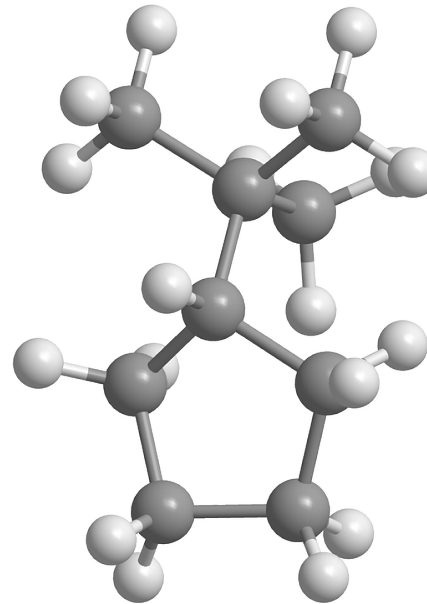
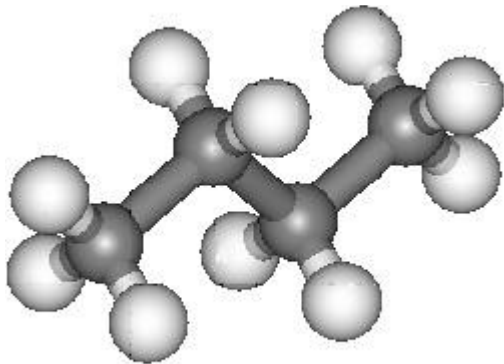

UNIDAD 3

ALCANOS Y CICLOALCANOS

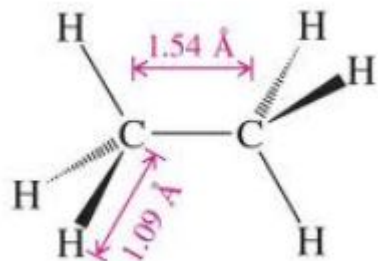
ALCANOS Y CICLOALCANOS



Constituidos exclusivamente por carbono e hidrógeno y son moléculas sin **ningún** grupo funcional

Las uniones entre átomos de carbono (con hibridación sp^3) son enlaces simples.

$$\theta = 109.5^\circ, d_{C-C} = 1.54 \text{ \AA}, d_{C-H} = 1.09 \text{ \AA}$$



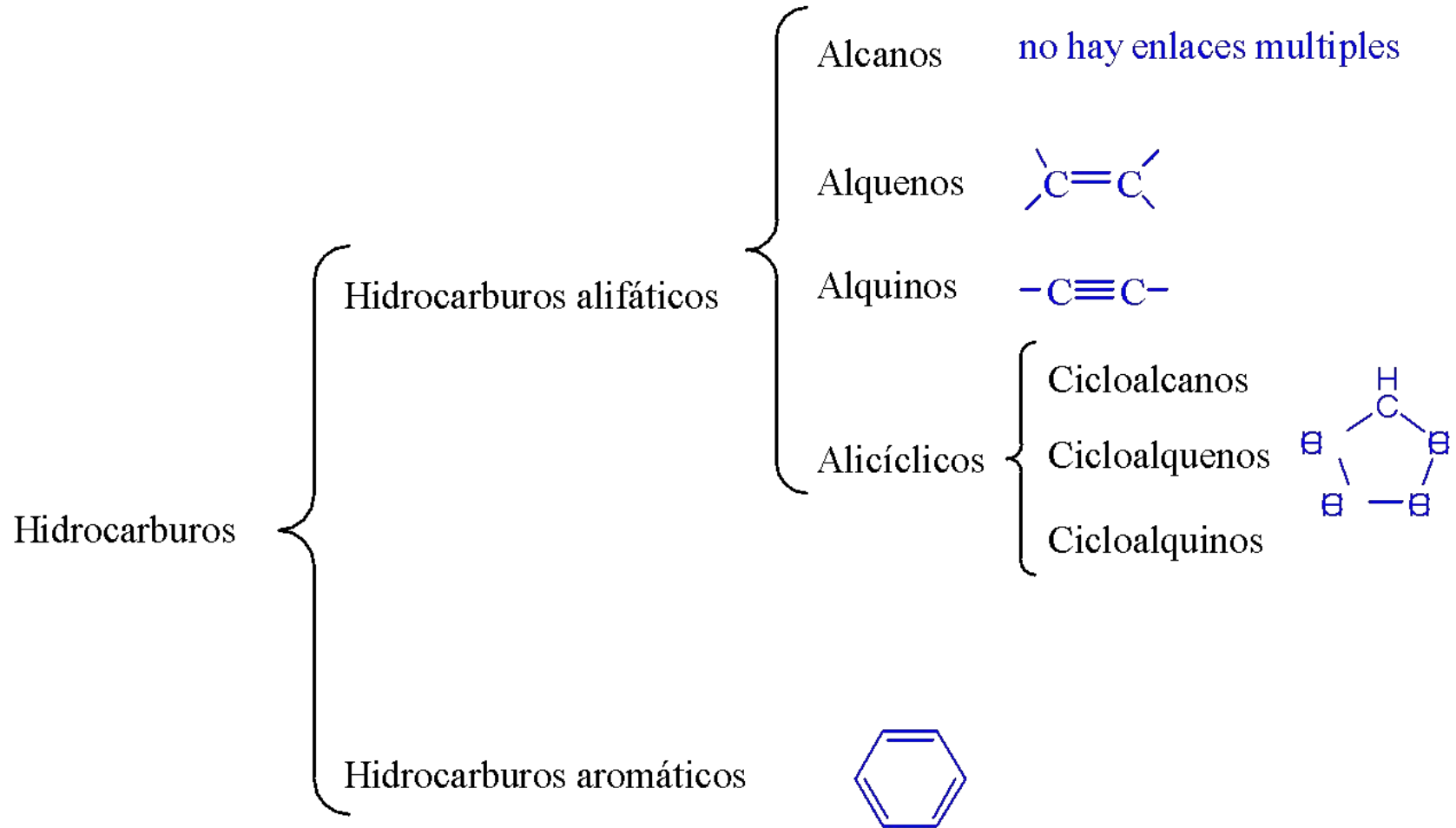
Son muy importantes porque:

su estudio nos permitirá entender el comportamiento del **esqueleto de los compuestos orgánicos** (conformaciones, formación de radicales)

constituyen una de las **fuentes de energía y materias primas** más importantes para la sociedad actual (petróleo y sus derivados).

