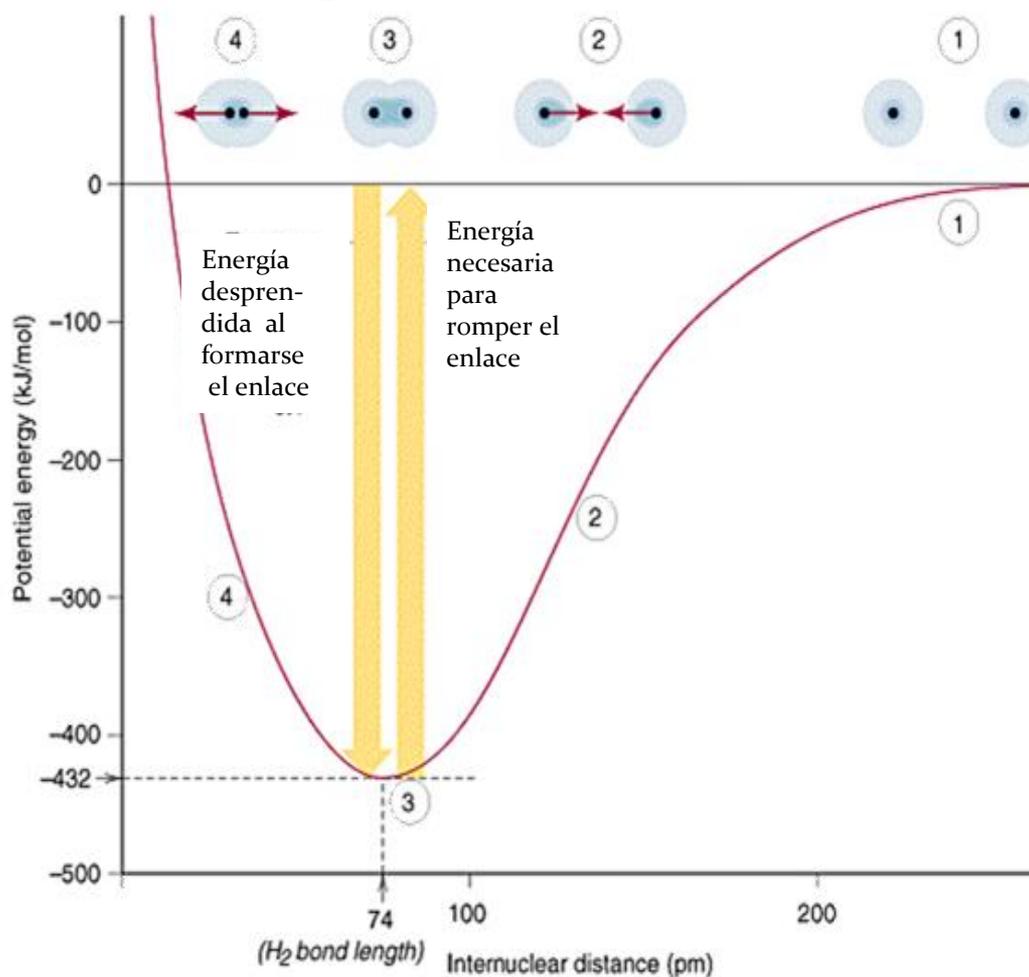
- La Energía potencial inicial (1) (r muy grande) es = 0,
- Al irse acercando los átomos, predominan las atracciones sobre las repulsiones(2) Energía potencial DISMINUYE, hasta llegar a un MÍNIMO (3)
- “*Se desprende energía*”
- “*El sistema cede energía a los alrededores*”
- El Mínimo corresponde a la distancia de ENLACE
- **Siempre** que se forma un enlace, se desprende energía
- Cuando se habla de cantidades macroscópicas, los cambios de energía se miden por la Entalpía
- $\Delta V < 0 \rightarrow \Delta H < 0$
- proceso EXOTÉRMICO

Continuación



- En la molécula formada, la Energía potencial está en un mínimo
- Al separar los átomos la Energía potencial AUMENTA. →
- *“Se absorbe energía”*
- *“Los alrededores ceden energía al sistema”*
- *Siempre que se rompe un enlace, hay que dar energía*
- $\Delta V > 0 \rightarrow \Delta H > 0$
- Proceso ENDOTÉRMICO

Continuación ¿Qué pasa a distancias menores a la distancia de mínima Energía potencial?



