

PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS

CÁTEDRA DE QUÍMICA ORGÁNICA I
DPTO. DE QUÍMICA INDUSTRIAL Y APLICADA

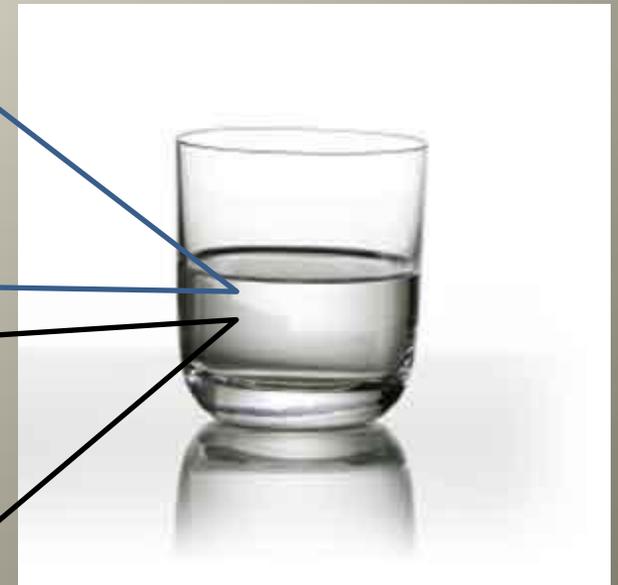
Profesor: Dr Edgardo Calandri

Propiedades físicas:

Se reconocen porque no comprometen la naturaleza química de un compuesto, por ejemplo:



Agua y aceite: sabemos que no se mezclan pero también nos damos cuenta que no pierden su identidad: cada fase conserva las propiedades que tenían antes de mezclarse.



Pero incluso en mezclas homogéneas como esta sabemos que está constituida por moléculas diferentes que se pueden separar por métodos físicos, como la destilación.



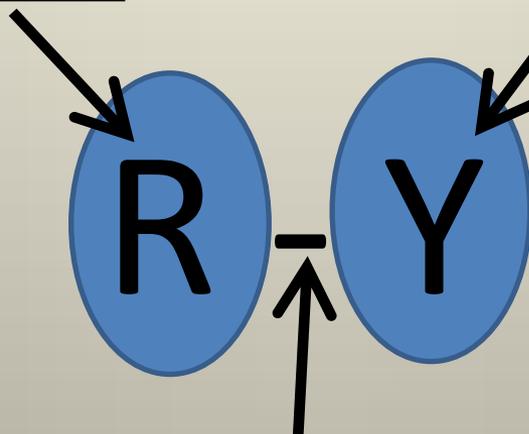
Propiedades físicas más comunes:

- Densidad
- Punto de fusión
- Punto de ebullición
- Punto de sublimación
- Viscosidad
- Tensión superficial
- Solubilidad

Recordemos lo que dijimos la clase anterior

El esqueleto carbonado:

Influye sobre las propiedades físicas.



Grupo funcional:

- Determina las propiedades químicas
- Y, en parte, también las físicas.

El punto de unión afecta tanto a propiedades químicas como físicas

Entonces: para establecer las propiedades físicas de una sustancia orgánica, deberemos tener en cuenta esos tres aspectos

¿Qué define la densidad de una sustancia?

- La densidad es la cantidad de masa de sustancia por unidad de volumen
- Es una consecuencia del espaciamiento entre átomos y el peso atómico de estos.

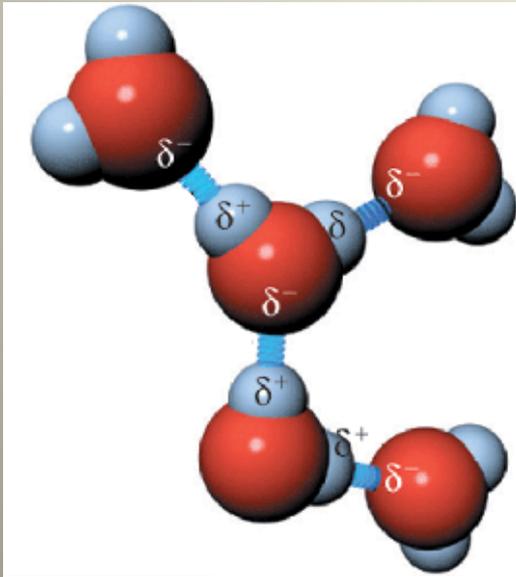


La densidad de:
sólido > líquido > gas

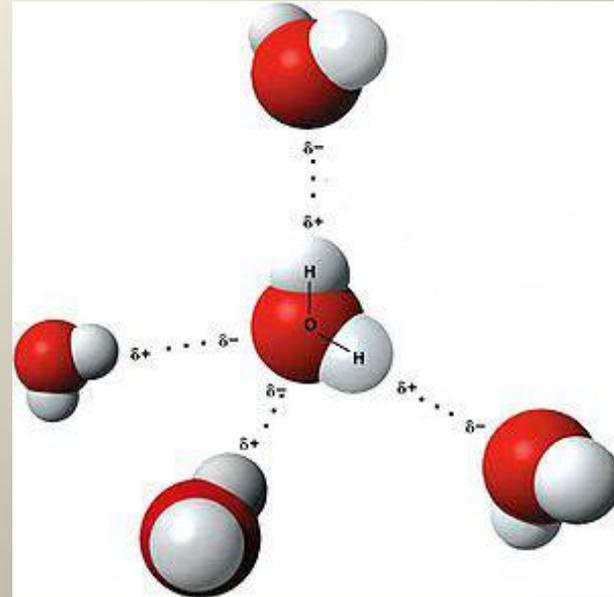
- Esto es consecuencia del mayor espaciamiento entre partículas (átomos o moléculas)