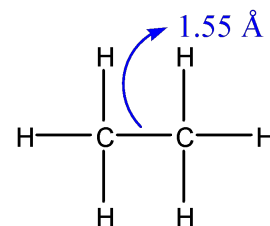
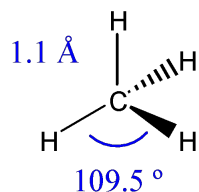
Hidrocarburo	Tipo de Enlace C-C	Fórmula molecular Acíclico	Fórmula molecular Monocíclico
Alcanos	enlaces simples	$C_n H_{2n+2}$	$C_n H_{2n}$

Los alcanos entre los hidrocarburos



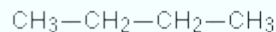
ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

Hibridación sp^3

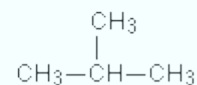
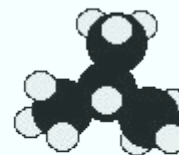


Ejemplo	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$
Tipo de cadena	Lineal	Ramificada	Cíclica
Fórmula general	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	C_nH_{2n}

Los alcanos con cuatro o más carbonos presentan isomería estructural



Butano

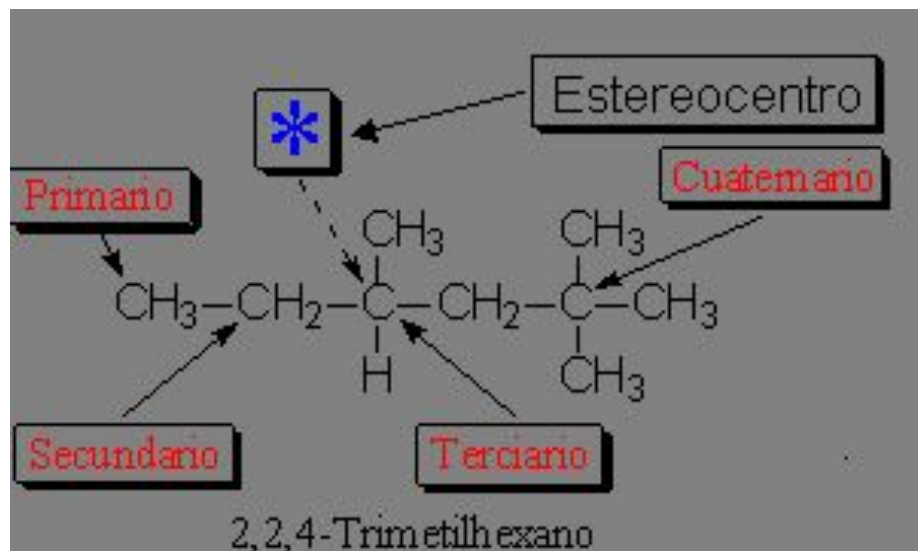


2-metilpropano

El número de isómeros crece rápidamente con el número de átomos de carbono del alcano

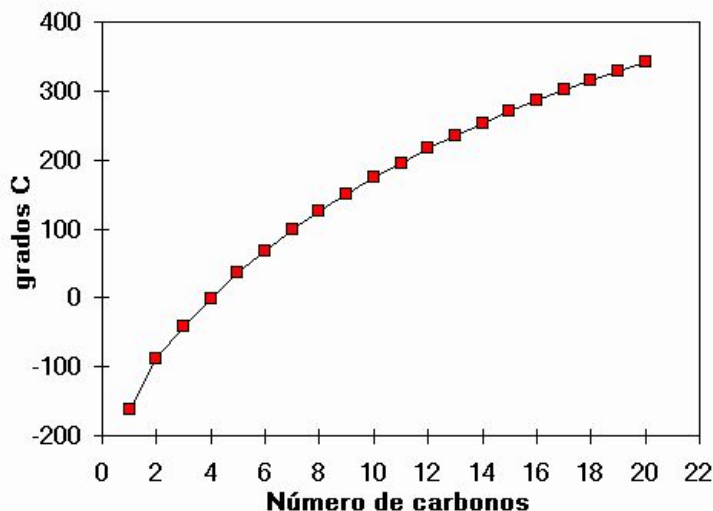
Número átomos C	Posibles Isómeros
1-3	1
4	2
5	3
6	5
7	9
8	18
9	35
10	75
15	4.347
20	366.319

Tipos de átomos de carbono según la sustitución



PROPIEDADES FÍSICAS

Punto de ebullición



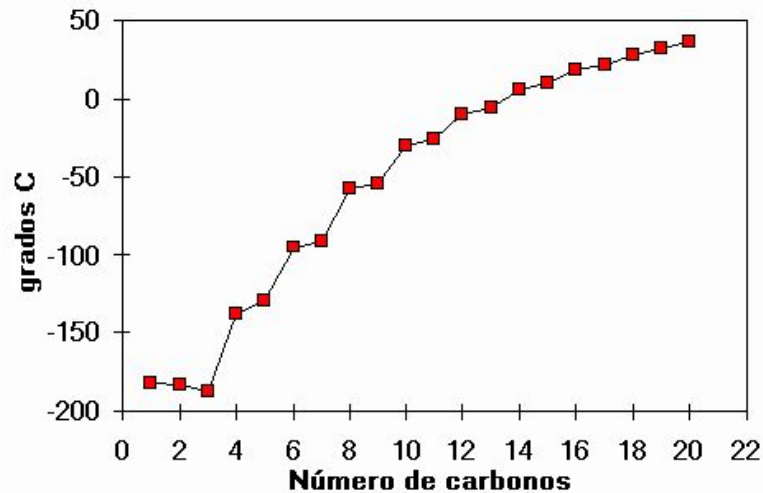
El punto de ebullición aumenta con el tamaño del alcano porque las fuerzas intermoleculares atractivas (**fuerzas de van der Waals y de London**) son más efectivas cuanto mayor es la superficie de la molécula.

