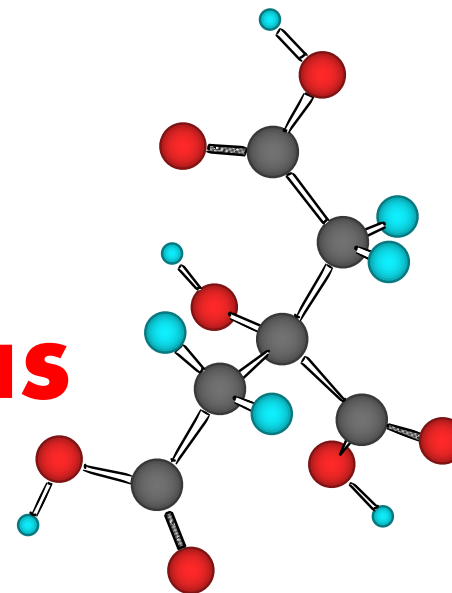




República Bolivariana de Venezuela
Ministerio del Poder Popular para la Educación
U.E. Colegio "Santo Tomás de Villanueva"
Departamento de Ciencias
Cátedra: Química Orgánica
5° Año



Tema VII: Estructura y propiedades físicas



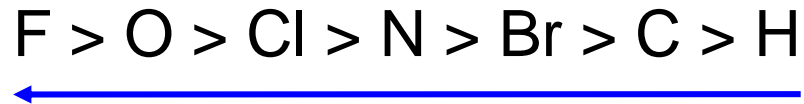
Prof. Luis E. Aguilar R.

ESTRUCTURA MOLECULAR Y SU RELACIÓN CON LAS PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS.

- 1- Moléculas orgánicas con enlaces polares:
Efecto inductivo.
- 2- Moléculas con enlaces deslocalizados:
Resonancia.
- 3- Relación entre la estructura de las moléculas orgánicas y sus propiedades físicas:
 - Temperatura de ebullición.
 - Temperatura de fusión.
 - Solubilidad.

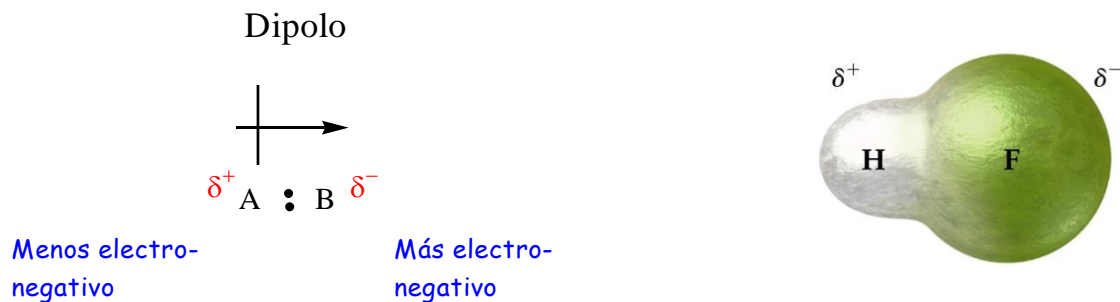
MOLÉCULAS ORGÁNICAS CON ENLACES POLARES: EFECTO INDUCTIVO.

Si los dos átomos que forman el enlace tienen electronegatividades diferentes, cada uno de ellos va a atraer al par de electrones con distinta fuerza: más fuerte cuanto más electronegativo sea el átomo.



- Como consecuencia de esto va a existir una distribución desigual de la carga o nube electrónica, que se desplazará hacia el átomo más electronegativo.
- Se dice entonces que **el enlace está polarizado** y cuanto mayor es la diferencia de electronegatividades entre los átomos, mayor es **la polaridad del enlace**.

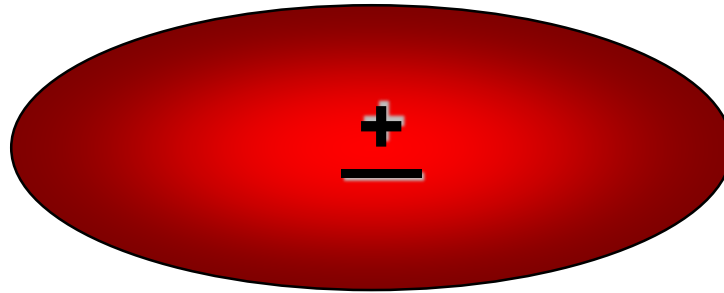
Cada enlace tiene un momento dipolar “ μ ” (magnitud vectorial que depende la diferencia de electronegatividad entre los átomos cuya dirección es la línea que une ambos átomos y cuyo sentido va del menos electronegativo al más electronegativo).



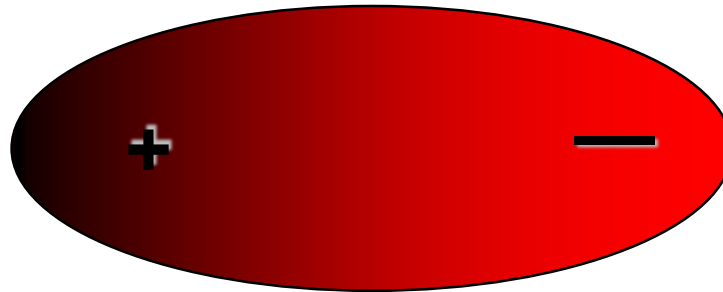
Electronegatividades de algunos elementos						
H						
2.2						
Li	Be	B	C	N	O	F
1.0	1.6	2.0	2.6	3.0	3.4	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.3	1.6	1.9	2.2	2.6	3.2
K						Br
0.8						3.0
						I
						2.7

Valores establecidos por L. Pauling y revisados por A. L. Allred (*Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1961, 17, 215).

- $\mu = e \times d$
- se expresa en Debye



no polar



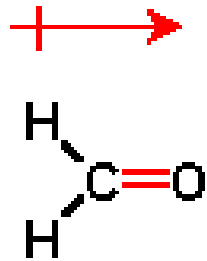
polar

Momentos Dipolares de enlaces			
Enlace	Momento Dipolar, D	Enlace	Momento Dipolar, D
H-F	1.7	C-F	1.4
H-Cl	1.1	C-O	0.7
H-Br	0.8	C-N	0.4
H-I	0.4	C=O	2.4
H-C	0.3	C=N	1.4
H-N	1.3	C≡N	3.6
H-O	1.5		

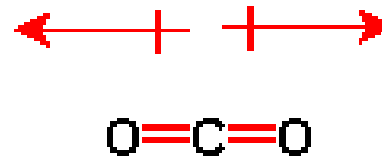
La dirección del momento dipolar es hacia el átomo más electronegativo.

La polaridad de las moléculas depende de dos factores:

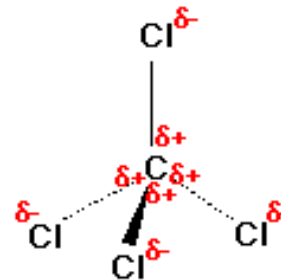
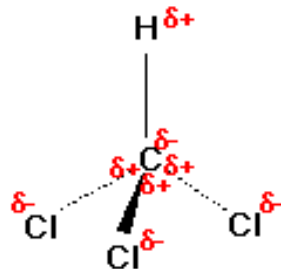
- La existencia de enlaces covalentes polares
- Una geometría que lo permita



$$\mu = 2.2 \text{ D}$$



$$\mu = 0 \text{ D}$$



Moléculas polares.

Tienen $\Sigma \mu$ no nulo:

Moléculas con un sólo enlace covalente. Ej: HCl.

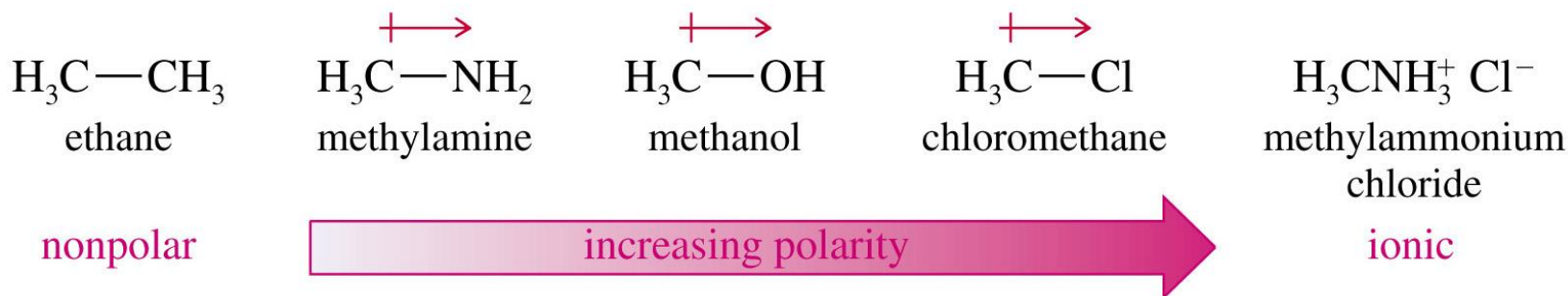
Moléculas angulares, piramidales,
Ej: H₂O, NH₃