- En la molécula formada, la Energía potencial está en un mínimo
- Al intentar juntar más a los átomos la Energía potencial AUMENTA.
- Empiezan a crecer las repulsiones
- Cuando $r \rightarrow 0$; $V \rightarrow \infty$
- la molécula “estalla”

Una reacción muy exotérmica



<https://www.youtube.com/watch?v=8JhXOs-UzLI>

¿De dónde proviene el calor?

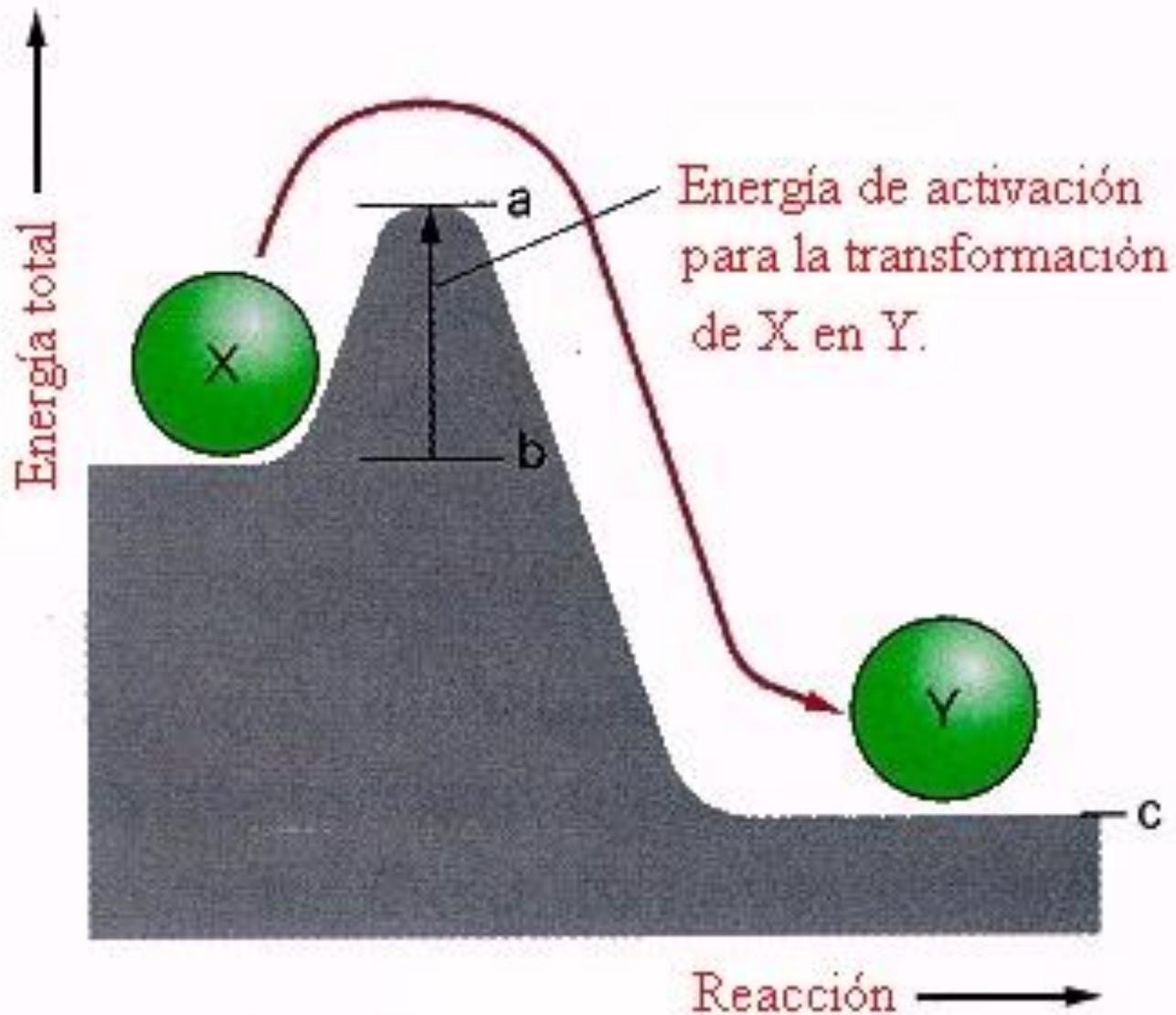
Otro ejemplo

- $\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$
- ¿Es endotérmico o exotérmico?
- Es un proceso endotérmico porque se rompen enlaces de puente de hidrógeno
- Cuando nos quedamos mojados, nos da frío porque el proceso de evaporación del agua se está dando a costa de nuestro calor corporal.