Isómeros C ₅ H ₁₂	Puntos de ebullición
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	36.1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	27.8
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	9.5

Estos alcanos tienen el mismo número de carbonos y sus puntos de ebullición son muy distintos. La superficie efectiva de contacto entre dos moléculas disminuye cuanto más ramificadas sean éstas.

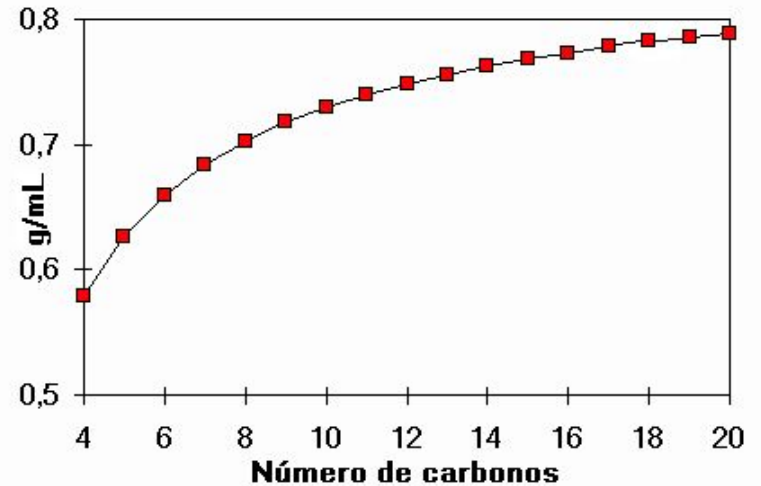
Las fuerzas intermoleculares son menores en los alcanos ramificados y tienen puntos de ebullición más bajos.

Punto de fusión



El punto de fusión también aumenta con el tamaño del alcano por la misma razón. Los alcanos con número de carbonos impar se empaquetan peor en la estructura cristalina y poseen puntos de ebullición un poco menores de lo esperado.

Densidad



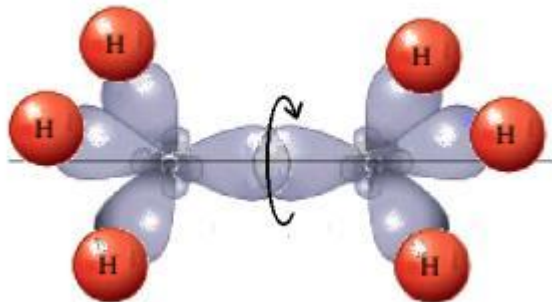
Cuanto mayor es el número de carbonos las fuerzas intermoleculares son mayores y la cohesión intermolecular aumenta, resultando en un aumento de la proximidad molecular y, por tanto, de la densidad. Nótese que en todos los casos es inferior a uno.

Solubilidad

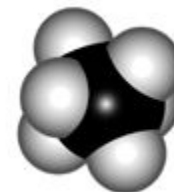
Los alcanos son apolares, por lo que se disuelven en disolventes orgánicos apolares o débilmente polares como benceno, tetracloruro de carbono, cloroformo, éter etílico, etc. Se dice que son hidrofóbicos (repelen el agua) ya que no se disuelven en agua.

CONFORMACIONES

ANÁLISIS CONFORMACIONAL DEL ETANO



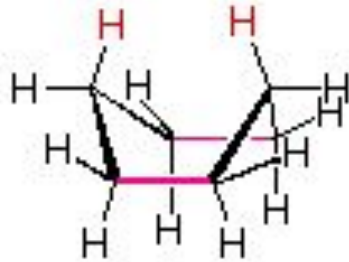
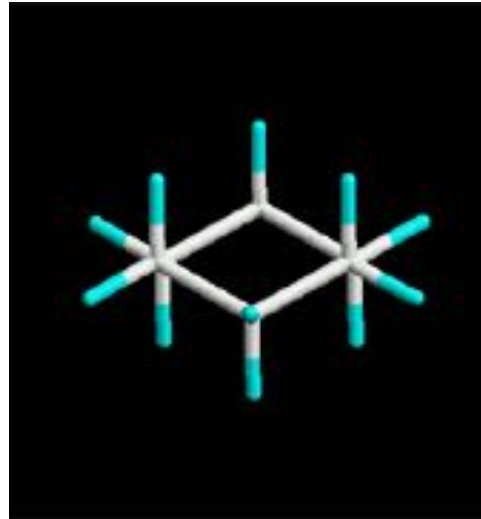
El enlace C-C simple tiene libertad de giro a lo largo de su eje. Eso provoca diferentes conformaciones en la molécula del alcano



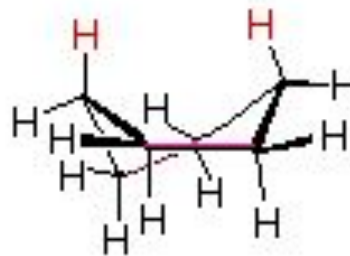
Conformación	Vista lateral	Vista frontal
Alternada		
Eclipsada		