Hay excepciones:

El agua líquida es más densa que el hielo:

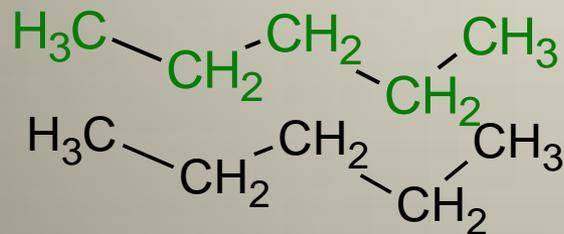


El agua líquida forma una estructura en donde, en promedio, hay 3,6 moléculas rodeando a otra...

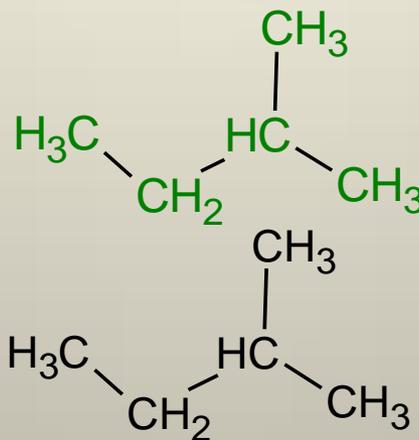


...en el hielo hay cuatro rodeando a una, esto requiere más espacio y por ende, hay menos materia por unidad de volumen

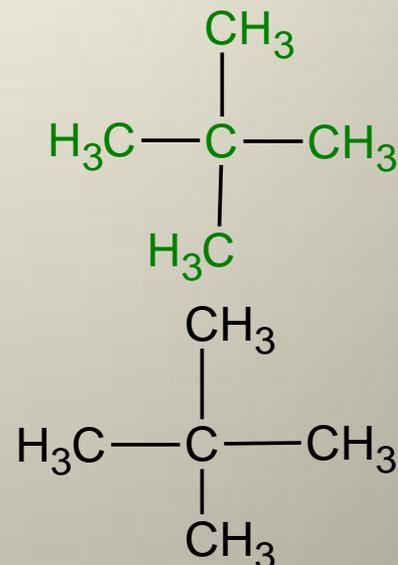
La necesidad de espacio para ubicar elementos también afecta las densidades en compuestos orgánicos, por ejemplo:



d=0,626

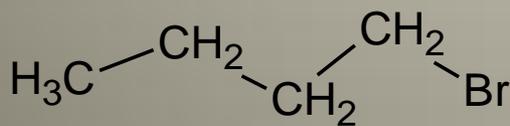


d=0,620

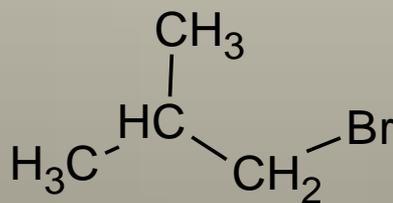


d=0,590

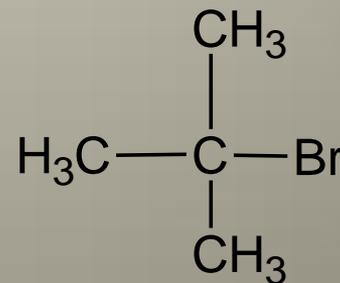
Otro ejemplo:



d= 1,276



d=1,261



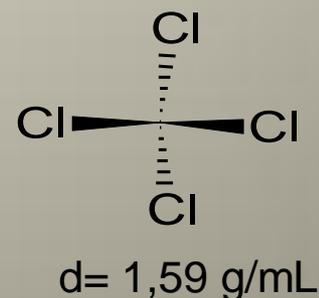
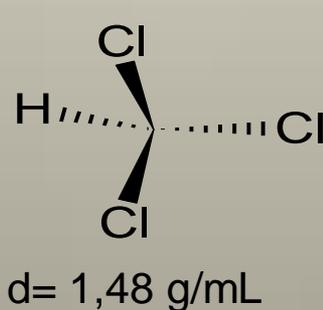
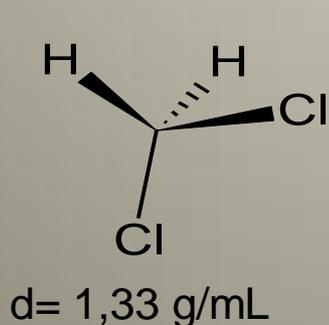
d=1,222

También la masa atómica influye en las densidades:

- Recordemos que la masa de un átomo está determinada fundamentalmente por su núcleo y que el volumen que ocupa varía mucho menos que su masa:

ATOMO	RADIO ATÓMICO (Å)	MASA ATÓMICA	VOLUMEN RELATIVO
HIDRÓGENO	0,037	1	1,00
FLUOR	0,071	19	1,92
CLORO	0,099	35,5	2,68
BROMO	0,114	80	3,08
IODO	0,133	127	3,59

Un ejemplo:

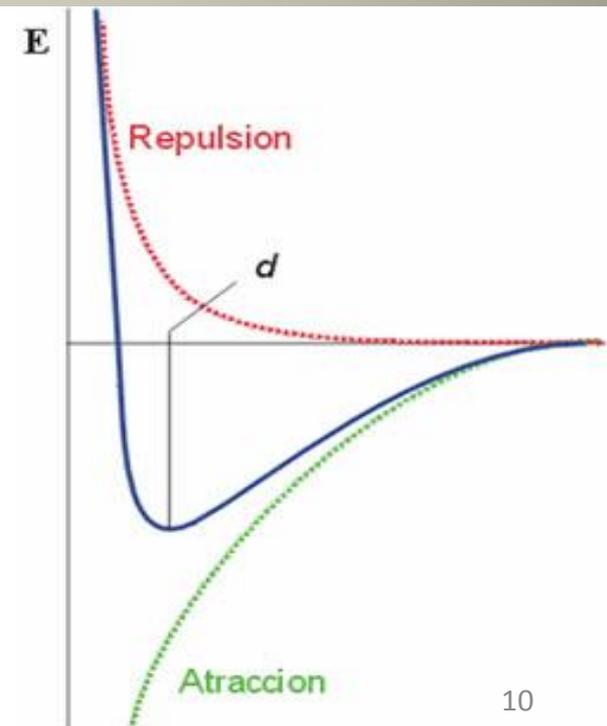


- VIMOS EJEMPLOS EN DONDE LA MASA DE LOS ÁTOMOS DEFINE LA DENSIDAD
- PERO TAMBIÉN VIMOS QUE LA PROXIMIDAD ENTRE MOLÉCULAS LA AFECTAN
- SI LAS MOLÉCULAS SE ATRAEN LA DENSIDAD TAMBIÉN SERÁ MAYOR
- ESTE HECHO DEPENDE DE LAS FUERZAS QUE AFECTAN LAS INTERACCIONES MOLECULARES
- VEREMOS QUE TAMBIÉN SON ESAS FUERZAS LAS QUE DETERMINAN LAS DEMÁS PROPIEDADES COMO LOS PUNTOS DE EBULLICIÓN, DE FUSIÓN, TENSIÓN SUPERFICIAL, ETC.

¿Qué tipo de interacciones se dan entre las moléculas?

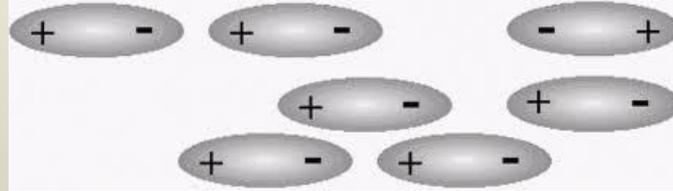
- **Fuerzas Van Der Waals**
- **Enlace de hidrógeno**
- **Interacciones electrostáticas**

- Pueden ser repulsivas o atractivas, pero en este caso debemos recordar siempre que, cuando dos moléculas se acercan, son sus nubes electrónicas las que primero interactúan.
- Si las fuerzas atractivas son importantes se supera la repulsión y sucede la atracción entre ellas
- Si las fuerzas repulsivas son superiores las moléculas se rechazarán

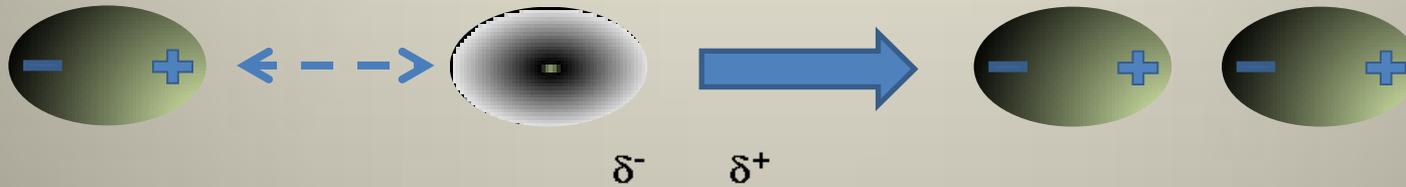


Fuerzas de Van Der Waals

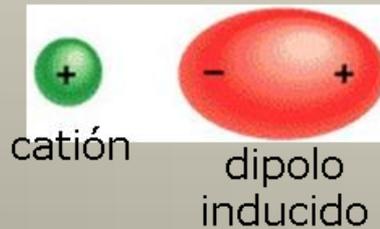
- Fuerzas dipolo permanente - dipolo permanente (interacción dipolo-dipolo)



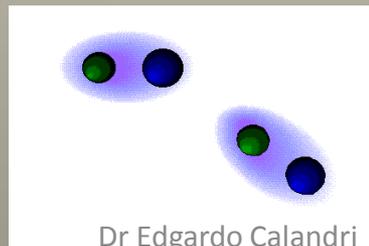
- Fuerzas dipolo permanente-dipolo inducido (**fuerzas de Debye**)



- Una variante:



- Fuerzas dipolo inducido instantáneo-dipolo inducido (fuerzas de dispersión de London)



¿Qué factores influyen en la intensidad de las fuerzas de Van Der Waals?

La distancia entre dipolos: su influencia depende del tipo de dipolos:

Interacción	Naturaleza	Carácter	Dependencia de la orientación	Dependencia de la distancia
Iónica	Entre iones o grupos cargados	Atracción Repulsión (1)	No	$1/r$
Ión -Dipolo		Atracción Repulsión (2)	Si	$1/r^2 - 1/r^4$
Dipolo-Dipolo		Atracción Repulsión (2)	Si	$1/r^3 - 1/r^6$
Ión-Dipolo inducido		Atracción	No	$1/r^6$
Fuerzas de dispersión de London	Dipolo-Dipolo inducido	Atracción	No	$1/r^6$
	Dipolo instantáneo-Dipolo inducido	Atracción	No	$1/r^6$
Repulsión de van der Waals		Repulsión	NO	$1/r^{12}$

Fuerzas de van der Waals

Intensidad del dipolo: depende de la diferencia de electronegatividades entre los átomos directamente unidos.

