

Xavier Verdaguer

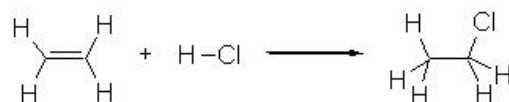
# Química Orgànica:

## Introducció als Mecanismes de Reacció

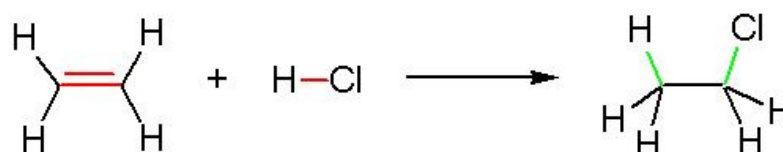
1

Que és una reacció ? (QO)

- Una reacció és una transformació d'un compost en un altre!



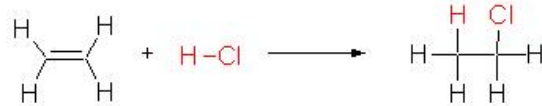
- Trenquem i formem nous enllaços...



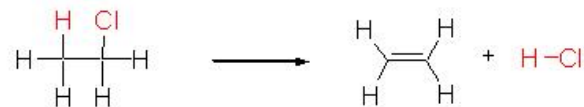
2

## 1. Tipus de reaccions Orgàniques

- Reaccions d'addició



- Reaccions d'eliminació



- Reaccions de substitució



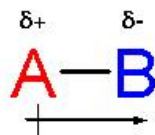
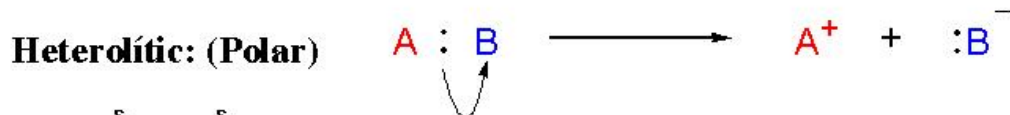
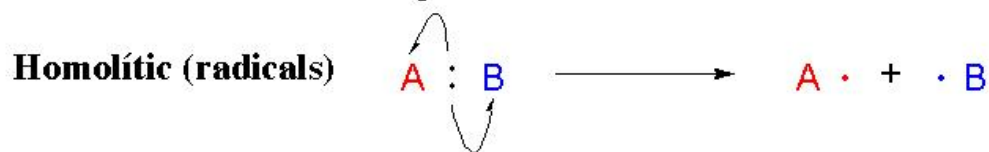
3

## 2. Mecanismes de Reacció

Com tenen lloc les reaccions?

Com es trenquen i formen els enllaços?

- Trencament d'enllaços:

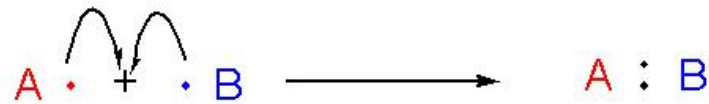


Atenció! mitja punta de fletxa denota el moviment de un sol e-

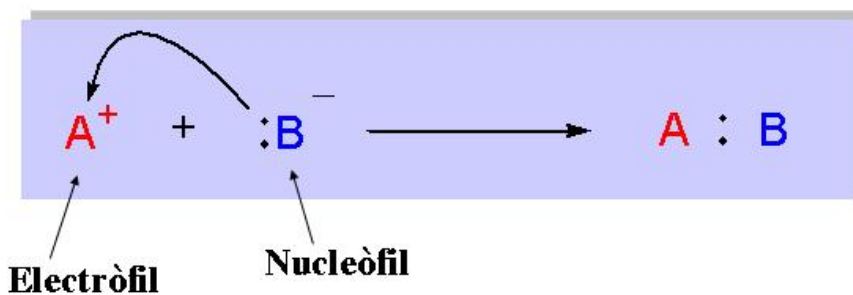
4

• Formació d'enllaços

**Homogènic (radicals)**



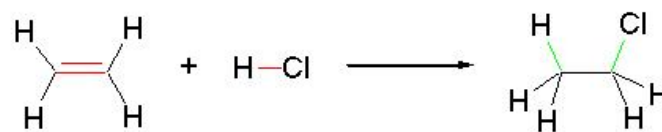
**Heterogènic (polars): són les més corrents**



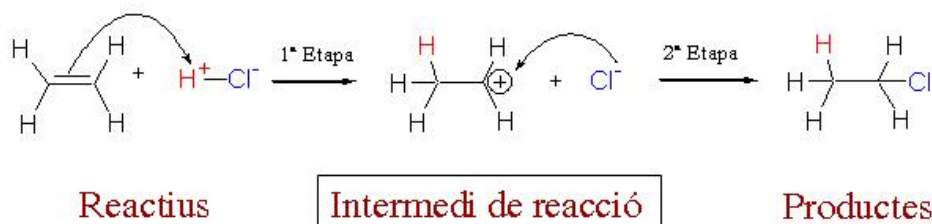
5

3. Intermedis de reacció i perfil de reacció

- Com té lloc la addició del HCl sobre l'etilè ?