A temperatura ambiente se interconvierten con mucha facilidad

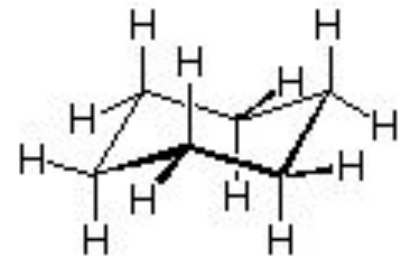
ANÁLISIS CONFORMACIONAL DEL CICLOHEXANO



Conformación de bote



Conformación de bote torcido



Conformación de silla

PETRÓLEO

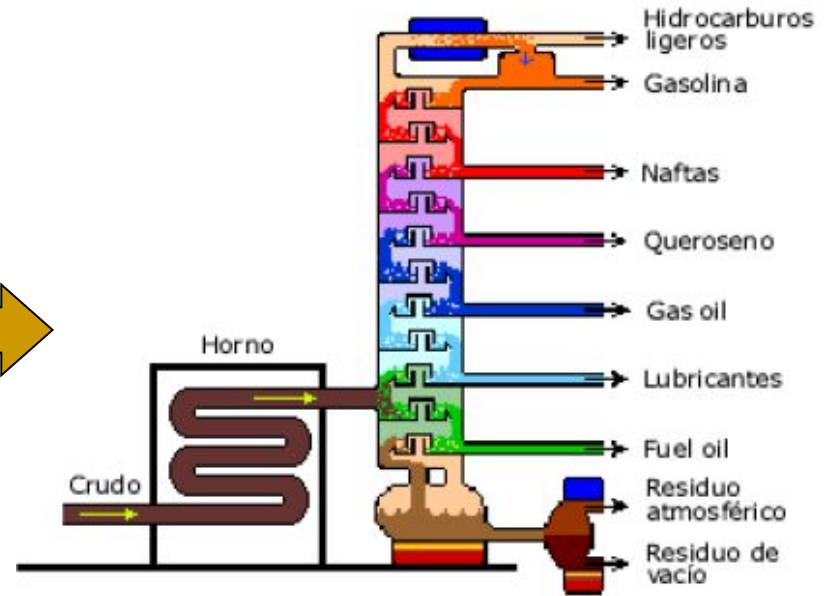
El origen de los hidrocarburos

<https://www.youtube.com/watch?v=mMhiFnPx3ic>

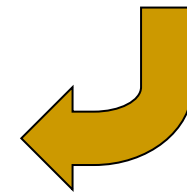
¿Cómo funciona una destilería?

<https://www.youtube.com/watch?v=tFJ064TLW4E&t=1s>

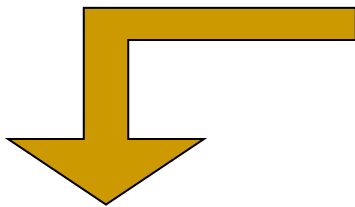
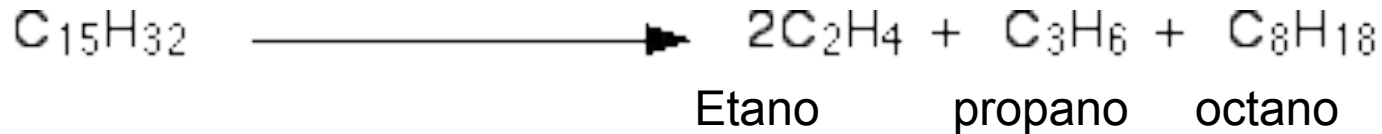
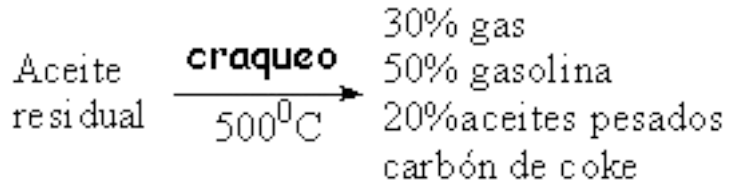
PETRÓLEO



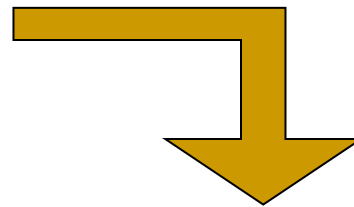
Cantidad (%Volumen)	Punto de ebullición (°C)	Atomos de carbono	Productos
1-2	<30	1-4	Gas natural, metano, propano, butano, gas licuado
15-30	30-200	4-12	Eter de petróleo (C _{5,6}), ligroína (C ₇), nafta, gasolina cruda
5-20	200-300	12-15	Queroseno
10-40	300-400	15-25	Gas-oil, Fuel-oil, aceites lubricantes, ceras, asfaltos
8-69	>400	>25	Aceite residual, parafinas, brea



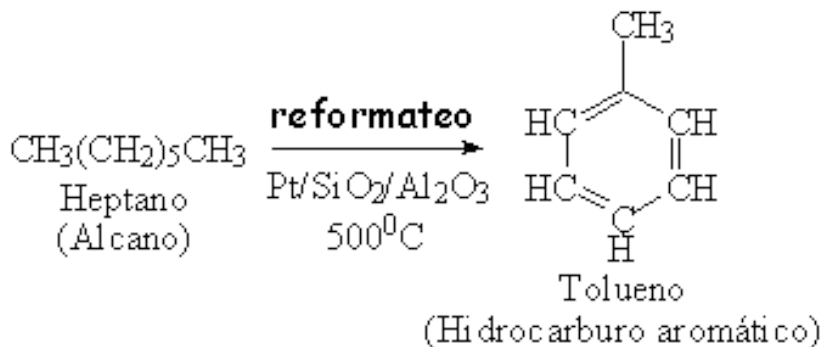
El **craqueo** es el proceso por el que se rompen químicamente las moléculas de hidrocarburo más grandes y complejas en otras más pequeñas y simples, para incrementar el rendimiento de obtención de gasolina a partir del petróleo. El craqueo se realiza mediante la aplicación de calor y presión y, más modernamente, mediante el uso de catalizadores apropiados (zeolitas, etc.)



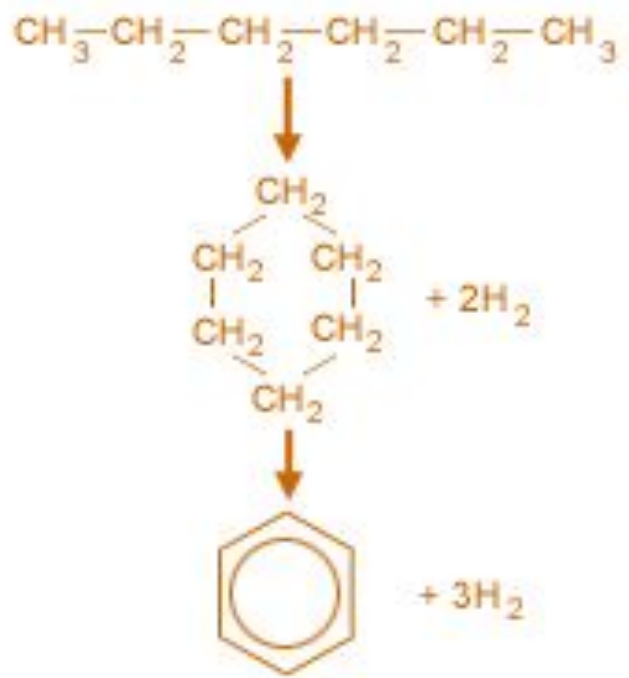
Cracking catalítico
zeolitas



Cracking térmico
450-750 °C
70 atm



El **reforming** es un proceso por el que las moléculas lineales de hidrocarburos se ciclan pudiendo llegar a convertirse en hidrocarburos aromáticos