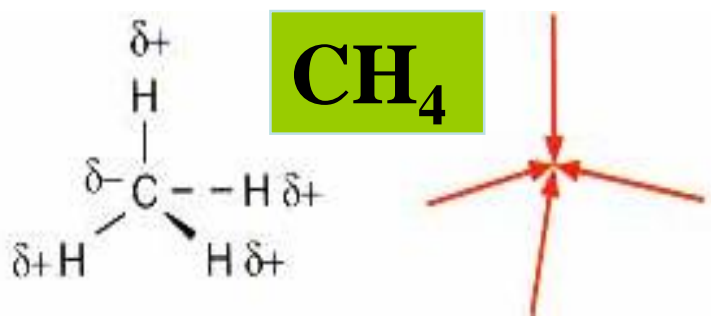
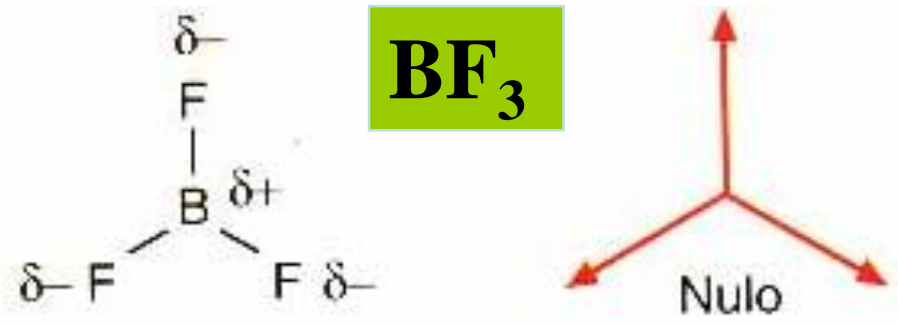
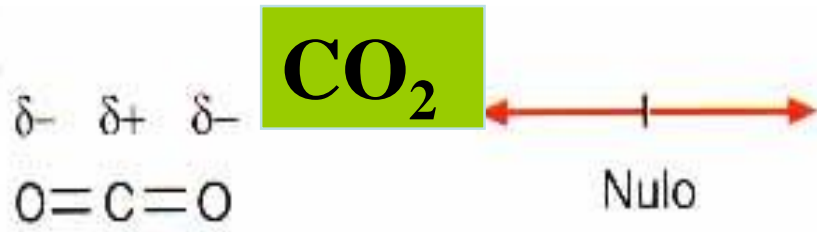
Moléculas apolares.

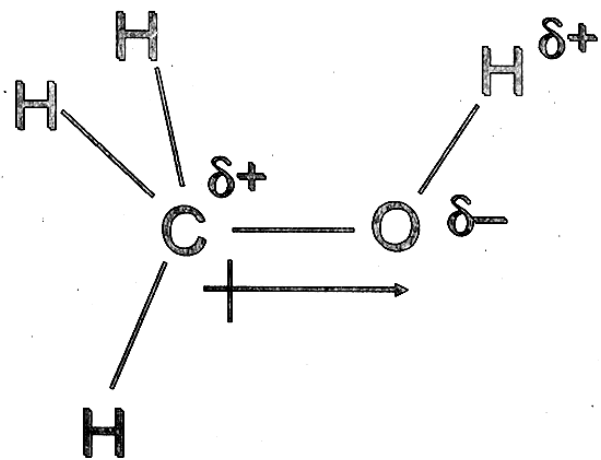
Tienen $\Sigma \mu$ nulo:

Moléculas con enlaces apolares.
Ej: H₂, Cl₂.

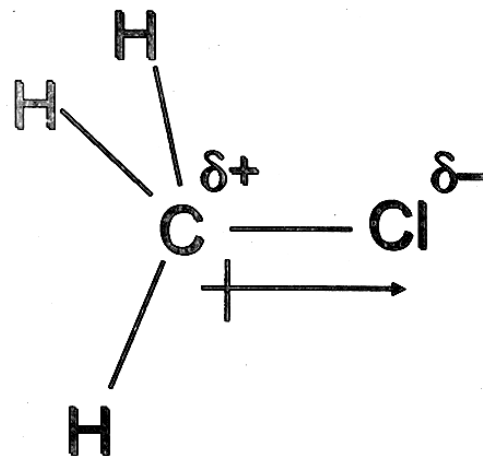
Moléculas simétricas $\Sigma \mu = 0$.
Ej: CH₄, CO₂.





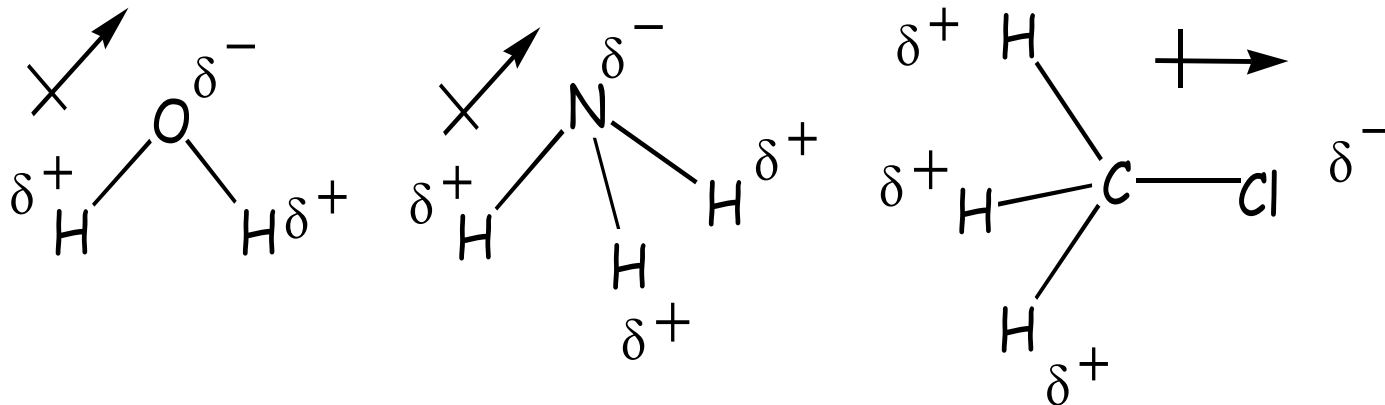


$$\mu = 1.7 \text{ D}$$



$$\mu = 1.9 \text{ D}$$

- El átomo menos electronegativo será deficiente en electrones y poseerá una **carga parcial positiva, δ^+** ; el más electronegativo, se hace parcialmente rico en electrones y poseerá una **carga parcial negativa, δ^-** .



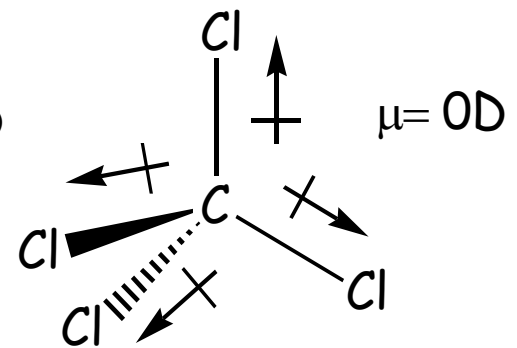
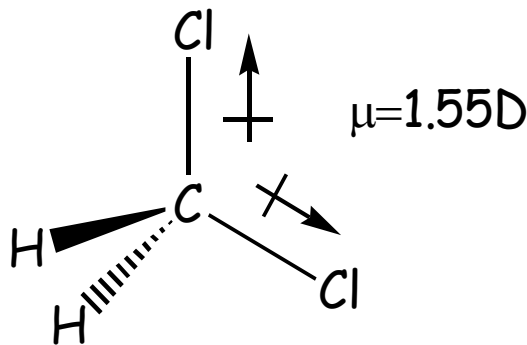
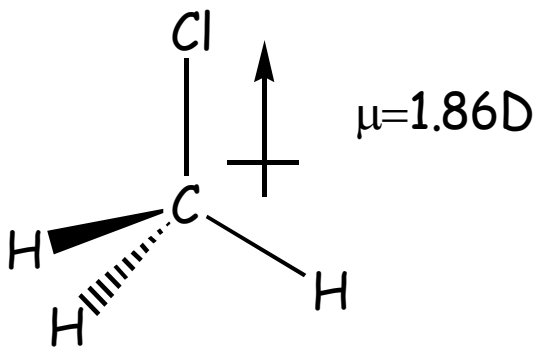
- Esta distribución desigual de carga a lo largo del enlace químico da lugar a un momento dipolar que se representa por una flecha en la dirección del dipolo, con su cabeza dirigida hacia el extremo negativo y una cruz en el positivo.

Momento dipolar

- La molécula será polar o apolar, según sea la suma de los momentos dipolares de cada enlace: si el momento dipolar total es nulo, será apolar

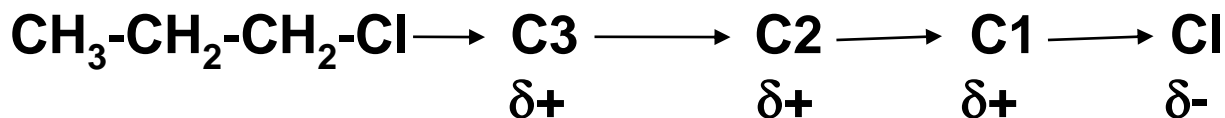
(CCl_4) y $\mu = 0$, será polar (CH_2Cl_2) y $\mu \neq 0$.

q = carga; d = distancia entre los centros de las cargas; μ = depende de la geometría de la molécula.
 $\mu = q \times d$ (Debays).



Efecto Inductivo

- En moléculas con enlaces covalentes polares se observa la polarización de otros enlaces apolares y adyacentes al primero. Este *desplazamiento electrónico permanente* se denomina **efecto inductivo**.
- El **efecto inductivo** se transmite a lo largo de la molécula y tiene efecto en lugares alejados del sustituyente polar, aunque se debilita a medida que aumenta el número de enlaces.

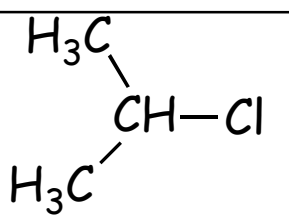


Efecto Inductivo

Aquellos grupos que presentan una electronegatividad mucho mayor que la del átomo de H, dan lugar a un efecto inductivo $-I$, por el contrario, si presentan una electronegatividad menor, el efecto inductivo es positivo, $+I$.