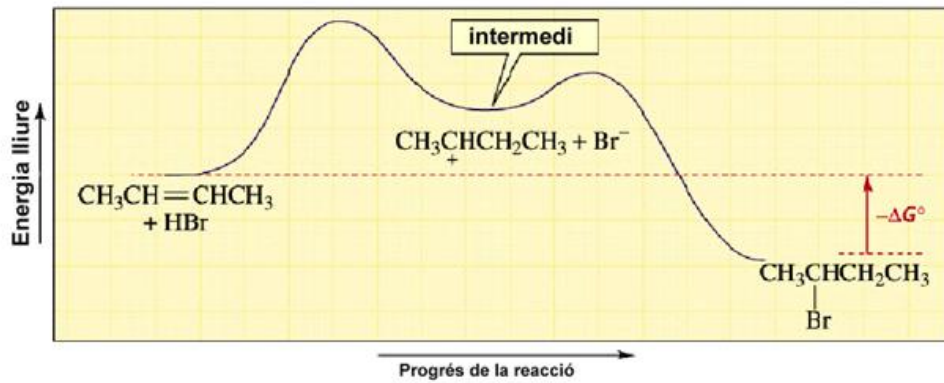
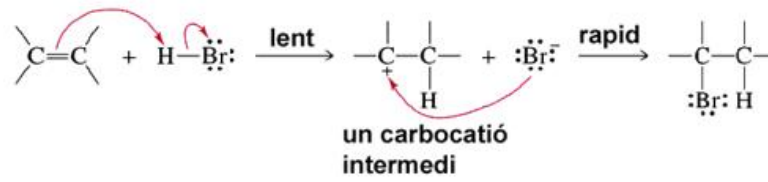


- En realitat la reacció té lloc en dues etapes:



6

## Perfil energètic de la Reacció (Coordinada de reacció)

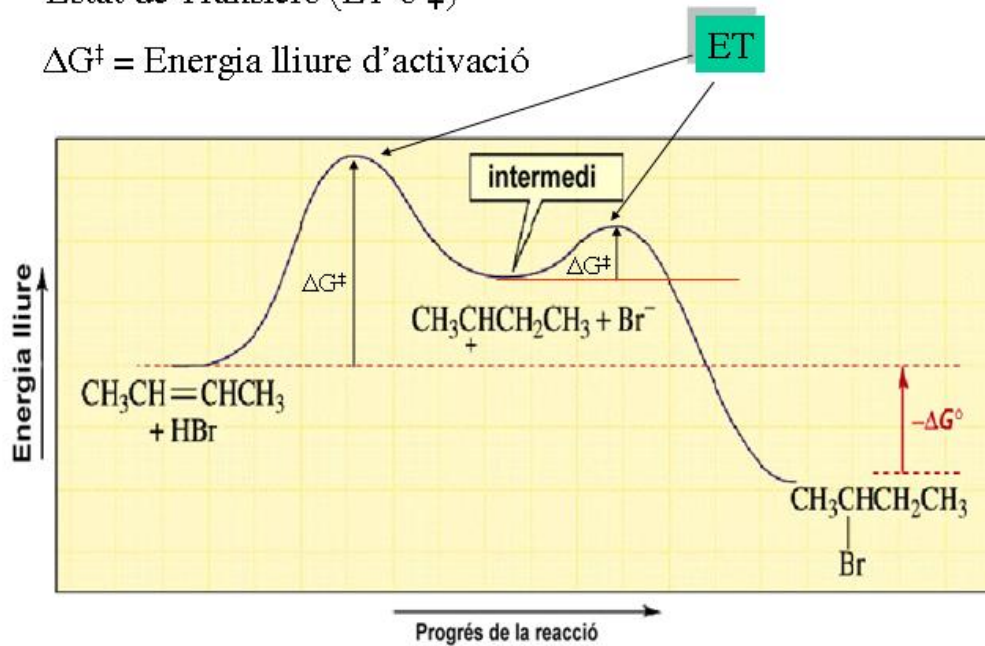


- Els intermedis de rxó tenen un temps de vida mig discret
- Els intermedis de reacció es poden aïllar i estudiar