El objetivo es aumentar el índice de octanos de la gasolina

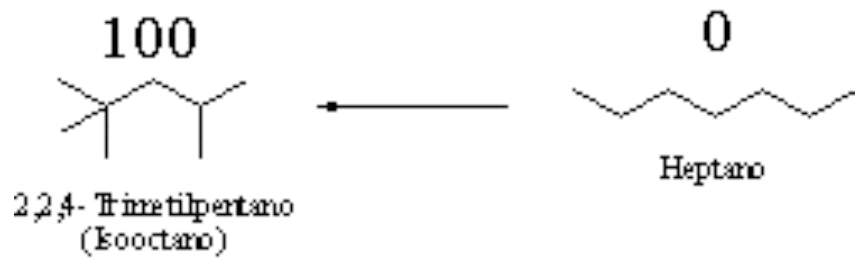
Hexano 25

Ciclohexano 83

Benceno 106

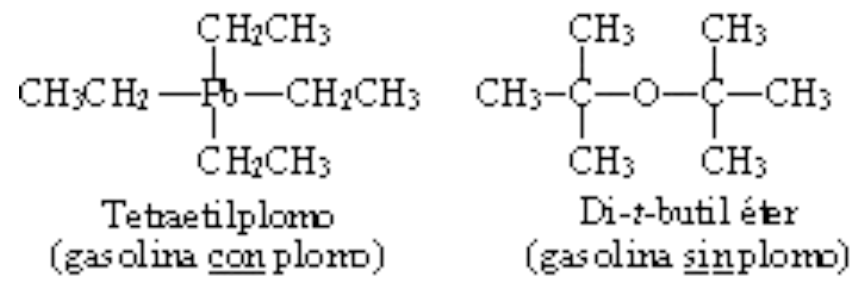
El proceso tiene lugar a 500°C y 20 atm con un catalizador de platino finamente dividido sobre óxido de aluminio

Índice de octano para gasolinas



El índice de octano marca la capacidad de autoignición de la gasolina bajo presión. Cuanto mayor índice más difícil es la autoignición

Aditivos



Puede subirse el octanaje de una mezcla de alcanos mediante el uso de aditivos que impidan su autoignición prematura en el ciclo de explosión de un motor

Fracciones Gaseosas

Metano
Etano
Propano
Butano
Etileno
Propileno
Butilenos
Butadieno

Petróleo bruto Gas natural

Fracciones Líquidas y Sólidas

Benceno
Tolueno
Xileno
Gasolina ligera
Fracciones aromáticas pesadas
Parafinas

Productos de transformación

Acetileno
Acetaldehído
Acetona
Acrilonitrilo
Alcohol butílico
Alcohol etílico
Alcohol isopropílico
Alcohol metílico
Alcoholes de síntesis
Cloruro de vinilo
Dicloroetano
Etilenglicol
Etilbenceno
Estireno
Fenol
Formaldehído
Glicerol
Isopreno
Óxido de etileno
Propileno-glicol
Tripropileno
Tetrapropileno

Aplicaciones

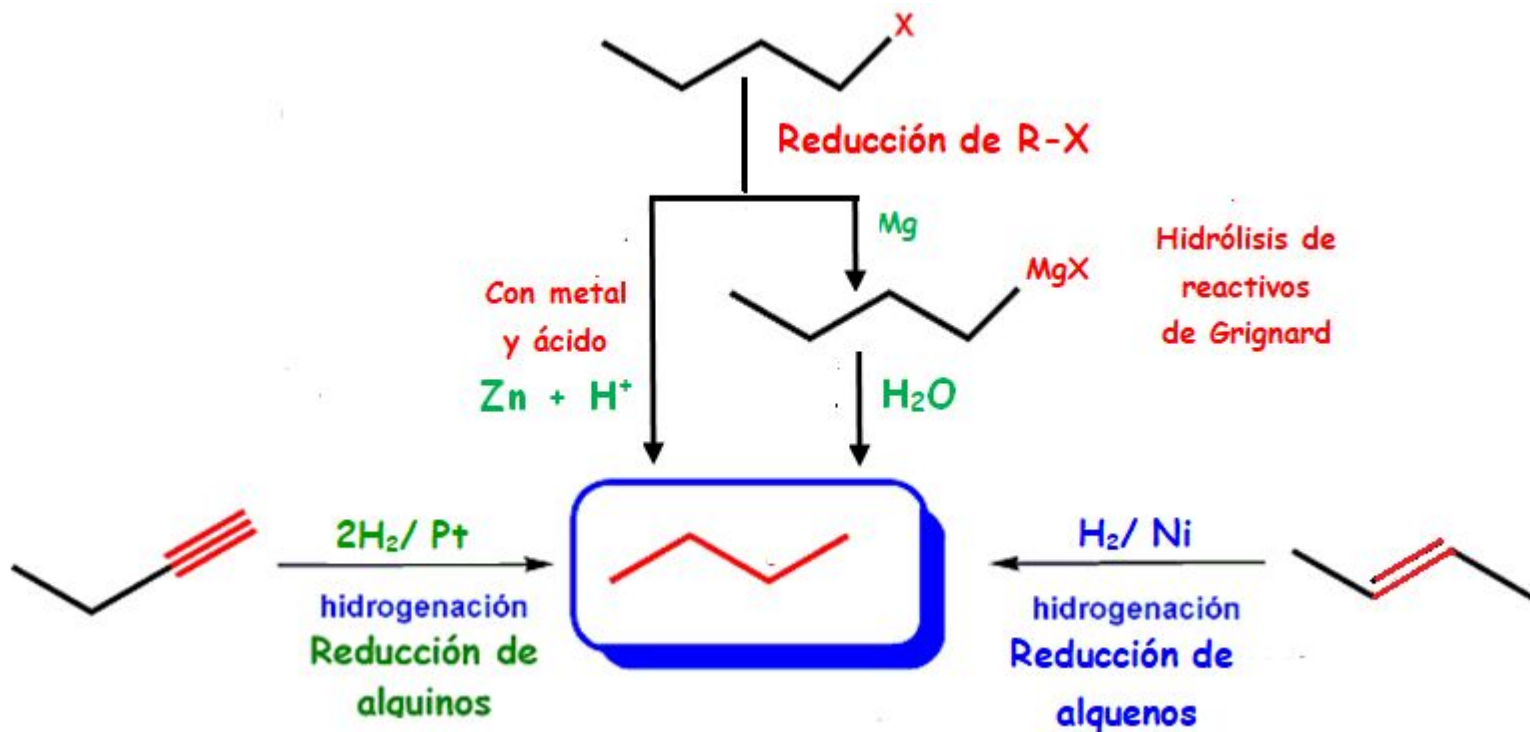
Abonos nitrogenados
Materias plásticas
Disolventes
Fibras sintéticas
Fibras artificiales
Anticongelantes
Cauchos sintéticos
Detergentes
Plastificantes
Insecticidas
Colorantes
Explosivos
Resinas