$+I$	$-I$
$-\text{CH}_2-$	$-\text{NO}_2$
$-\text{CH}_3$	$-\text{C}\equiv\text{N}$
$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{COOH}$
$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{X}$
	$-\text{OH}$
	$-\text{OR}$

Efecto Inductivo

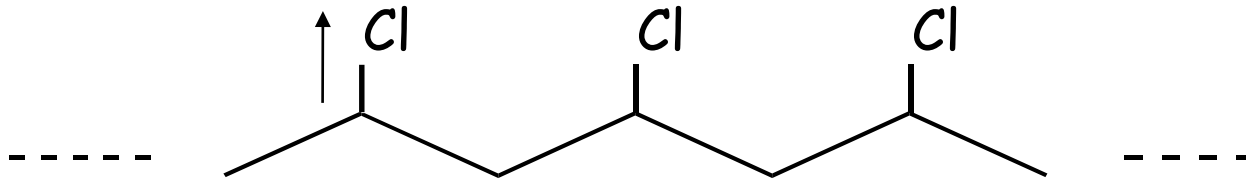
molécula	μ (D)
$\text{CH}_3\text{-Cl}$	1.86
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl}$	1.98
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$	2.03
	2.04
$(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}$	2.14

- El efecto inductivo **+I** de los grupos alquilo y fenilo se puede explicar con los datos de los momentos dipolares.
- Así en la Tabla se observa que el momento dipolar es mayor, a medida que aumenta el número de grupos metileno ($-\text{CH}_2-$) y metilo.

Efecto Inductivo

- Este aumento en el momento dipolar se debe al efecto **+I** (dador de carga) de los grupos metileno y metilo.
 - El efecto inductivo supone una polarización permanente de la molécula, que va a afectar a sus propiedades físicas y a su comportamiento químico.

- **Un ejemplo lo constituye el policloruro de vinilo (PVC).**



PVC

- Este polímero tiene en su estructura enlaces covalentes polares C-Cl, que dan lugar a un efecto inductivo o desplazamiento electrónico permanente en el polímero. Como consecuencia de ello, este material posee una constante dieléctrica (ϵ) elevada y **no se puede utilizar como plástico aislante.**
- El polietileno-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-....., por el contrario, no presenta efecto inductivo (no hay desplazamiento electrónico en la molécula) y **sí puede utilizarse como aislante.**

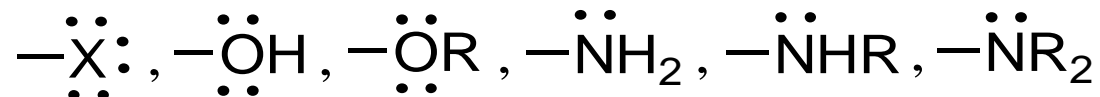
MOLÉCULAS CON ENLACES DESLOCALIZADOS: RESONANCIA.

Efecto mesómero:

- Es una polarización de la molécula que se produce cuando dos o más átomos se encuentran ligados por enlaces múltiples. Ocurre cuando los electrones de los enlaces π están atraídos preferentemente hacia uno de los átomos.
- Se presenta en:
 - sistemas de dobles enlaces.
 - sistemas que presentan un átomo con un par de electrones no compartido (N, O, X), que se encuentra adyacente a un doble enlace.

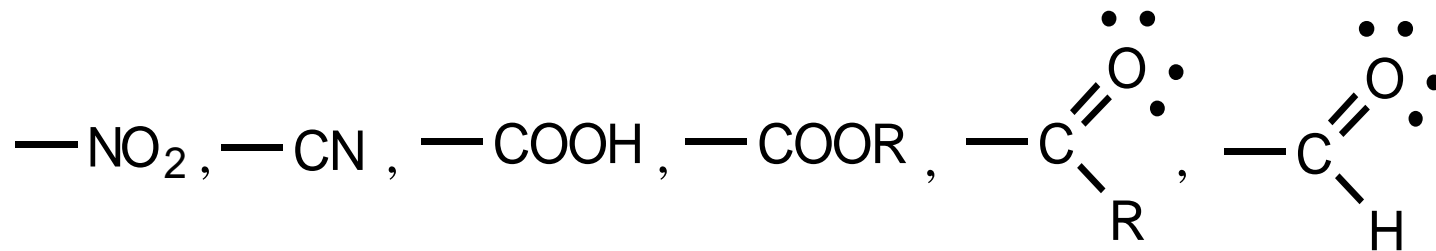
Efecto Mesómero

- El efecto mesómero produce mayor polarización que el inductivo y su acción se puede transmitir a mayor distancia. Los sustituyentes pueden favorecer el desplazamiento de los electrones hacia uno de los átomos de carbono o hacia el otro.
- Aquellos átomos o grupos atómicos que ejercen un efecto de alejar de sí el par de electrones del enlace π (dadores de electrones), se dice que ejercen un **efecto mesómero positivo, +M.**



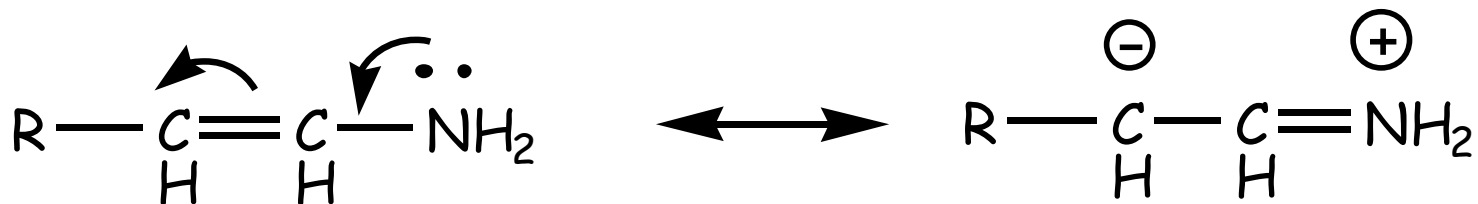
Efecto Mesómero

- Aquellos átomos o grupos atómicos que ejercen el efecto de atraer hacia sí al par de electrones (aceptores de electrones), se dice que originan un **efecto mesómero negativo, -M.**

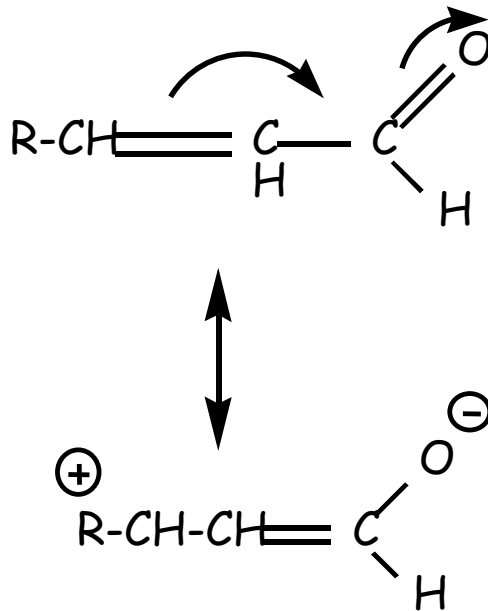


Resonancia

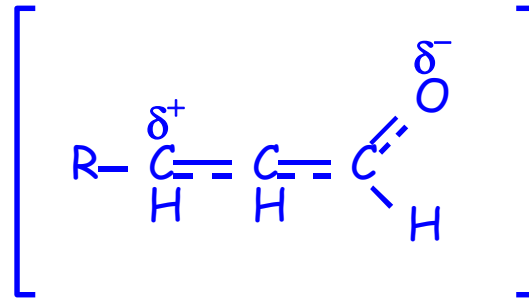
- Cuando en la molécula existen dobles enlaces conjugados o tenemos el grupo funcional adyacente a otros dobles enlaces, **el efecto de polarización puede seguir propagándose a través de los enlaces π .**
- Para estos sistemas, la estructura real del compuesto es un **híbrido de la distintas estructuras resonantes posibles**, o **híbrido de resonancia**. Por ejemplo:



Resonancia



Estructuras resonantes

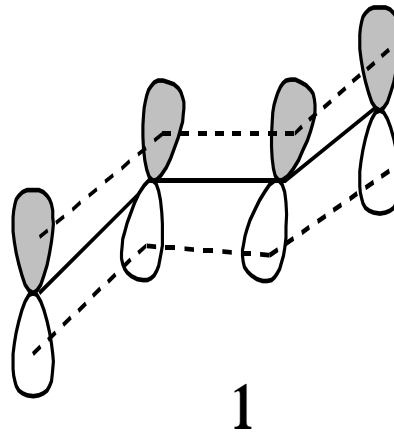
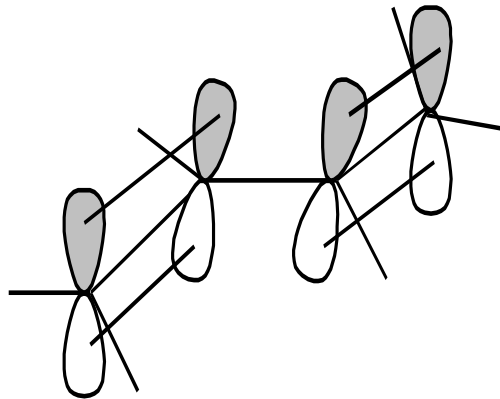


Híbrido de resonancia

El efecto mesómero influye en las propiedades físicas y en el comportamiento químico de los compuestos.

Resonancia

- En la molécula de 1,3-butadieno, la longitud de enlace C2-C3 es más corta que en el etano y los enlaces C1-C2 y C3-C4 más largos que en el eteno. Esto es debido a que los electrones π están deslocalizados en toda la molécula.