Otro ejemplo

- $\text{C(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{CO}_2\text{(g)}$
- ¿Es endotérmica o exotérmica?





- La energía de activación está relacionada con:
 - Qué tan fácil es que se lleve a cabo la reacción
 - El mecanismo de la reacción
 - La rapidez de la reacción
 - Todo eso lo estudia la **cinética química**
 - La **termodinámica** sólo estudia el estado inicial y el final

Las reacciones químicas

- Reactivos → Productos
- Existen **muchas, muchas, muchas** reacciones químicas que **NO** se llevan a cabo **completamente**.
- ¿Primera noticia? **OJO**
- Si esto pasa, se dice que la reacción no es “cuantitativa” o “reversible”
- ¿Cómo puede explicarse esto?

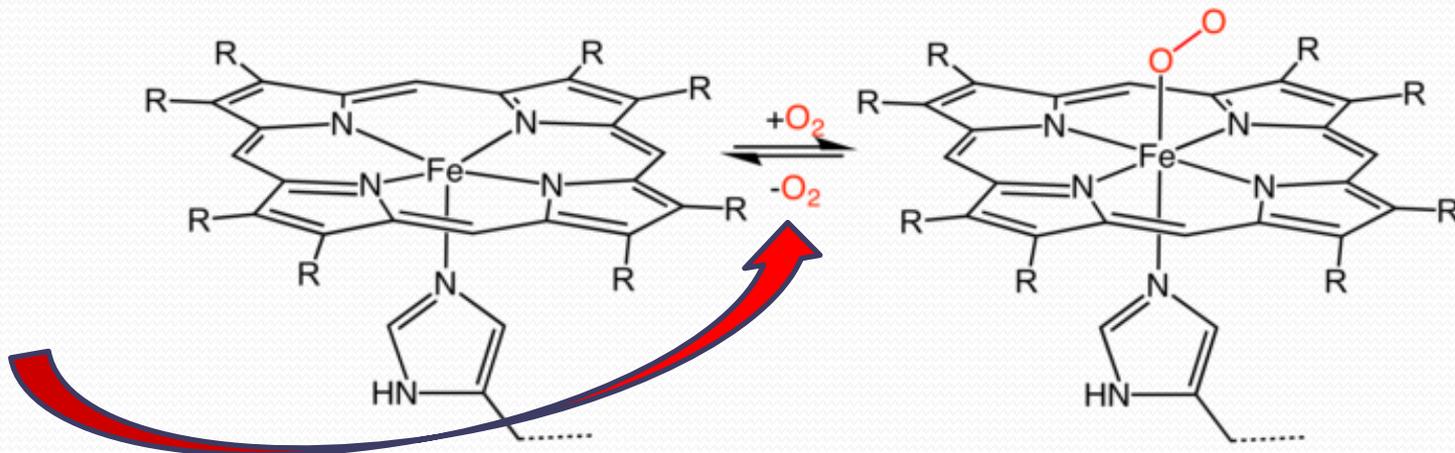
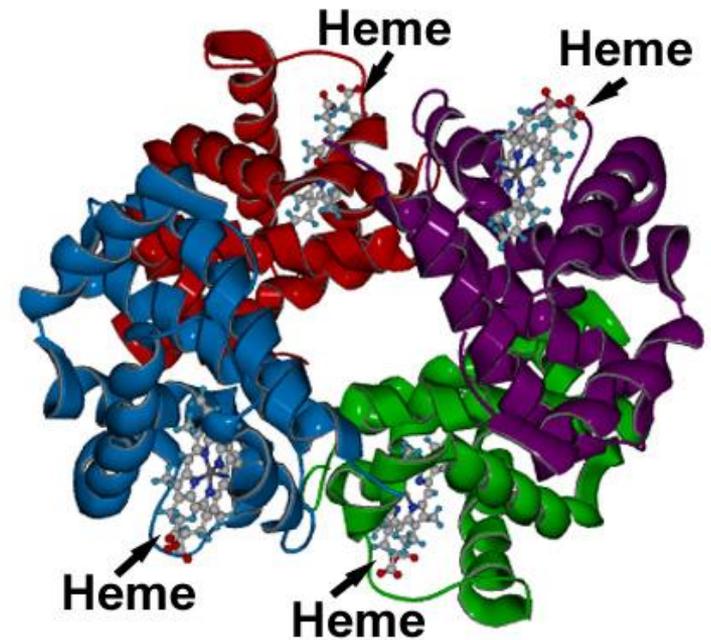
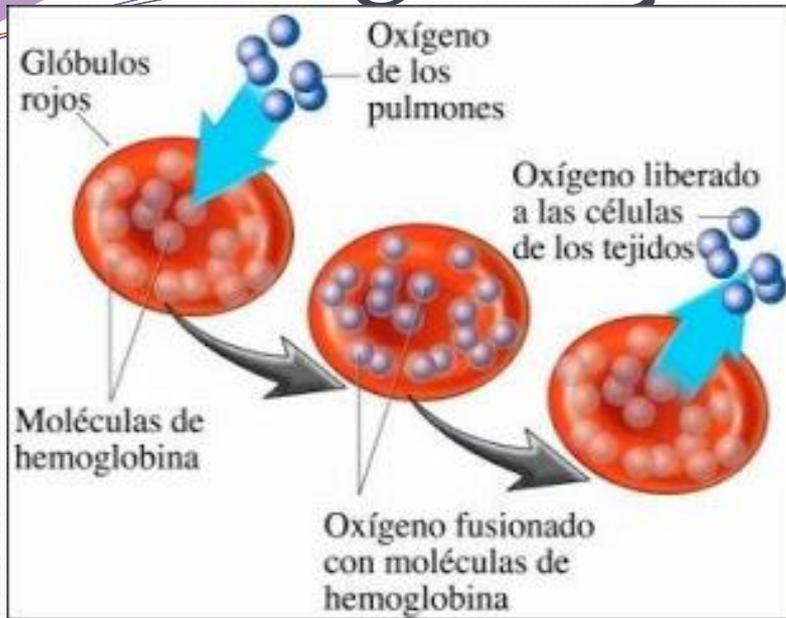
Ejemplos de reacciones no cuantitativas o reversibles