Productos de transformación

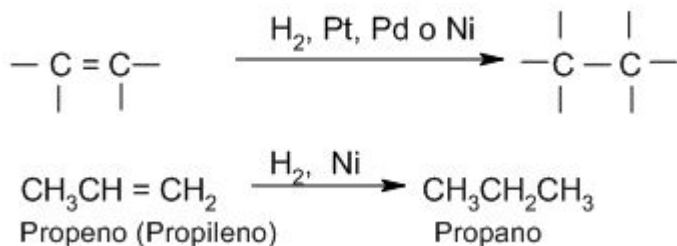
Etilbenceno
Estireno
Fenol
Ciclohexano
Ácido adípico
Dodecibenceno
Ácidos sulfónicos
Toluendiisocianato
T.N.T.
Ortoxileno
Anhídrido ftálico
Xilenos
Ácido tereftálico
Ácido acético
Negro de carbono
Resinas de petróleo
Olefinas superiores
Aditivos
Parafinas cloradas

PREPARACIÓN DE ALCANOS

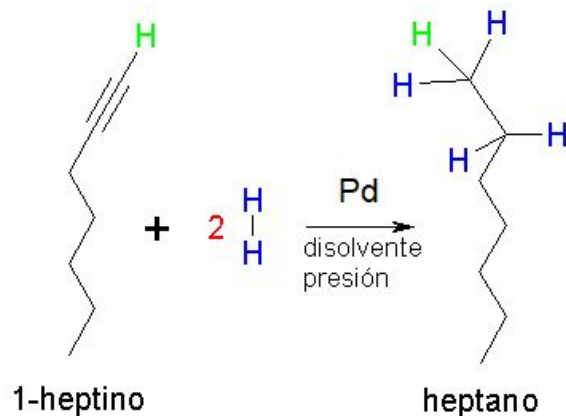
Los alcanos se obtienen de forma natural mediante el fraccionamiento del **petróleo**. Pero este proceso da lugar a mezclas difíciles de purificar. Si queremos obtener un alcano puro es más conveniente plantear en el laboratorio un esquema de preparación (síntesis) adecuado.



Hidrogenación de alquenos y alquinos

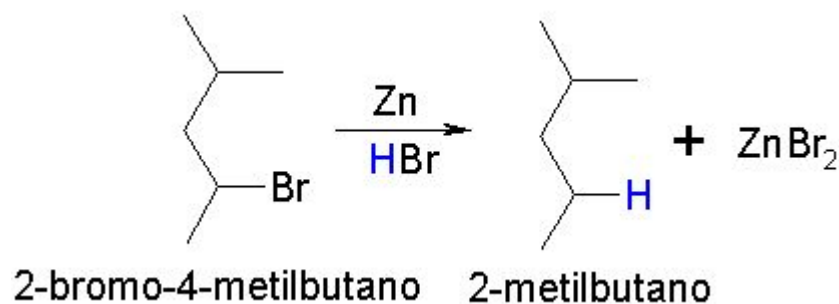


Los alquenos reaccionan con hidrógeno, en la superficie porosa de un metal de transición, para dar alcanos. La nube π del doble enlace interacciona con el hidrógeno dando lugar a dos nuevos enlaces σ C-H.



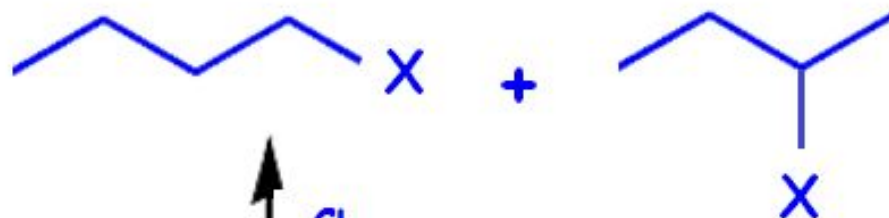
Los alquinos también reaccionan con hidrógeno (2 moles), de una forma análoga a los alquenos, para dar alcanos. Las dos nubes π del triple enlace interaccionan con sendas moléculas de hidrógeno, dando lugar a cuatro nuevos enlaces σ C-H.

Reducción de haluros de alquilo



En un haluro de alquilo el C unido al Br tiene una densidad electrónica baja por el efecto de la mayor electronegatividad del halógeno. El metal Zn, muy rico en electrones apantallados y fáciles de ceder (características típicas de un reductor), dona dos electrones al carbono con lo que se forma Zn^{2+} (el metal se oxida) y se rompe el enlace C-Br. El carbono que ha recibido electrones (se ha reducido) los comparte con el protón del HBr, formandose ZnBr_2 como subproducto.