7

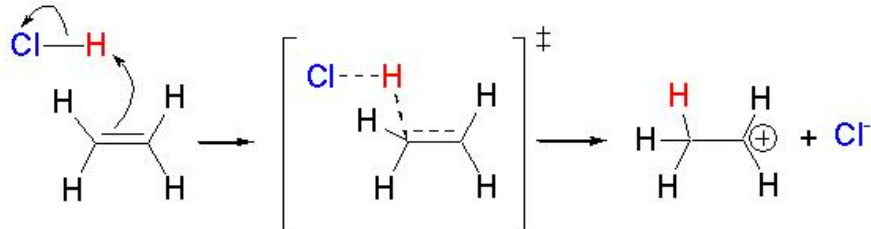
## Estat de Transició (ET o ‡)

$\Delta G^\ddagger$  = Energia lliure d'activació



8

## Estat de transició en la reacció del HCl amb l'etilè (1a Etapa)



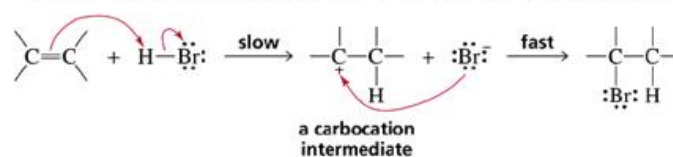
### Definicions

- L'estat de transició és l'estructura de màxima energia en el procés de formació o escissió d'enllaç(os)
- En l'ET els enllaços estan a mig formar i a mig trencar
- L'ET no es pot aïllar ni es pot observar (temps de vida  $\approx 0$ )

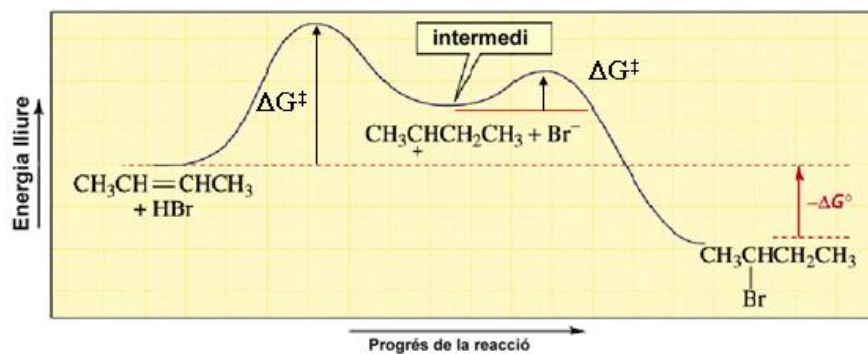
9

## 4. Cinètica Química

- La cinètica és pertinent a la velocitat de les reaccions



- Els paràmetres d'activació ( $\Delta G^\ddagger$ ) determinen la velocitat de les reaccions



10

## Cinètica Química



- Definim la velocitat de la reacció:

$$v = k [A]^m [B]^n \quad \begin{array}{l} k = \text{constant de velocitat} \\ m + n = \text{ordre de la reacció} \end{array}$$

- Equació d'Arrhenius (Experimental)

$$\ln k = -E_a/RT + \text{constant}$$

$E_a = \text{Energia d'activació}$

Variació de la constant de velocitat (k) amb la temperatura (T)

11

## Cinètica Química

- Experimentalment (Arrhenius)

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

- **Mecànica Estadística:** Teoria d'Eyring de l'estat de transició ‡

$$\begin{aligned} k &= (K_B T/h) e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \\ &\quad \downarrow \quad \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \\ k &= (K_B T/h) \cdot e^{-\Delta H^\ddagger / RT} \cdot e^{\Delta S^\ddagger / R} \\ &\quad \downarrow \\ k &= \underbrace{(K_B T/h) \cdot e^{\Delta S^\ddagger / R}}_{\sim A} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger / RT} \quad \rightarrow \quad \mathbf{Ea \sim \Delta H^\ddagger} \end{aligned}$$

$K_b = \text{const. Boltzman,}$   
 $h = \text{const. Plank}$

12

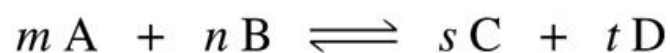
## Energia de Activació ( $E_a$ )

- Per la majoria de Reaccions Orgàniques
  - $E_a = 40 - 125$  kJ/mol (10-30 kcal/mol)
- Reaccions amb  $E_a < 80$  kJ/mol tenen lloc de forma espontània a temperatura ambient