El CO₂ en un refresco

- Se le pone gas a un refresco inyectando CO₂ a presión mayor a la atmosférica
- $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2(\text{ac})$
- En el refresco cerrado hay CO₂(g) encima del líquido y CO₂(ac) en el seno del líquido
- ¿Y en la interfase entre el líquido y el gas en la botella?
- $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{ac})$
- HAY UN EQUILIBRIO: algunas moléculas están pasando del líquido al gas y otras del gas al líquido
- Al abrir el refresco, se rompe este equilibrio:
- $\text{CO}_2(\text{g}) \uparrow + \text{H}_2\text{O} \longleftarrow \text{CO}_2(\text{ac})$

El oxígeno y la hemoglobina



Ejemplo

- Organizamos un baile “tradicional”
- **Concentración** inicial:
 $[H] = 50$ hombres/salón $[M] = 50$ mujeres/salón
 $[P] = 0$ parejas/salón
- La reacción es : $H + M \rightarrow P$
- En el mejor rato de la fiesta, hay un EQUILIBRIO
- $[P] = 44$ parejas /salón
 $[H] = 6$ hombres/salón $[M] = 6$ mujeres/salón

Constante de equilibrio

- Para el ejemplo del baile

$$K_{eq} = \frac{[parejas]}{[H] [M]}$$

- Es un cociente entre la concentración de los productos y la concentración de los reactivos.

Ojo:

- Aunque [P] permanece constante....
- Las parejas no son las mismas durante todo el tiempo
- También se lleva a cabo la reacción inversa
$$P \rightarrow H + M$$
- Se pueden formar nuevas parejas entre distintos H y M
- ¿De qué depende la concentración de las parejas en el EQUILIBRIO?

En química,
suele llevarse a cabo simultáneamente
una reacción y la reacción inversa

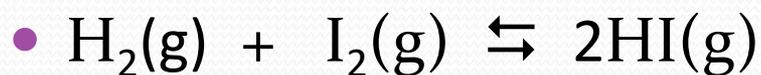
Esto es la causa de que, **en muchos casos**, la
formación de los productos no sea completa.