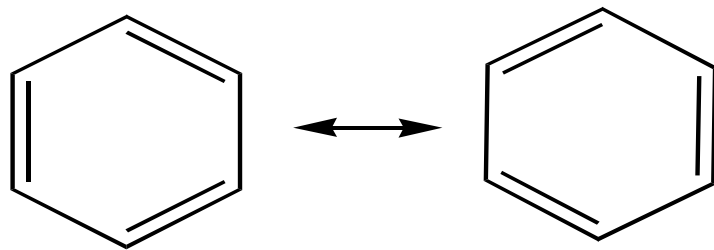


Efecto de resonancia

- El concepto de resonancia lo podemos definir como *la propiedad que tienen algunas moléculas o iones de presentar dos o más configuraciones electrónicas en función de la movilidad de ciertos enlaces electrónicos.*
- Esta forma de escribir las moléculas o iones con electrones deslocalizados se conoce como “método de resonancia”, y es muy eficaz para explicar la estabilidad de las estructuras que la presentan, su geometría y su reactividad, que de otra manera sería imposible explicar.

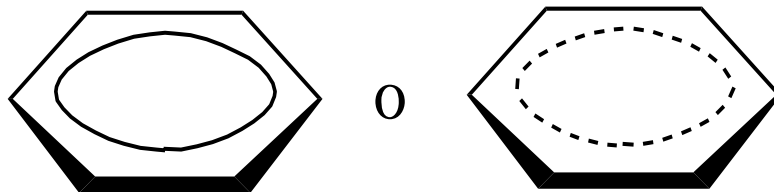
Efecto de resonancia

- Dentro de los compuestos con electrones *deslocalizados*, el benceno es uno de los más importantes. La molécula de este compuesto orgánico posee 6 enlaces C-C completamente iguales y no tiene propiedades físicas y químicas similares a las de los alquenos. Esto se debe a que la molécula no existe como ciclohexatrieno. Los dobles enlaces se pueden colocar de forma arbitraria de la siguiente manera:



Efecto de resonancia

- Estas dos estructuras son equivalentes entre si y se denominan “**estructuras de resonancia**”. Podemos definir estructuras resonantes como *aquellas que se pueden interconvertir mediante movimiento de pares de electrones, dejando inalterados los núcleos*. La estructura verdadera del benceno sería un promedio de las estructuras de resonancia o híbrido de resonancia. Así el benceno se representaría:

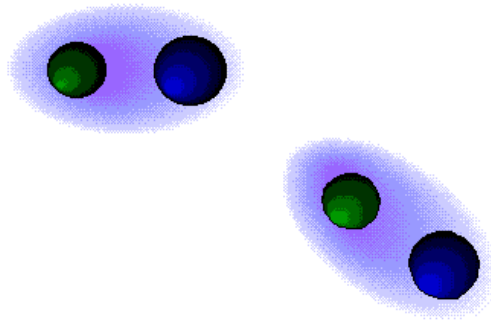


FUERZAS INTERMOLECULARES

Fuerzas de Van der Waals

Puentes de hidrógeno

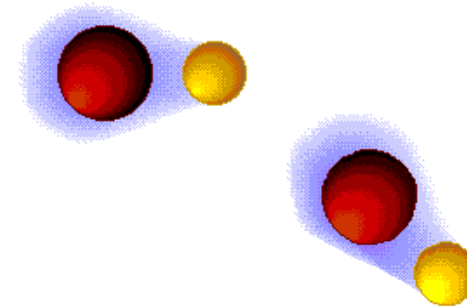
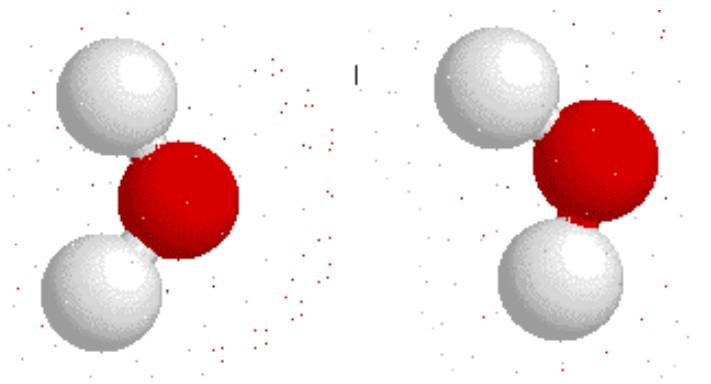
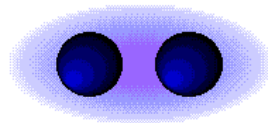
Dipolo-Dipolo permanente



Dipolo-Dipolo inducido



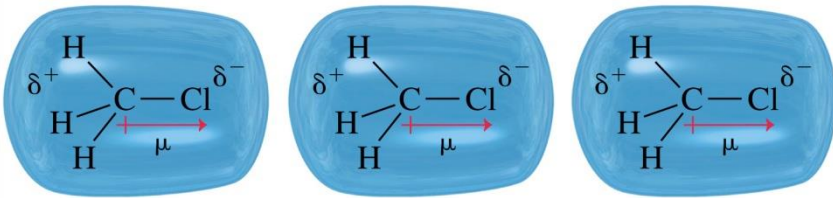
Fuerzas de dispersión de London



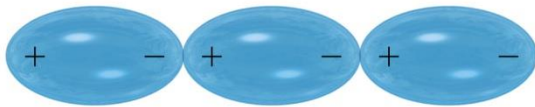
Fuerzas entre dipolos (Van der Waals)

a) Interacciones moleculares entre moléculas polares.

attraction (common)



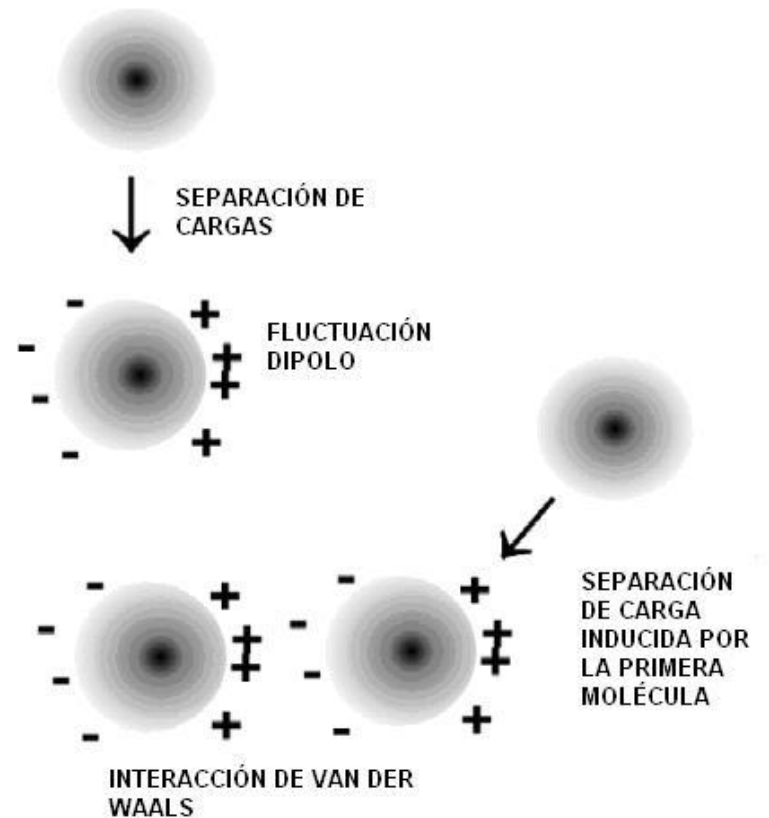
symbolized by



repulsion (uncommon)

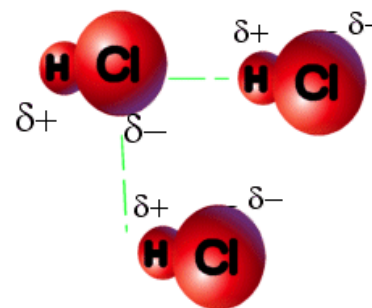


b) Interacciones moleculares entre moléculas apolares: fuerzas de dispersión de London.



La intensidad de las fuerzas intermoleculares (F. de Van der Waals) viene determinada por:

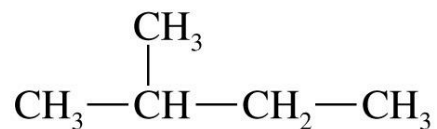
- Tamaño de las moléculas
- Forma de las moléculas
- Polaridad de las moléculas



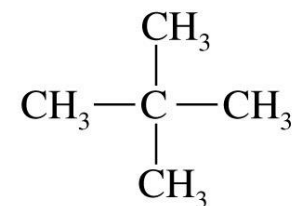
¿Por qué hay diferencia en los puntos de ebullición?



n-pentane, bp = 36°C



isopentane, bp = 28°C



neopentane, bp = 10°C

RELACIÓN ENTRE LA ESTRUCTURA DE LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS Y SUS PROPIEDADES FÍSICAS.

- Hay una estrecha relación entre la estructura de una molécula orgánica y sus propiedades físicas, tales como: temperatura de ebullición; temperaturas de fusión; y la solubilidad.

- **A.- La temperatura de ebullición** de un compuesto orgánico es aquella a la cual pasa de estar en estado líquido a estar en estado gaseoso. Para ello necesita romper las fuerzas intermoleculares que unen entre sí las moléculas que lo forman.
 - Por tanto, **cuanto mayores sean las fuerzas intermoleculares, mayor será la temperatura de ebullición del compuesto orgánico.**
- Los tipos fundamentales de atracción intermolecular son: **fuerzas de Van der Waals:** dipolo-dipolo y dispersión de London y **puentes de hidrógeno.**

Temperatura de ebullición

Variación de la temperatura de ebullición

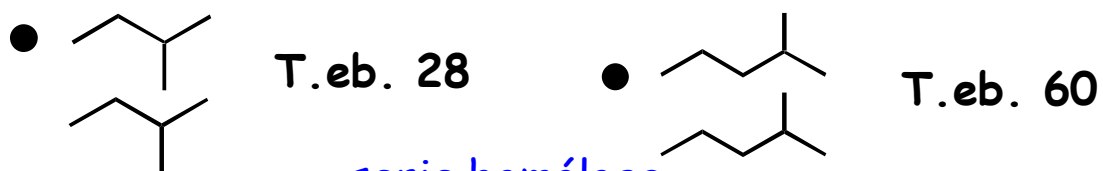
- 1.- Si queremos comparar los puntos de ebullición de compuestos que pertenecen a la misma serie homóloga, diremos que **a medida que aumenta el peso molecular, la temperatura de ebullición aumenta**. Es debido a que un compuesto de mayor masa requiere más energía cinética para abandonar la fase líquida y pasar a la fase gaseosa.