Enlace	(D)	Enlace	(D)
H-C	0.40	C-Cl	1.46
H-N	1.31	C-Br	1.38
H-O	1.51	C-I	1.19
C-N	0.22	C=O	2.38
C-O	0.74	C≡N	3.50
C-F	1.41		

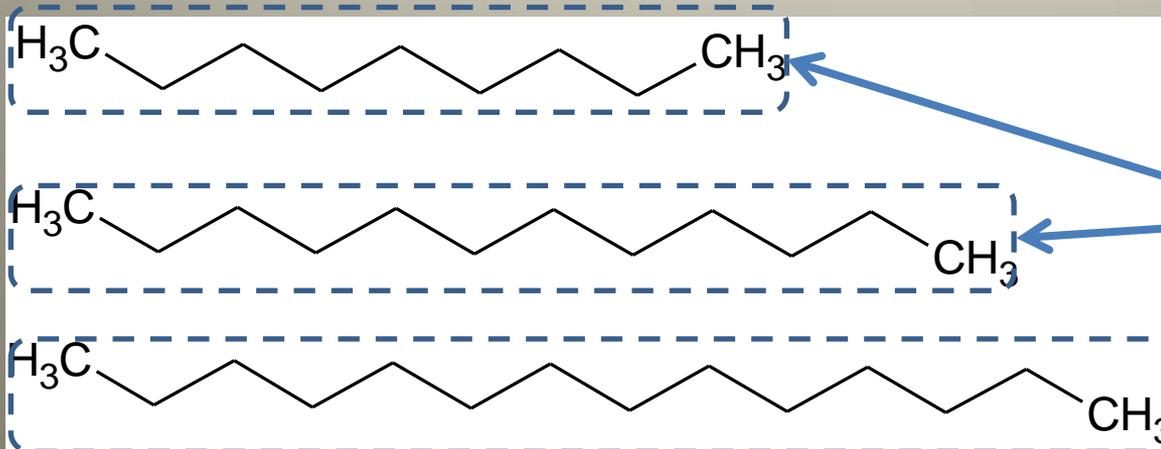
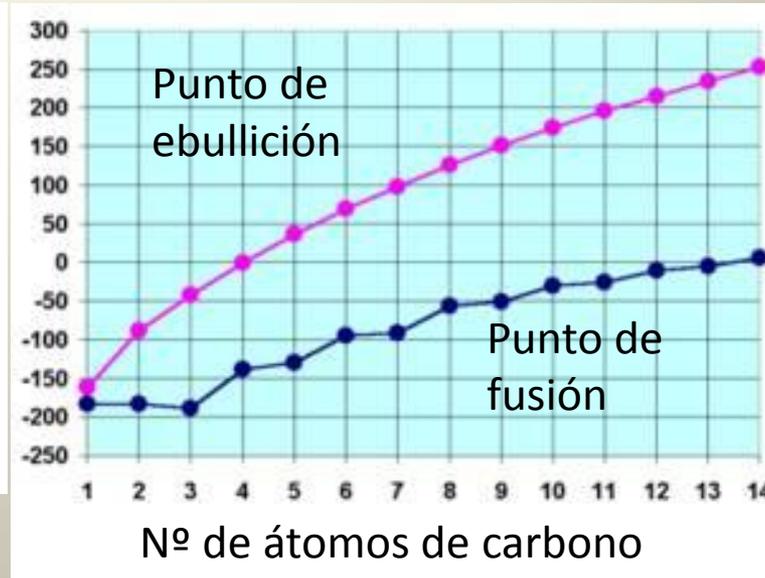
D mide la polaridad del enlace, se llama momento dipolar y se calcula como:

Donde δ es la cantidad de carga en cada extremo y d , la distancia entre cargas. A **D** se le suele representar como μ y se mide en

Debye.

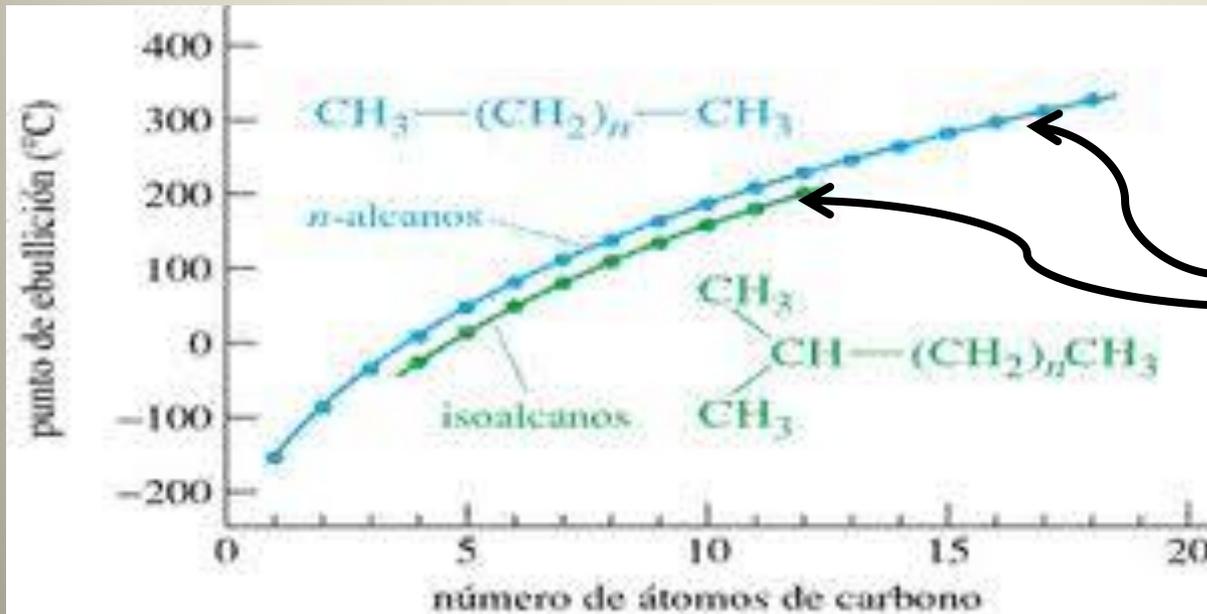
¿En qué fenómenos se manifiestan estas fuerzas?