(Es decir: por más que hagamos, permanece
algo de reactivos sin convertirse en productos)

El estudio del equilibrio químico, consiste en conocer las concentraciones de las especies reaccionantes y de los productos, a algunas condiciones fijas, (T, P, C_i) una vez alcanzado el EQUILIBRIO.

El equilibrio se alcanza cuando las concentraciones de los reactivos y de los productos se mantienen constantes.

Algunos ejemplos de reacciones en fase gas.



NÓTESE:
moléculas diatómicas

- Qué tanto se lleva a cabo esta reacción, depende de la estabilidad relativa de los enlaces H-H, I-I y H-I



- Energía de enlace de los reactivos: = **587** *Energía que hay que dar para que se rompan*

- Energía de enlace de los productos: $298(2) = \mathbf{596}$ *Energía que se desprende cuando se forman*

- En este caso, como son muy parecidas, aunque la reacción está favorecida muy ligeramente hacia la derecha, puede proceder en ambos sentidos



- H-H = 436 kJ/mol I-I = 151 kJ/mol H-I = 298 kJ/mol
- $\Delta = 9$ $K_{\text{eq}} = 0.9$ (a 300 K)

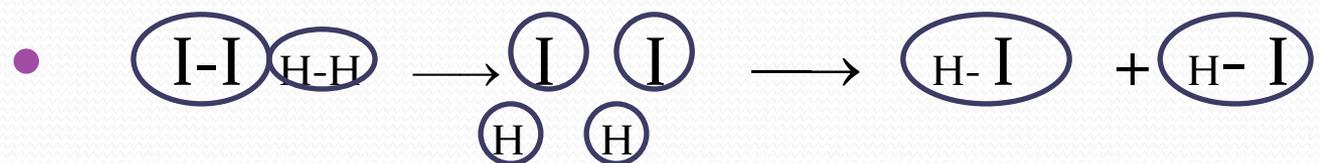
- H-H = 436 kJ/mol Br-Br = 193 kJ/mol H-Br = 366 kJ/mol
- $\Delta = 103$ $K_{\text{eq}} = 4.1 \times 10^{18}$

- H-H = 436 kJ/mol Cl-Cl = 243 kJ/mol H-Cl = 431 kJ/mol
- $\Delta = 183$ $K_{\text{eq}} = 1.6 \times 10^{33}$

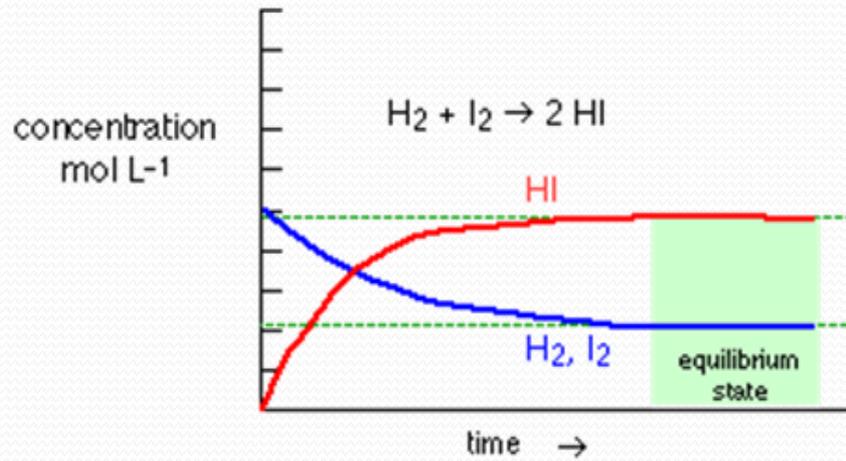
- H-H = 436 kJ/mol F-F = 157 kJ/mol H-F = 562 kJ/mol
- $\Delta = 531$

¿Qué sucede a nivel molecular?