- 2.- Los hidrocarburos de cadena lineal tienen temperaturas de ebullición mayores que los de cadena ramificada. Esto es debido a que las fuerzas de Van der Waals son más efectivas cuanto mayor es la superficie de contacto entre las moléculas, debido a la mayor distorsión que experimenta la nube de carga.
- Los compuestos de cadena ramificada tienen menos superficie de contacto, se aproximan a una esfera, por lo que los electrones están atraídos con más fuerza por los núcleos. Esto hace que al aproximarse dos o más moléculas la distorsión de la nube de carga sea menor así como las fuerzas intermoleculares.

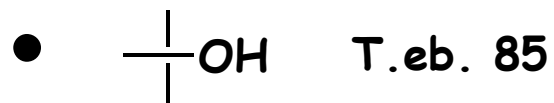
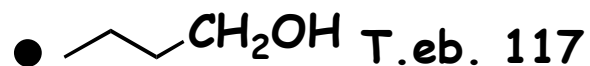
Veamos algunos ejemplos:



serie homóloga



serie homóloga



mayor ramificación



mayor ramificación



Temperaturas de ebullición

➔ Si en la molécula orgánica existen sustituyentes polares, los puntos de ebullición son algo mayores que en los correspondientes hidrocarburos apolares, debido a las fuerzas intermoleculares dipolo-dipolo. Los hidrocarburos son, los que poseen los puntos de ebullición más bajos.

Compuestos Orgánicos	<u>PM</u>	<u>P.eb.</u>	<u>μ</u>
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	58	-0.5	
$\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$	60	7.9	$\approx 1.2\text{D}$
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl}$	64.5	12.3	$\approx 2\text{D}$
$\text{CH}_3\text{-NO}_2$	61	101.5	$\approx 4\text{D}$

Temperaturas de ebullición

1. Variaciones en la T_b debidas a diferencias en la masa molecular

Compuesto	M	T_b (°C)	T_f (°C)	Tipo de fuerza intermolecular
Metano	16	-161,5	-183	Dispersión de London
Etano	30	-88,6	-172	Dispersión de London
Propano	44	-42,1	-140	Dispersión de London
Butano	58	-0,5	-135	Dispersión de London
Pentano	72	36,1	-130	Dispersión de London
Hexano	86	68,7	-95	Dispersión de London

Temperaturas de ebullición

2. Variaciones en la Tb debidas a la estructura lineal y ramificada

Compuesto	M	Tb (°C)	Tipo de fuerza intermolecular
Hexano	86	69	Dispersión de London
2-metilpentano	86	60	Dispersión de London
2,2-dimetilbutano	86	50	Dispersión de London
Butanol	86	118	D. London, dipolo-dipolo y Puentes de hidrógeno
2-metilpropanol	86	108	D. London, dipolo-dipolo y Puentes de hidrógeno
1,1-dimetiletanol	86	82	D. London, dipolo-dipolo y Puentes de hidrógeno

Efecto de las Fuerzas intermoleculares sobre el Punto de ebullición

PUNTO DE EBULLICIÓN (°C) DE ALGUNOS ELEMENTOS Y COMPUESTOS

Aumento Tamaño

Atómico	Ar (40) -186	Kr (83) -153	Xe (131) -109	
Molecular	CH ₄ (16) -161	(CH ₃) ₄ C (72) 9.5	(CH ₃) ₄ Si (88) 27	CCl ₄ (154) 77

Forma Molecular

Esférica	(CH ₃) ₄ C (72) 9.5	(CH ₃) ₂ CCl ₂ (113) 69	(CH ₃) ₃ CC(CH ₃) ₃ (114) 106
Lineal:	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃ (72) 36	Cl(CH ₂) ₃ Cl (113) 121	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃ (114) 126

Polaridad Molecular

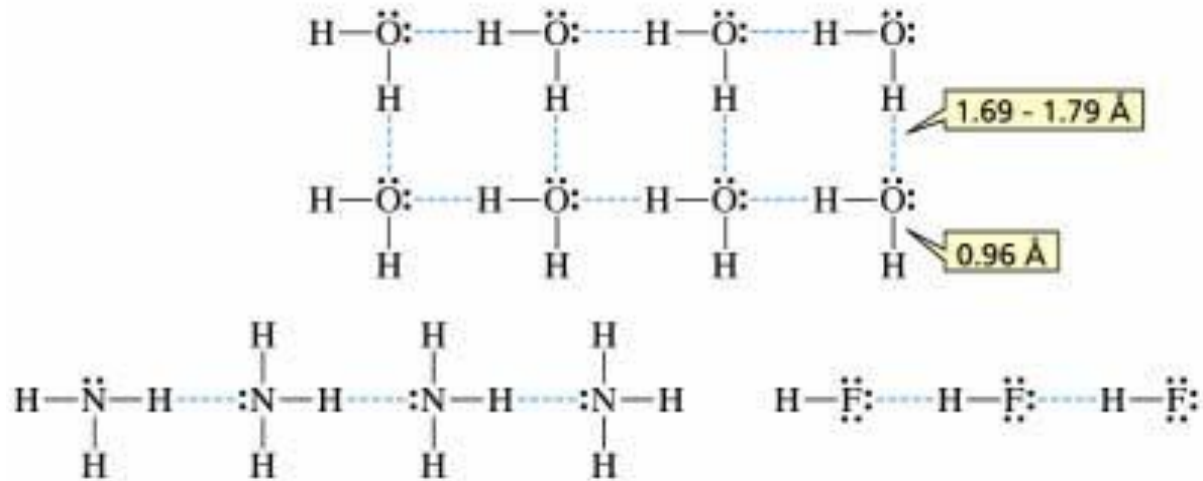
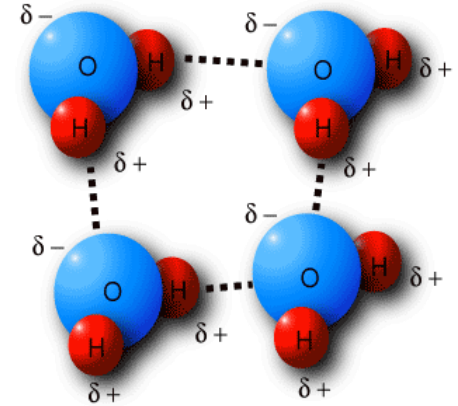
No polar:	H ₂ C=CH ₂ (28) -104	F ₂ (38) -188	CH ₃ C≡CCH ₃ (54) -32	CF ₄ (88) -130
Polar:	H ₂ C=O (30) -21	CH ₃ CH=O (44) 20	(CH ₃) ₃ N (59) 3.5	(CH ₃) ₂ C=O (58) 56
	HC≡N (27) 26	CH ₃ C≡N (41) 82	(CH ₂) ₃ O (58) 50	CH ₃ NO ₂ (61) 101

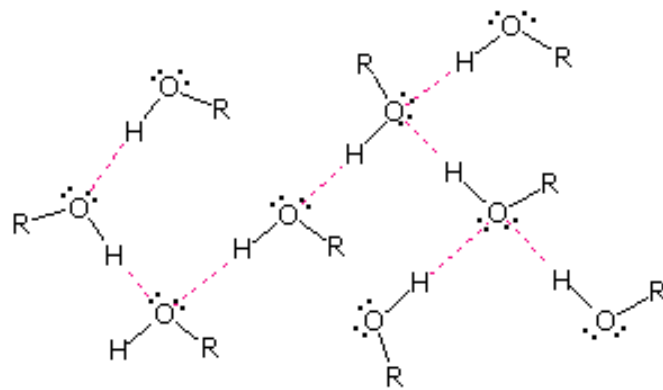
Temperaturas de ebullición

- ➔ **Cuanto mayor es el momento dipolar, mayor es la temperatura de ebullición.**
En la Tabla anterior se observa que si se tiene similar peso molecular, el derivado nitro (μ elevado) posee un pto. de ebullición mayor.
- ➔ **Los compuestos que poseen grupos funcionales, tales como $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$..., tienen sus moléculas unidas por puentes de hidrógeno (Energía 5-10 Kcal/mol), cuya energía es muy superior a las fuerzas intermoleculares de Van der Waals. En estos compuestos los P.E. serán más elevados, siendo similar el peso molecular.**

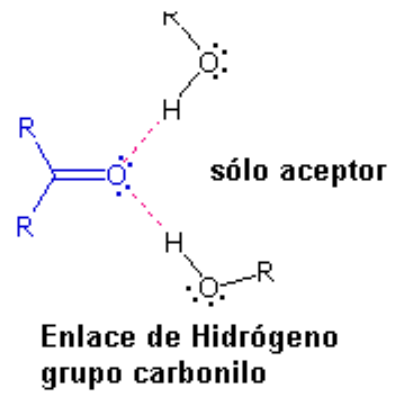
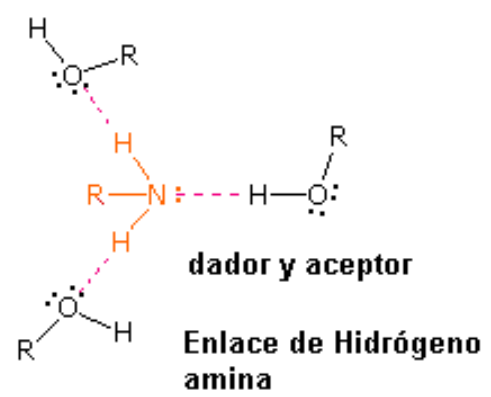
Interacciones moleculares por puente de hidrógeno