Por ejemplo, el punto de fusión y ebullición de los alcanos aumenta regularmente con el PM. Pero eso no se debe al incremento en peso sino al mayor número de interacciones tipo Van der Waals:

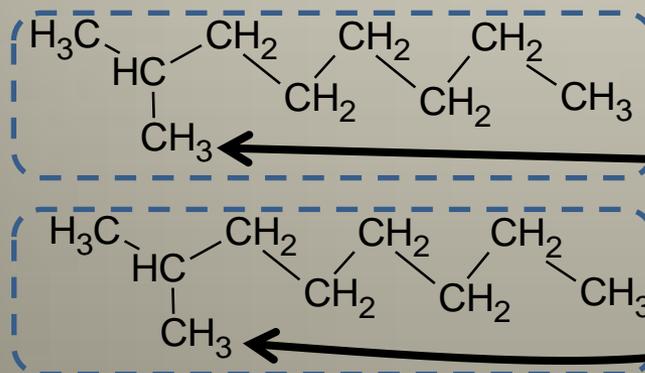


Las interacciones aumentan pues se incrementa la superficie de contacto entre moléculas

También afectan las ramificaciones:



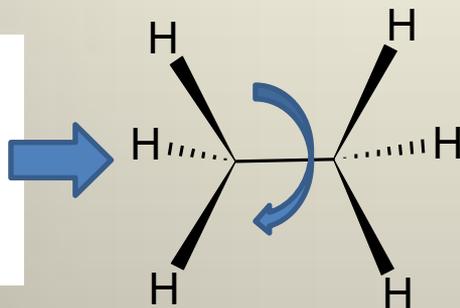
La curva de isoalcenos va por debajo de los alcenos lineales



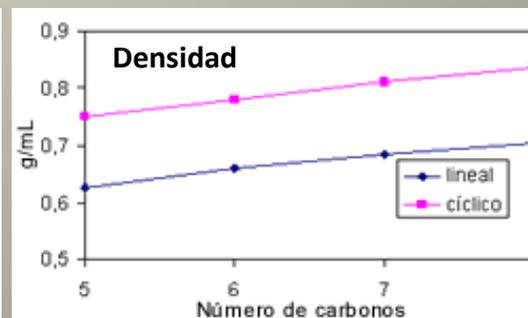
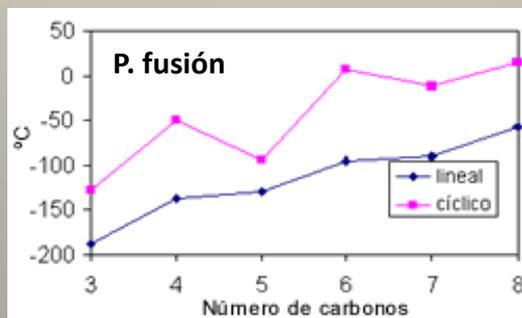
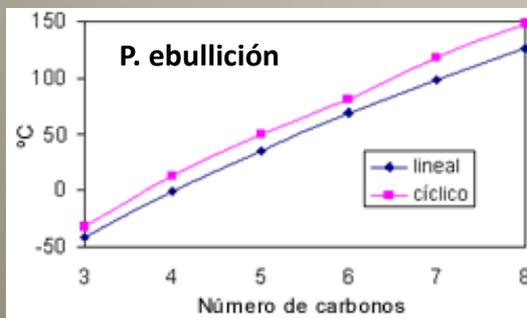
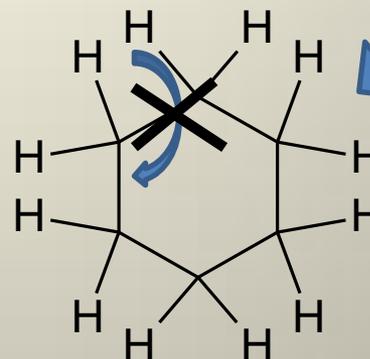
Estos metilos impiden una mayor aproximación entre las cadenas

Los cicloalcanos tienen impedido el giro entre los enlaces simples C – C.