REACTIVIDAD



Cl_2
Luz o calor
Halogenación



Exceso O_2
Llama
Combustión → $4 \text{CO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$

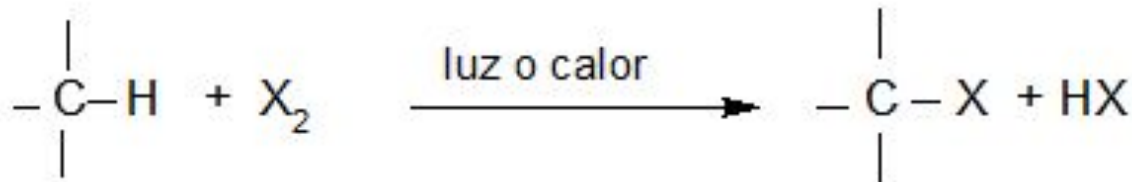
Pirólisis (cracking)

400 - 600 °C
con o sin catalizadores

H_2 + alcanos menores + alquenos

REACCIONES DE ALCANOS

HALOGENACIÓN

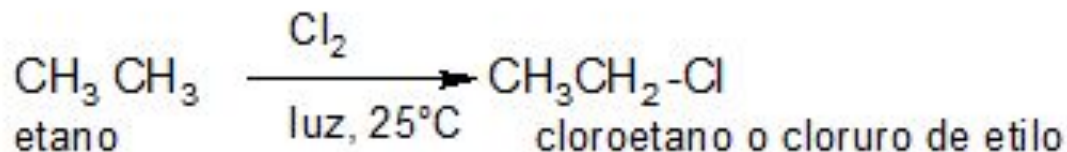


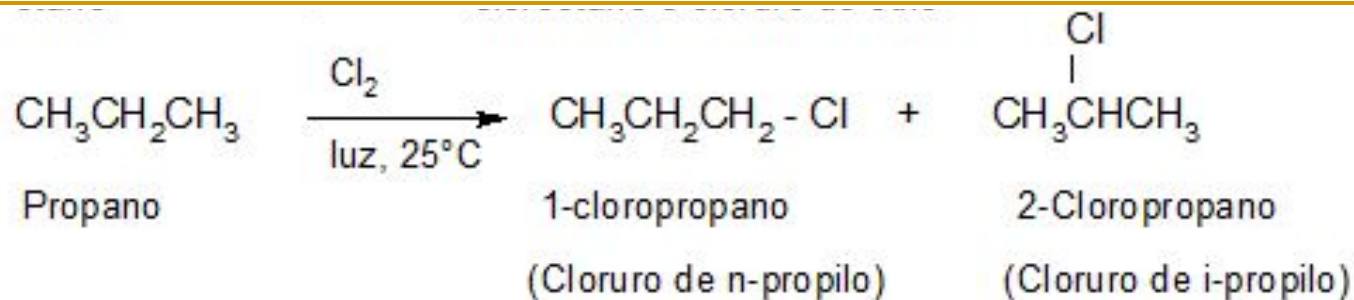
Generalmente una mezcla

Reactividad

X₂: F₂ > Cl₂ > Br₂ > I₂

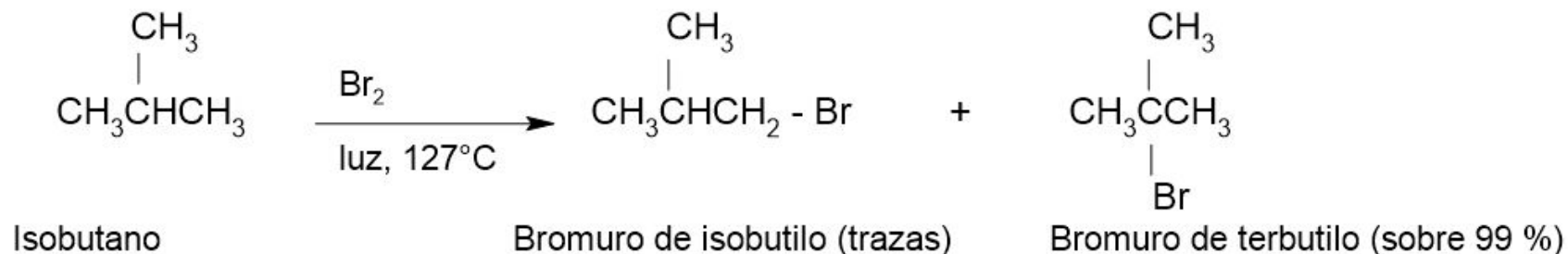
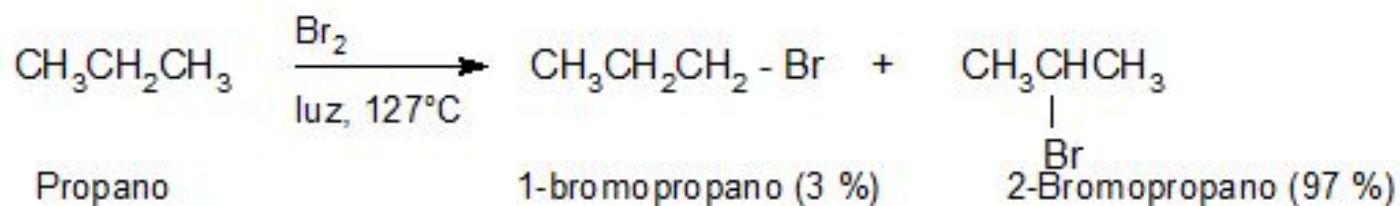
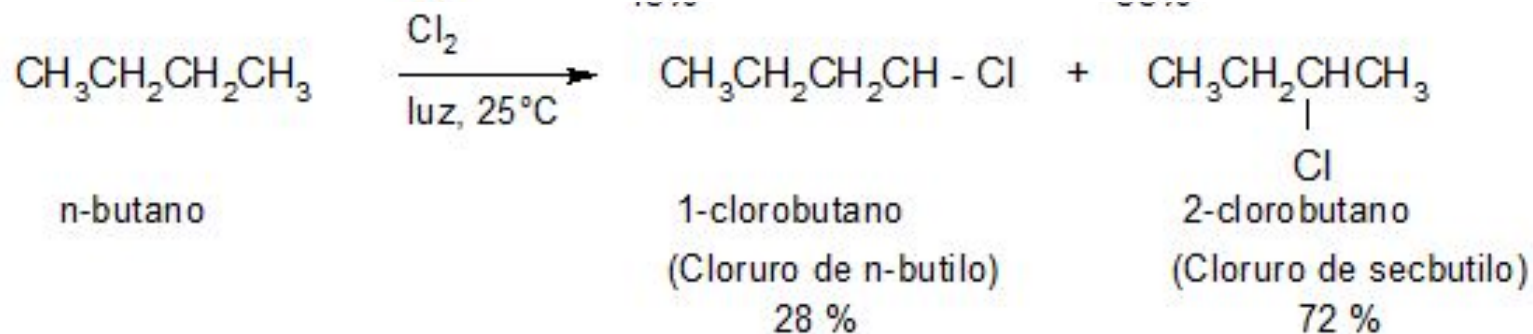
H: 3° > 2° > 1° > CH₃ - H