Tipo especialmente intenso de enlace dipolo-dipolo que se produce entre moléculas que tienen átomos de hidrógeno unidos a átomos especialmente electronegativos como el oxígeno, nitrógeno o flúor





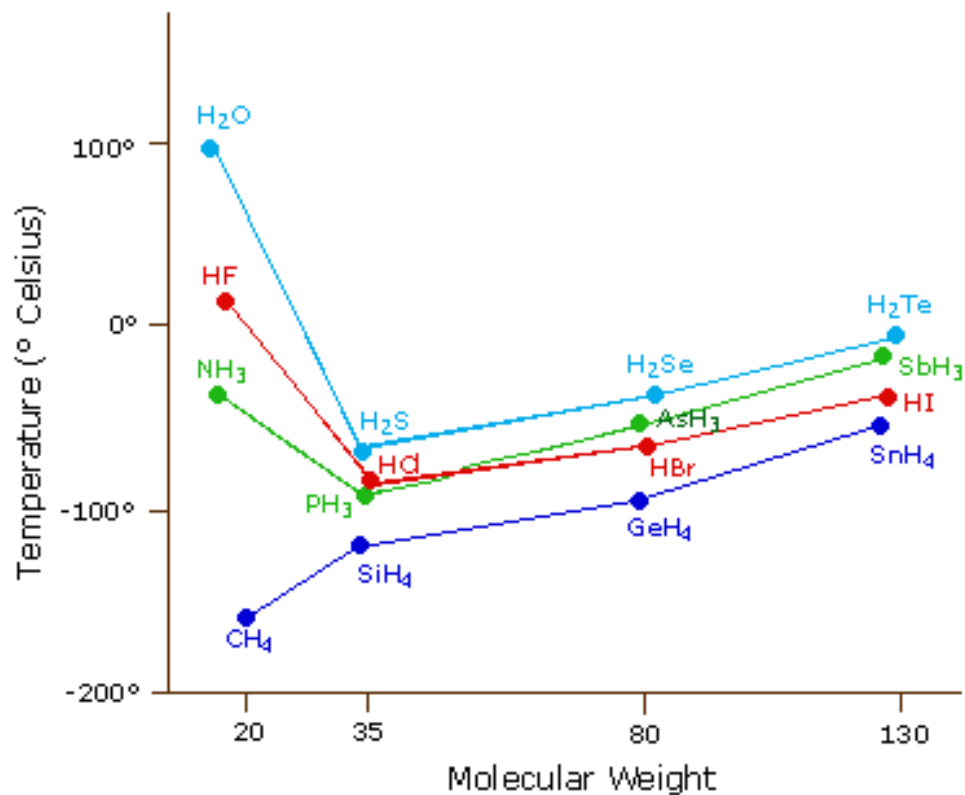
Enlace de Hidrógeno en alcohol y agua (R=H)



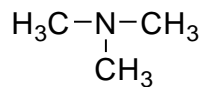
El agua, los alcoholes y las aminas primarias y secundarias pueden actuar como donantes o aceptores de hidrógeno

Los éteres, aldehidos, cetonas y ésteres sólo pueden actuar como aceptores

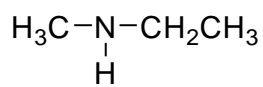
Efecto de los puentes de hidrógeno sobre la temperatura de ebullición



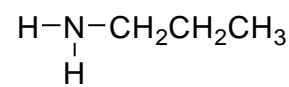
¿Por qué hay diferencia en los puntos de ebullición?



pe = 3.5 °C



pe = 37 °C



pe = 49 °C

Es posible reconocer los compuestos con puentes de hidrógeno gracias a los elevados puntos de ebullición que muestran

Compuesto	Fórmula	Mol. Wt.	Punto Ebullición	Punto Fusión
Dimetiléter	CH_3OCH_3	46	-24°C	-138°C
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46	78°C	-130°C
Propanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	60	98°C	-127°C
Dietileter	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$	74	34°C	-116°C
Propilamina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	59	48°C	-83°C
Metilaminoetano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_3$	59	37°C	
Trimetilamina	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	59	3°C	-117°C
Etilenglicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	62	197°C	-13°C
Ácido acético	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	60	118°C	17°C
Etilendiamina	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	60	118°C	8.5°C

Temperaturas de ebullición

3. Variaciones en la Tb debidas a los diferentes tipos de fuerzas intermoleculares

Compuesto	M	Tb (°C)	Tipo de fuerza intermolecular
CH ₃ -OH	32	+65	Puentes de hidrógeno, dipolo-dipolo
CH ₃ -CH ₃	30	-88	Dispersión de London
CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	72	36	Dispersión de London
CH ₃ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₃	74	35	Dispersión de London, dipolo-dipolo
CH ₃ CH ₂ NO ₂	75	114	Fuerzas dipolo-dipolo
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	74	118	Puentes de hidrógeno, dipolo-dipolo
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	60	97	Puentes de hidrógeno, dipolo-dipolo
CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	59	50	Puentes de hidrógeno, dipolo-dipolo

PROPIEDADES FISICAS



Molecular weight

44

Intermolecular forces are weak.

Boiling point, °C

-42

Only intermolecular forces are induced dipole-induced dipole attractions.

Dipole moment, D

0

PROPIEDADES FISICAS



**Molecular
weight**

48

**Boiling
point, °C**

-32

**Dipole
moment, D**

1.9

**A polar molecule;
therefore dipole-dipole
and dipole-induced
dipole forces contribute
to intermolecular
attractions.**

PROPIEDADES FISICAS



Molecular weight

46

Highest boiling point; strongest intermolecular attractive forces.

Boiling point, °C

+78

Hydrogen bonding is stronger than other dipole-dipole attractions.

Dipole moment, D

1.7

PROPIEDADES FISICAS

Methane (CH₄)

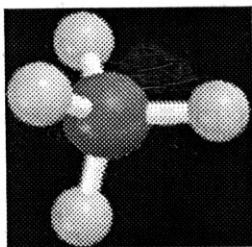
CH₄

Ethane (C₂H₆)

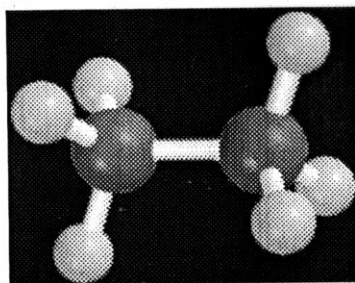
CH₃CH₃

Propane (C₃H₈)

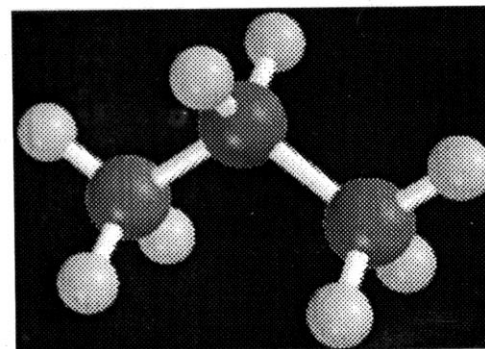
CH₃CH₂CH₃



bp -160°C



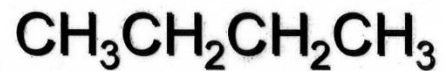
bp -89°C



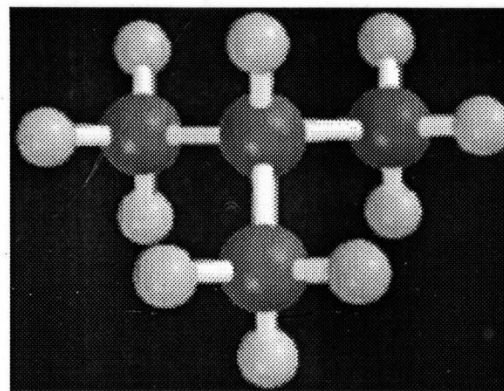
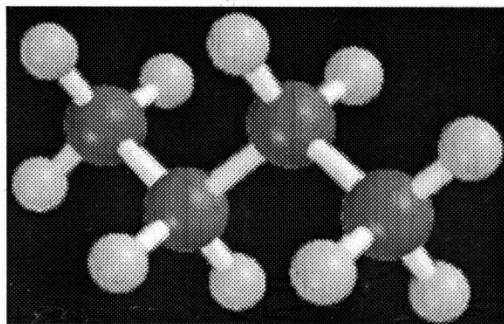
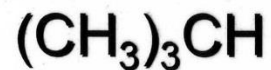
bp -42°C

PROPIEDADES FISICAS

n-Butane



Isobutane



bp -0.4°C

bp -10.2°C



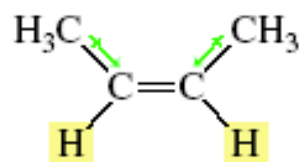
Octane: bp 125°C



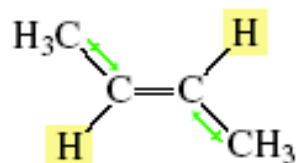
2-Methylheptane: bp 118°C



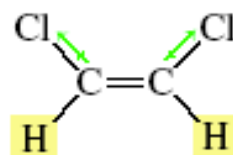
2,2,3,3-Tetramethylbutane: bp 107°C



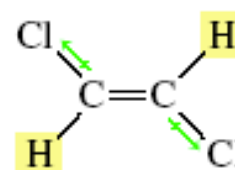
cis-2-butene
bp = 3.7 °C
 $\mu = 0.33$ D



trans-2-butene
bp = 0.9 °C
 $\mu = 0$ D



cis-1,2-dichloroethene
bp = 60.3 °C
 $\mu = 2.95$ D



trans-1,2-dichloroethene
bp = 47.5 °C
 $\mu = 0$ D

Hydrophobic portion

Hydrophilic group

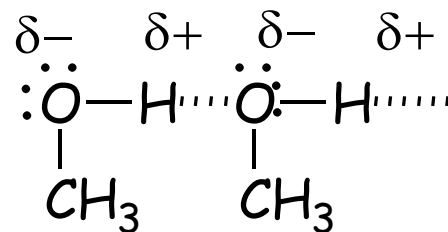


Decyl alcohol

Temperaturas de ebullición-Puentes de Hidrógeno

	<u>PM</u>	<u>P.eb.(°C)</u>
CH ₄	16	-161
CH ₃ -OH	32	+65
CH ₃ -CH ₃	30	-88
CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	44	-45
CH ₃ -O-CH ₃	46	-24
CH ₃ -CH ₂ -OH	46	+78
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH	60	+97,2
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	59	50

En este tipo de unión, el H que está unido a un átomo con algún par de electrones sin compartir, se une a uno de éstos átomos de una molécula vecina.