En un alcano lineal el giro es libre sobre el enlace simple



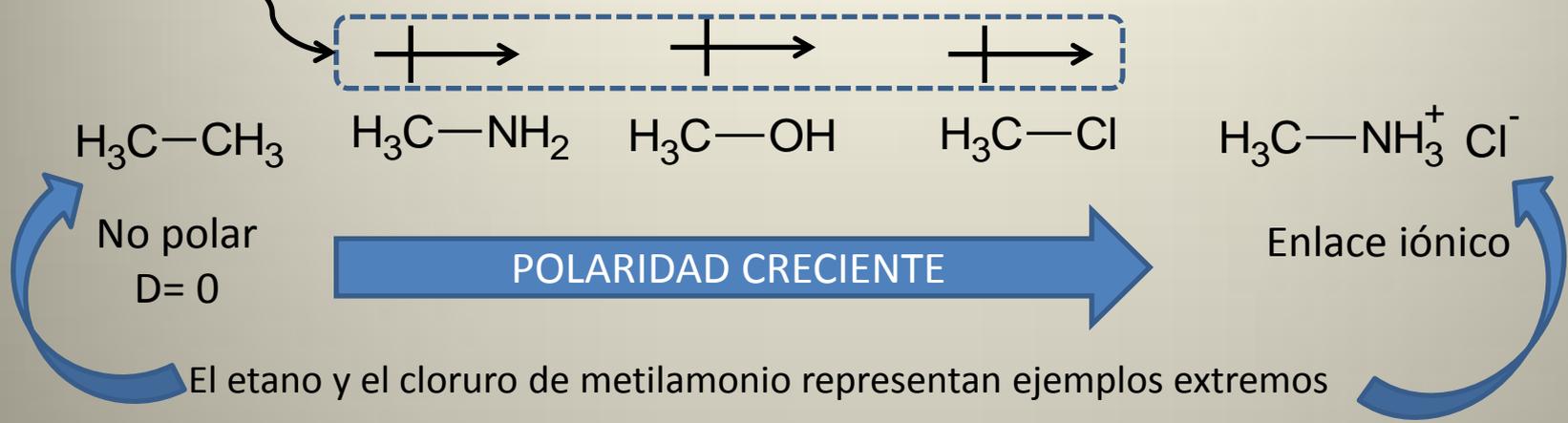
En un cíclico no



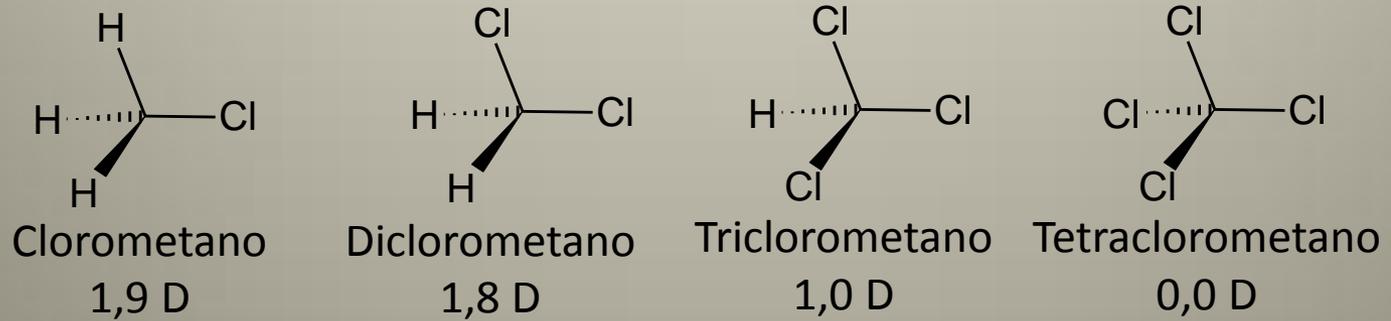
La estructura rígida le da mayor ordenamiento, esto permite una interacción más intensa entre estructuras que en alcanos de igual PM

- La intensidad del dipolo depende de los átomos enlazados:

Estas flechas representan al dipolo de cada molécula, apuntando hacia el extremo negativo



- Pero también de su geometría:

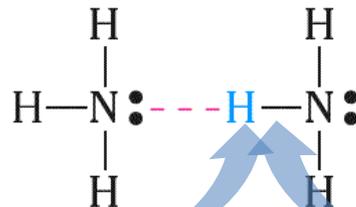


Dado que el momento dipolar es un vector, para una molécula el valor definitivo resultará de la suma vectorial de los momentos de cada enlace polar presente.

Enlace de hidrógeno

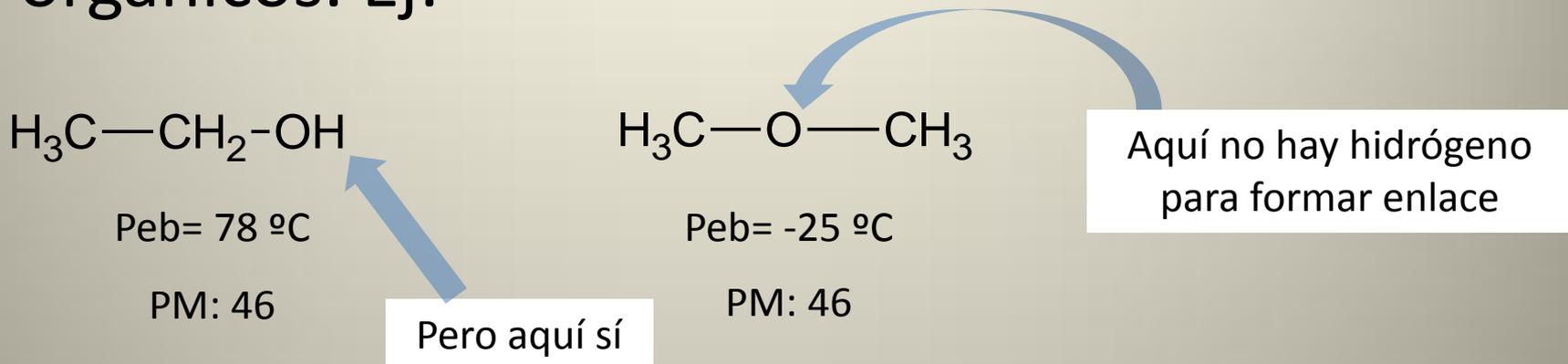
- Es de gran importancia porque está presente en muchos procesos biológicos
- Si bien se lo considera una unión química, su fuerza es baja: 20 kJ/mol, contra cerca de 400 kJ/mol de un enlace covalente.