- Las moléculas de H₂ **chocan** con las de I₂



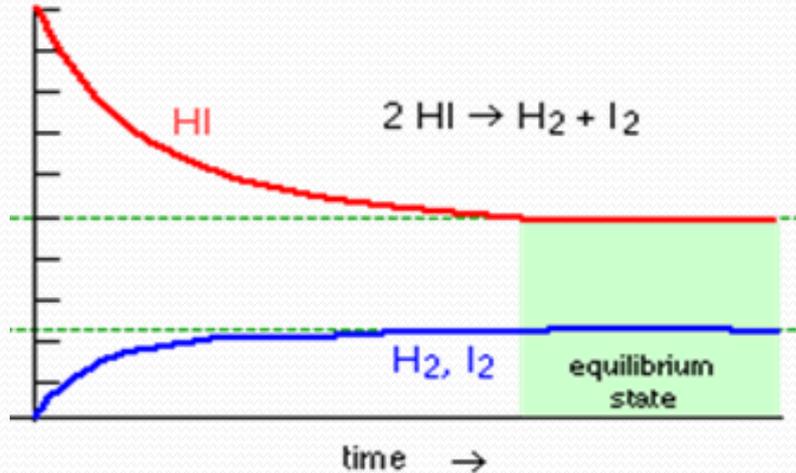
¿Cómo se mide la velocidad(*) de una reacción?



$$Vel = \frac{d[HI]}{dt}$$

- Para que se forme una molécula de HI, debe haber una colisión entre una molécula de H₂ y una de I₂.
- La velocidad de formación de HI, depende de la frecuencia y efectividad de los choques entre las moléculas de H₂ y de I₂
- La frecuencia depende de la concentración de las especies [I₂] y [H₂] y la efectividad depende de la fuerza de los choques (velocidad = f(**T**, **P**)) y de la “fuerza” de los enlaces formados. (*k*)
$$Vel = k[I_2][H_2]$$

La velocidad de la reacción inversa



$$Vel = \frac{d[I_2]}{dt}$$

$$Vel = \frac{d[H_2]}{dt}$$

- Para que se forme I_2 y H_2 a partir de HI , las moléculas de HI deben romperse.
- Para que una molécula de HI se rompa, debe chocar con otra.
- La velocidad de ruptura de HI depende de la **frecuencia** ($[\text{HI}]$) y la **efectividad** de los choques entre moléculas. (k_{-1})

$$\bullet Vel = k_{-1}[\text{HI}][\text{HI}]$$

$$Vel = \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt} = k_{-1}[\text{HI}]^2$$

¿Cuándo se alcanza el equilibrio?

- Cuando las concentraciones tanto de reactivos como de productos se mantengan constantes
- Esto no quiere decir que ya no haya ruptura y formación de enlaces sino que:
- La velocidad de la reacción en un sentido es igual a la velocidad de la reacción en el otro

Constante de equilibrio

$$Vel(\rightarrow) = \frac{d[HI]}{dt} = k_1[H_2][I_2]$$

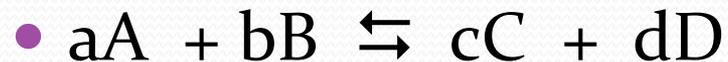
$$Vel(\leftarrow) = \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt} = k_{-1}[HI]^2$$

Si $Vel(\leftarrow) = Vel(\rightarrow)$ entonces, $k_1[H_2][I_2] = k_{-1}[HI]^2$

de donde, reacomodando,

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = K_{eq}$$

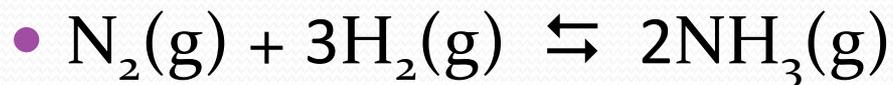
Forma general de la constante de equilibrio



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

Ejemplos:

Caso 1: todas las especies están en fase gas



$$K_{eq} = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$



$$K_{eq} = \frac{[NO]^2[Cl_2]}{[NOCl]^2}$$



$$K_{eq} = \frac{[HCN]^2}{[N_2][C_2H_2]}$$

Ojo: ¿unidades?

Nota:

- Para las reacciones en fase gas, las constantes de equilibrio pueden darse de dos formas:
- En función de las concentraciones (mol/L), de las especies al equilibrio: éstas se llaman K_c
- En función de las presiones parciales (atm, torr, Pa, etc.): Éstas se llaman K_p

Ejemplos:

Caso 2: Todas las especies están en disolución



$$K_{eq} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$



$$K_{eq} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

- Éstas en particular se conocen como constantes de acidez o K_a

- Nota: para las reacciones en medio acuoso, el H_2O no se escribe en la constante de equilibrio, ya que su concentración permanece (prácticamente) constante.