Temperaturas de ebullición

- Los puntos de ebullición de los compuestos con puentes de hidrógeno intermoleculares serán superiores al de las moléculas que no los posean.
- Diferencia entre puentes de hidrógeno **INTER- e INTRA-MOLECULARES:**
 - **Ejemplo:**
 - p-nitrofenol (PE: 279 °C)
 - y o-nitrofenol (PE: 216 °C)

Temperatura de fusión:

- Es la temperatura a la que un compuesto sólido pasa a estado líquido.
- Esto implica suministrar la energía cinética necesaria para separar y desordenar las moléculas de la red cristalina y que pasen a estado líquido.

- Los puntos de fusión de los compuestos orgánicos aumentan con el peso molecular, igual que el punto de ebullición.
 - Por otro lado, el “empaquetamiento” de las moléculas en las estructuras cristalinas ordenadas y compactas se producirá mejor cuanto más polares y más simétricas sean las moléculas, por lo que a mayor polaridad y simetría de las moléculas, la temperatura de fusión será también mayor.

- Efecto de la polaridad en el P.fusión

Compuesto	<u>PM</u>	<u>P.Fusión (°C)</u>
CH ₃ -CH ₂ -OH	46	-117.3
CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	48	-187.7

Efecto de la simetría en el Punto de fusión.

Compuesto orgánico	<u>Pf</u> (°C)
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	-57
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	101
Benceno	5
Tolueno	-93
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	-90
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	25

Efecto de la simetría en el Punto de fusión.

- El n-octano y el 2,2,3,3,-tetrametilbutano poseen un PM parecido y una diferencia de 158°C en sus P.f.
- Entre benceno y tolueno la diferencia de 98°C en sus P.f. se debe exclusivamente a la presencia del metilo, que rompe la simetría de la molécula.
- La mayor simetría en el t-butanol hace que el P.f. sea 115°C mayor que su isómero.

Temperaturas de fusión

1. Influencia de la simetría en el equipamiento de la red cristalina.

Compuesto	Tf (°C)
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	-57
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$	101 ($\Delta T_f = 158$)
Benceno	5
Tolueno	-93 ($\Delta T_f = 98$)
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	-90
t-butanol	25 ($\Delta T_f = 115$)

Temperaturas de fusión

2. Influencia de la polaridad en la temperatura de fusión

Compuesto	M	μ (D)	Tf
CH ₃ -CO-CH ₃	58	2,85	-94,5
CH ₃ -O-CH ₂ -CH ₃	60	1,2	-130 ($\Delta T_f = 5,5$)

3. Influencia de las fuerzas de las fuerzas intermoleculares en la temperatura de fusión

Compuesto	M	Tf
CH ₃ -CH ₂ -OH	46	-117.3
CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	48	-187.7 ($\Delta T_f = 70,4$)

Efecto de las Fuerzas intermoleculares sobre el Punto de fusión

El punto de fusión está afectado por la forma de las moléculas más que el punto de ebullición. Las que son esféricas se empaquetan mejor y las fuerzas intermoleculares actúan con más eficacia, siendo necesaria una mayor temperatura para conseguir el paso de sólido a líquido. Si las moléculas son lineales el empaquetamiento no es tan eficaz.

Compuesto	Formula	Punto de ebullición	Punto de fusión
Pentano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	36°C	-130°C
Hexano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	69°C	-95°C
Heptano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	98°C	-91°C
Octano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	126°C	-57°C
Nonano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	151°C	-54°C
Decano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	174°C	-30°C
Tetrametilbutano	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	106°C	+100°C

!!!El tetrametilbutano, isómero del octano, con molécula esférica, tiene p.f muy alto, sólo 6°C por debajo del p.e.!!!

Solubilidad:

- Además de afectar a los puntos de fusión y ebullición de las moléculas, **las fuerzas intermoleculares determinan la solubilidad de los compuestos orgánicos.**
- Para que un compuesto pueda disolverse, es necesario romper las fuerzas (enlaces) entre las partículas del soluto.
- **Un compuesto sólido se solubiliza en un disolvente cuando las nuevas fuerzas soluto-disolvente aportan la energía necesaria para destruir la estructura cristalina** y vencer las fuerzas de atracción intermoleculares que hacen que las moléculas permanezcan unidas entre ellas.

Solubilidad

Si recordáis la práctica que hicisteis en Fundamentos sobre la solubilidad de diferentes sustancias en disolventes polares y apolares, vimos cómo “**lo semejante disuelve a lo semejante**”.

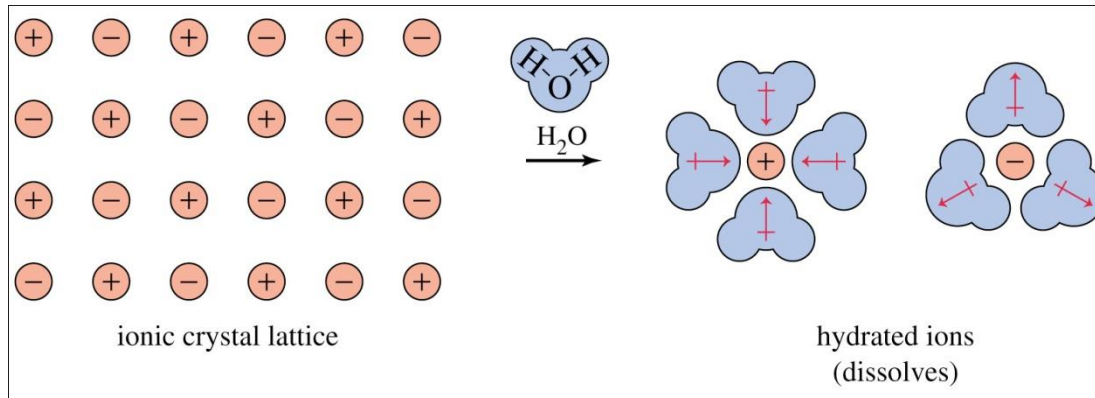
Esto es lógico si se considera que cuando se mezclan sustancias de polaridades similares, las “nuevas” fuerzas intermoleculares que se forman en la solución son muy semejantes a las que existen en las sustancias separadas.

Solubilidad

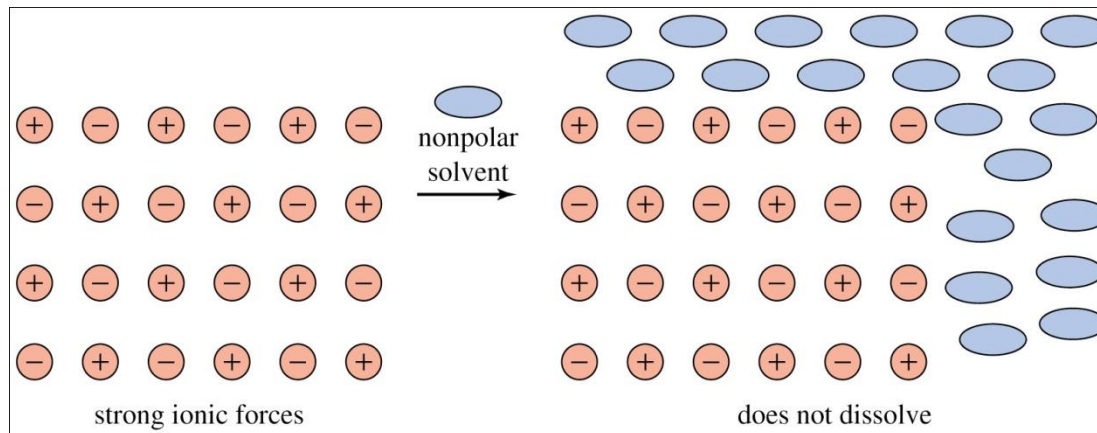
- Los compuestos orgánicos apolares, están unidos entre sí por fuerzas de Van der Waals.
- En contacto con un disolvente apolar, se forman nuevas uniones intermoleculares **soluto-disolvente** de Van der Waals, que van a ser las responsables de la separación de las moléculas orgánicas del soluto, es decir, de su solubilidad.