45%

55%



Entalpía de reacción de los diferentes halógenos



F	Cl	Br	I
-103	-25	-7	+13

Las reacciones de alcanos con cloro y bromo transcurren a velocidades moderadas y son fáciles de controlar; las reacciones con fluor a menudo son demasiado rápidas y es difícil controlarlas. El yodo o no reacciona o lo hace lentamente.

Las reacciones del cloro y el bromo con los alcanos no ocurre en la oscuridad, son reacciones fotoquímicas, catalizadas por la luz ultravioleta

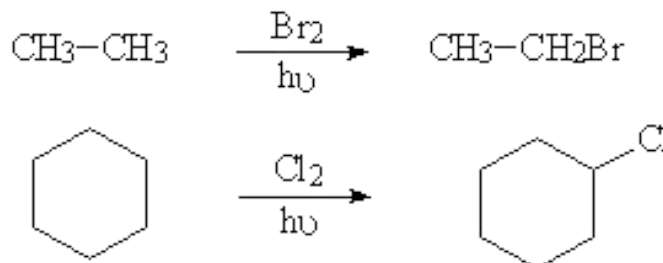


Son reacciones de sustitución que transcurren a través de radicales libres

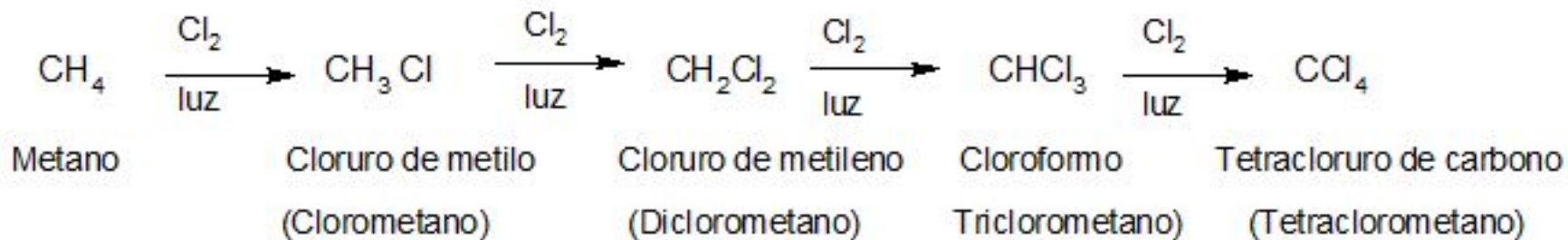
UTILIDAD SINTÉTICA DE LA HALOGENACIÓN DE ALCANOS

Ventajas	Reactivo	Inconvenientes
	F_2	El F_2 es caro y corrosivo Las reacciones son violentas
El Cl_2 es barato	Cl_2	Selectividad baja Problemas de perhalogenación
El Br_2 es líquido y más fácil de manejar. Es altamente selectivo	Br_2	El Br_2 es relativamente caro
	I_2	Termodinámica en contra

La halogenación de alcanos es especialmente útil para aquellos alcanos que sólo tienen un único tipo de hidrógeno:

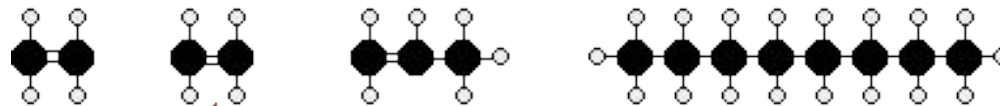
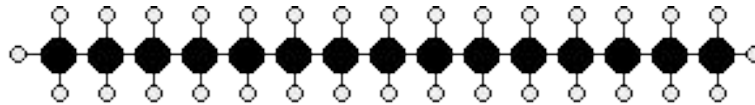
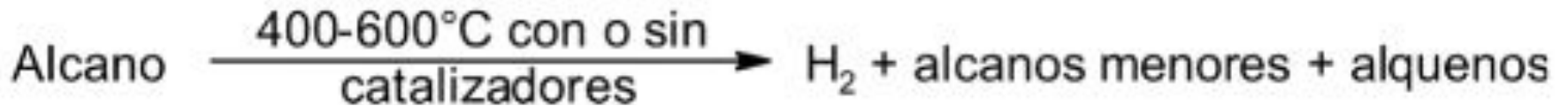


Si el alcano se encuentra con un exceso de halógeno (y no al revés), se obtienen mezclas de **alcanos polihalogenados**:



CRAKING

Proceso de ruptura de largas cadenas de hidrocarburos en pequeñas unidades. Transcurre a altas presiones y temperaturas, que pueden moderarse con uso de catalizadores (zeolitas)



Se forman dobles enlaces

Cracking catalítico

Cracking térmico

COMBUSTIÓN

La combustión de alcanos es la forma habitual de liberar la energía almacenada en los combustibles fósiles.

La combustión es una reacción de oxidación en la cual todos los átomos de carbono de la molécula se convierten en CO_2 y los átomos de hidrógeno en H_2O . Lleva asociado un valor de ΔH° muy negativo, que libera en forma de calor.