13

## Termodinàmica Química

- És pertinent només als reactius i productes de la reacció.
- Determina la posició de l'equilibri en qualsevol reacció



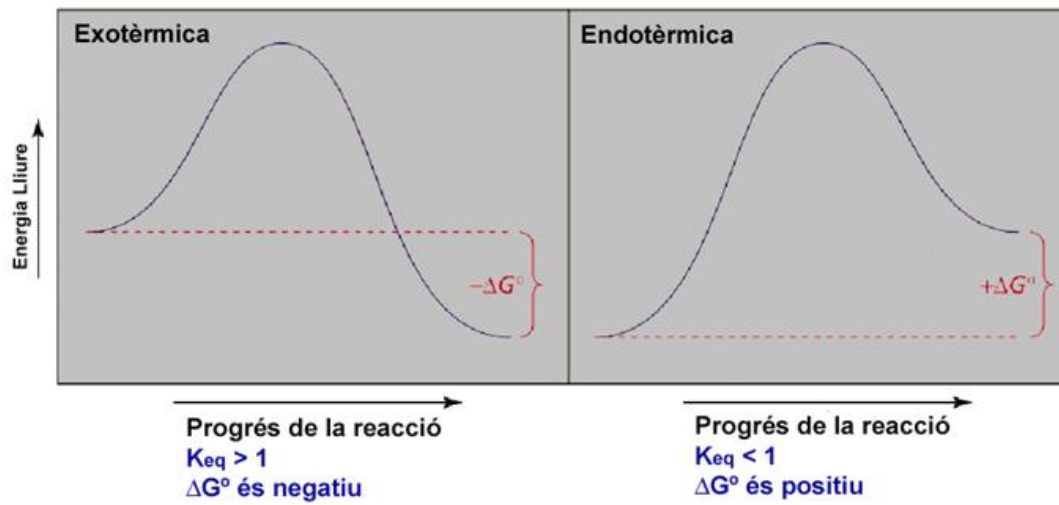
$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{products}]}{[\text{reactants}]} = \frac{[C]^s [D]^t}{[A]^m [B]^n}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

14



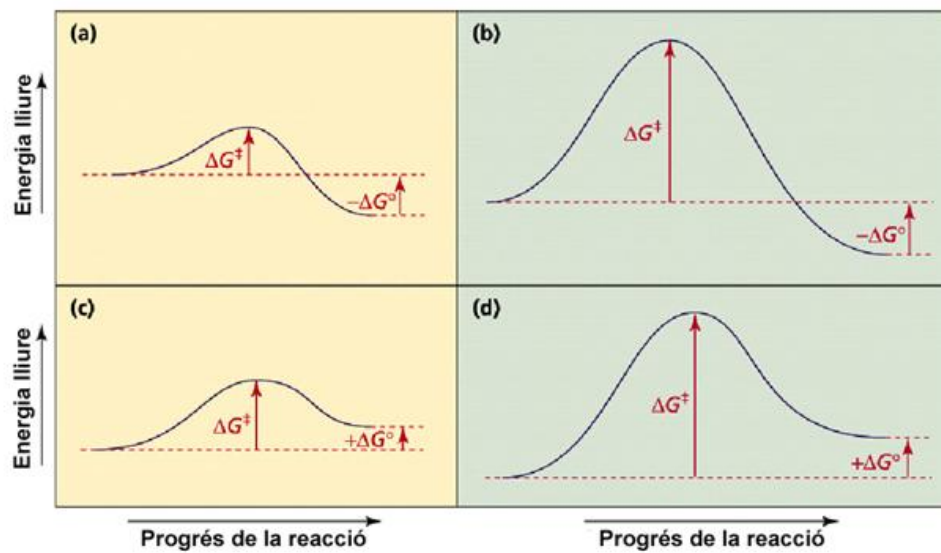
## Energia Lliure de Gibbs



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

15

## Termodinàmica i cinètica

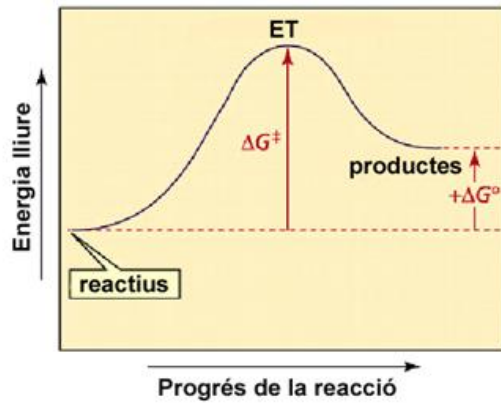


16



## Termodinàmica i cinètica

El cas - favorable



El cas + favorable