Fuerzas intermoleculares y solubilidad

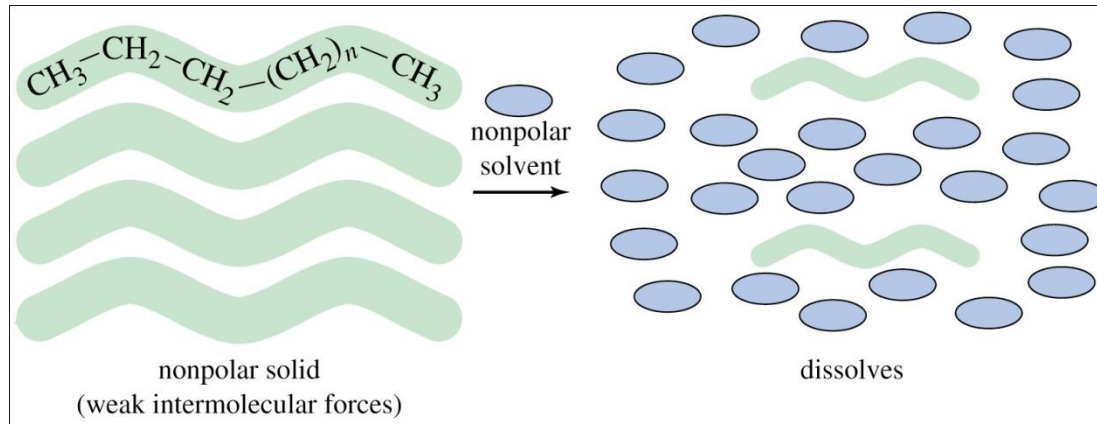
Soluto polar en disolvente polar



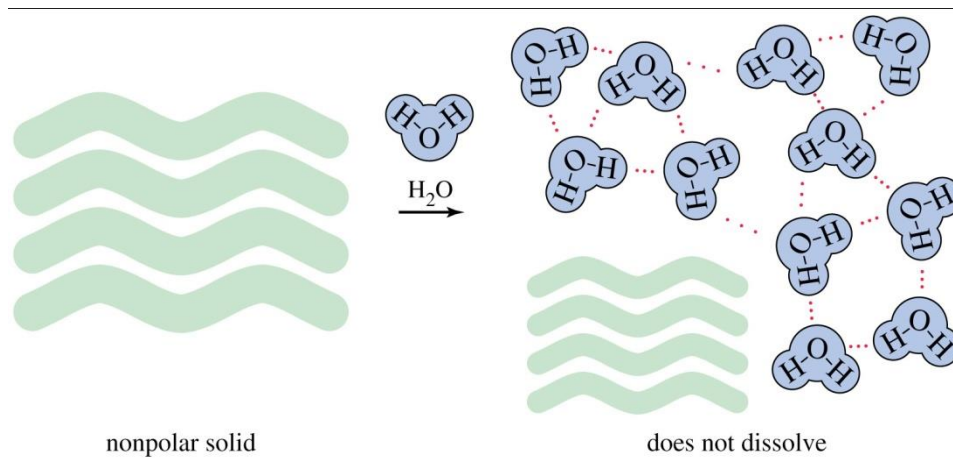
Soluto polar en disolvente no polar

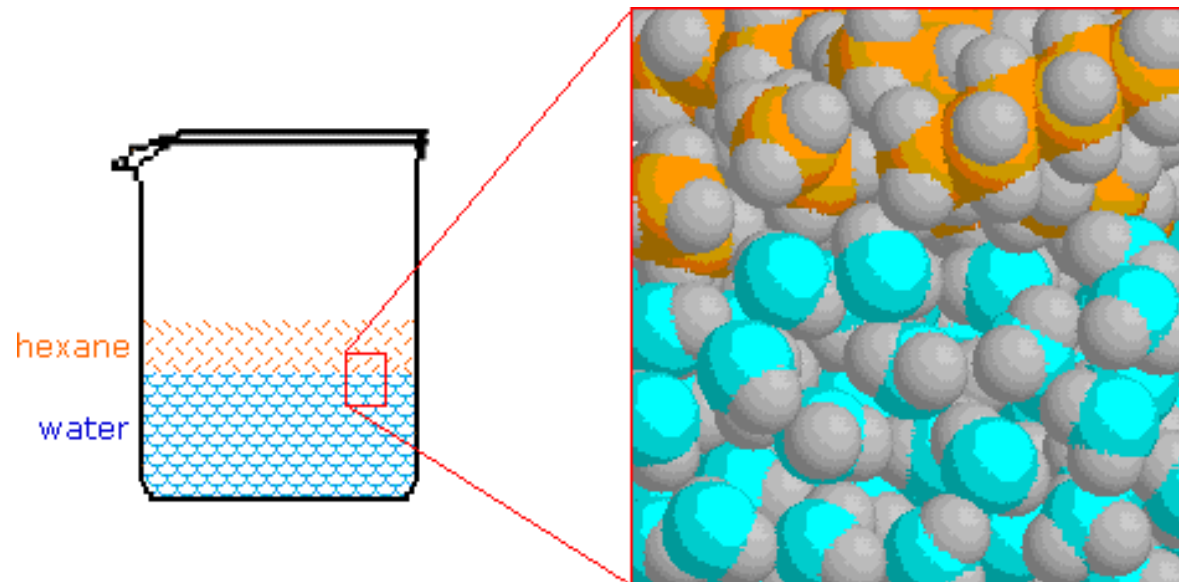


Soluto no polar en disolvente apolar



Soluto no polar en disolvente polar



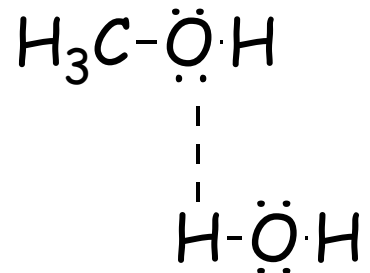


Solubilidad

- **Ejemplo:** el naftaleno es un compuesto orgánico apolar, soluble en disolventes orgánicos apolares (benceno). Esto se debe a que las nuevas fuerzas intermoleculares soluto-disolvente que se van a formar en un medio apolar, son muy semejantes a las que existían en las moléculas que queríamos solubilizar.
- Pero, ¿qué sucede si queremos disolver al naftaleno en un disolvente polar como el agua? La respuesta es que no es posible. Para disolverlo en agua es necesario la separación de las moléculas de agua que se atraen fuertemente entre sí (p. de hidrógeno).

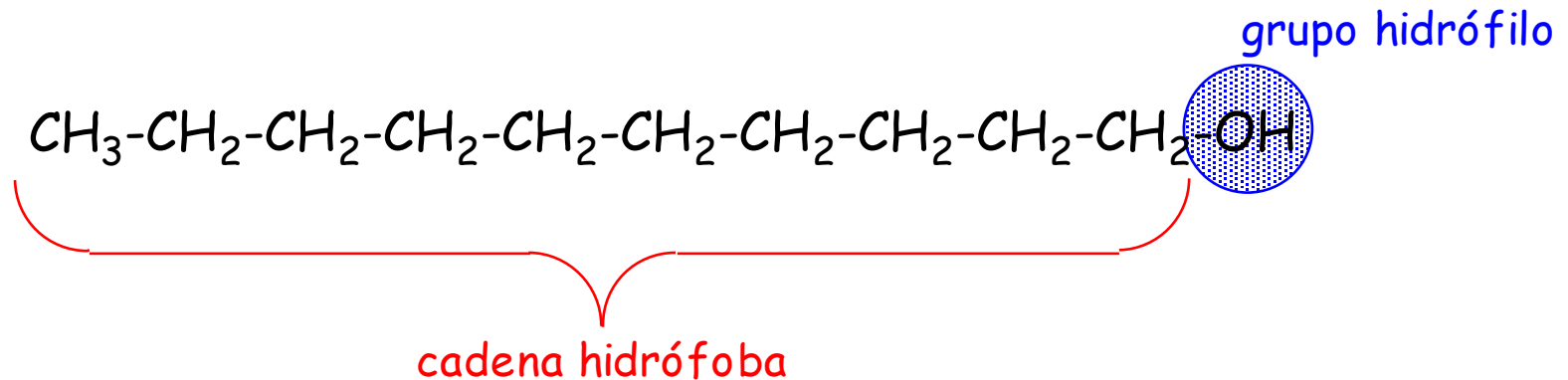
Solubilidad

- En agua se solubilizarán las moléculas orgánicas que sean muy polares y que puedan formar puentes de H con el agua, puesto que en estos casos las nuevas fuerzas de atracción son tan fuertes como las que reemplazan.
- Por ejemplo, las moléculas de metanol son miscibles en agua porque las nuevas fuerzas de atracción MeOH-H₂O son tan fuertes como las MeOH-MeOH, ya que se pueden formar “puentes de hidrógeno”.



Solubilidad

- sin embargo, también hay que tener en cuenta que cuando la cadena hidrocarbonada del alcohol es más larga, la solubilidad en agua disminuye considerablemente:



Solubilidad en agua de diferentes tipos de compuestos

Tipo compuesto	Compuesto específico	g/100mL	Moles/L	Compuesto específico	g/100mL	Moles/L
Hidrocarburos & Haluros alquilo	butano	0.007	0.0012	benceno	0.07	0.009
	hexano	0.0009	0.0001	cloruro metileno	1.50	0.180
	ciclohexano	0.006	0.0007	chloroform	0.8	0.07
Compuestos con un oxígeno	1-butanol	9.0	1.2	etil éter	6.0	0.80
	<i>tert</i> -butanol	completa	completa	THF	completa	completa
	ciclohexanol	3.6	0.36	furano	1.0	0.15
	fenol	8.7	0.90	anisol	1.0	0.09
Compuestos con dos oxígenos	1,3-propanodiol	completa	completa	1,2-dimetoxietano	completa	completa
	2-butoxietanol	completa	completa	1,4-dioxano	completa	completa
	ácido butanoico	completa	completa	acetate etilo	8.0	0.91
	ácido benzoico	completa	completa	butirolactona	completa	completa
	1-aminobutano	completa	completa	triethylamina	5.5	0.54
Compuestos con nitrógeno	ciclohexilamina	completa	completa	piridina	completa	completa
	anilina	3.4	0.37	propionitrilo	10.3	2.0
	pirrolidina	completa	completa	1-nitropropano	1.5	0.17
	pirrol	6.0	0.9	DMF	completa	completa