Estos hidrógenos quedan con una carga positiva parcial y son atraídos por los electrones no enlazantes de la molécula vecina

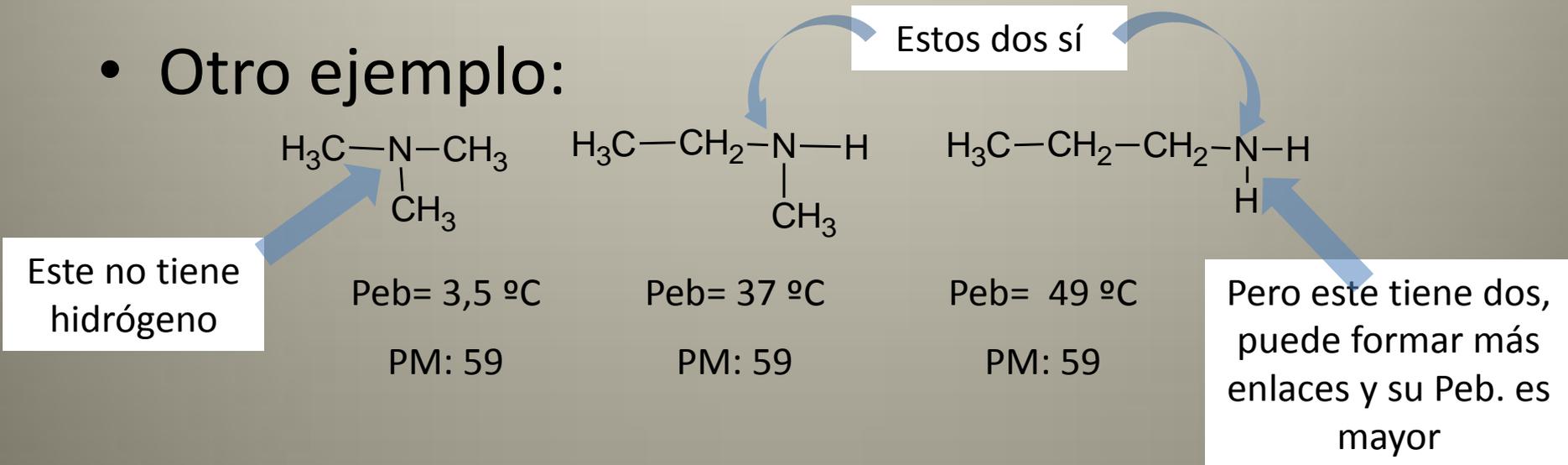


Estos enlaces están fuertemente polarizados por la electronegatividad tanto del oxígeno como del nitrógeno (dipolos permanentes)

- El enlace de hidrógeno influye fuertemente en las propiedades físicas de los compuestos orgánicos. Ej:

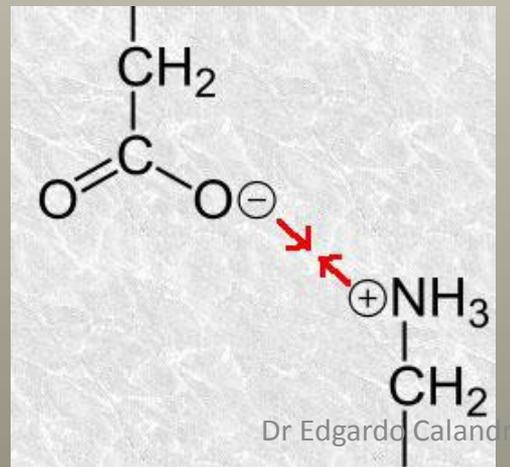


- Otro ejemplo:



Interacciones electrostáticas

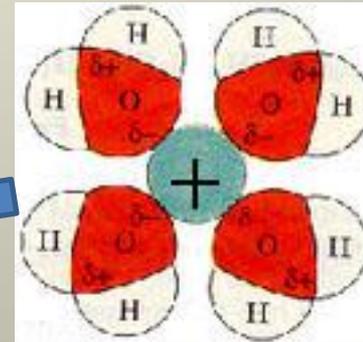
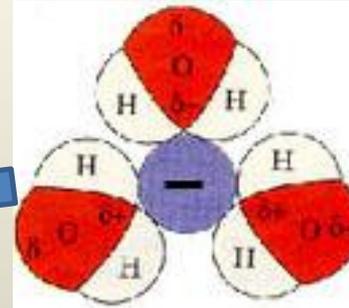
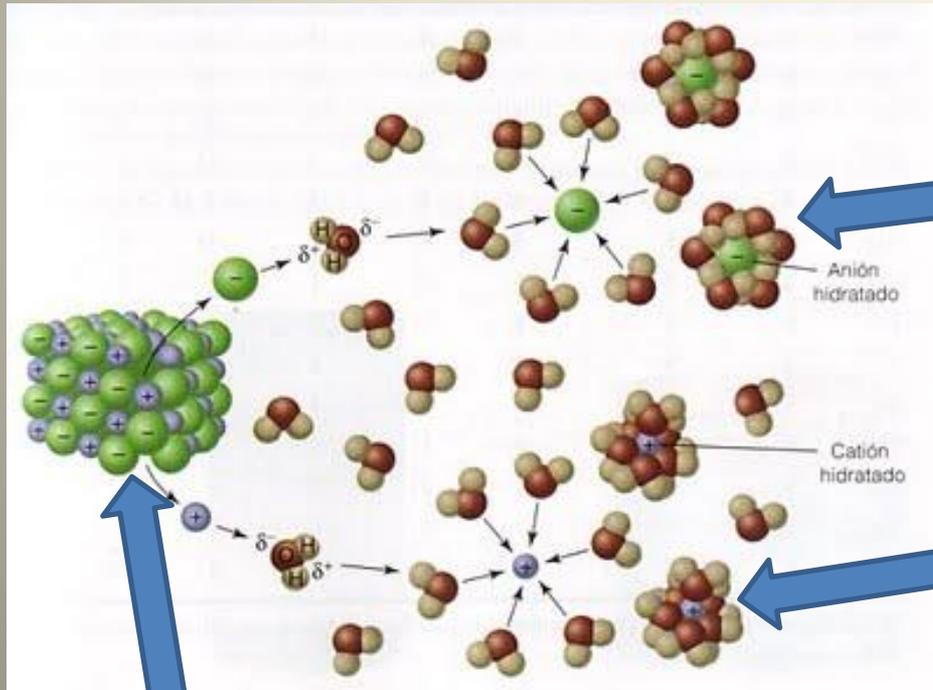
- Se dan entre especies con cargas netas
- Es lo que caracteriza al enlace iónico
- Son muy intensas
- Está presente en las sales pero también en muchas interacciones de importancia biológica, como aquellas que estructuran a las proteínas.



POLARIDAD Y SOLUBILIDAD

- La estructura química de soluto y solvente tienen gran importancia en los procesos de solubilización
- Una solución homogénea implica que las moléculas de soluto forman una fase continua junto con las del solvente
- Para ello, es necesario que el solvente rodee al soluto y lo mantenga en solución
- Si las moléculas del solvente repelen a las de soluto, la estabilidad no es posible y se separan en dos fases
- En general, para que haya afinidad entre soluto y solvente, sus moléculas deben poseer polaridades semejantes
- De allí surge la vieja regla que dice «parecido disuelve a parecido»

Caso 1: soluto polar en solvente polar

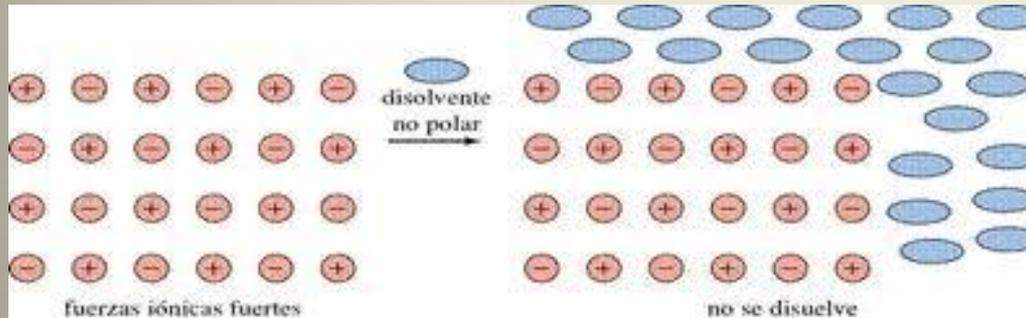


Las moléculas de agua orientan sus dipolos de acuerdo a la carga del ión a solvatar

Un cristal iónico (ej: NaCl) está constituido por iones fuertemente unidos

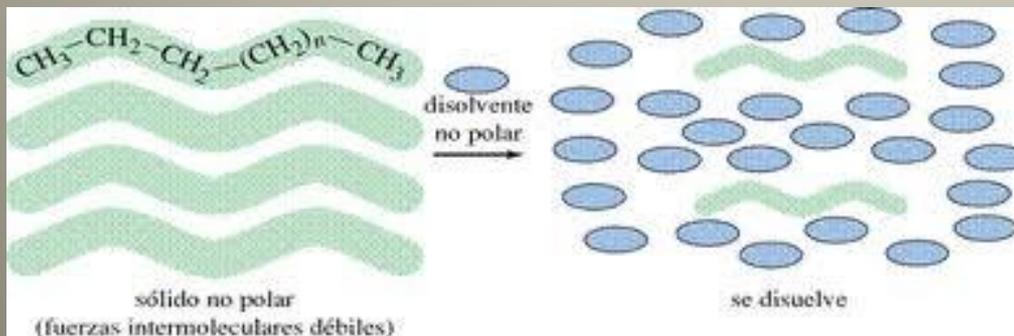
La elevada polaridad de la molécula de agua hace que la interacción ión – dipolo sea muy fuerte y ayude a romper el cristal iónico. La disolución es ayudada, además por el incremento de entropía (aumento del desorden)

Caso 2: soluto polar en solvente no polar



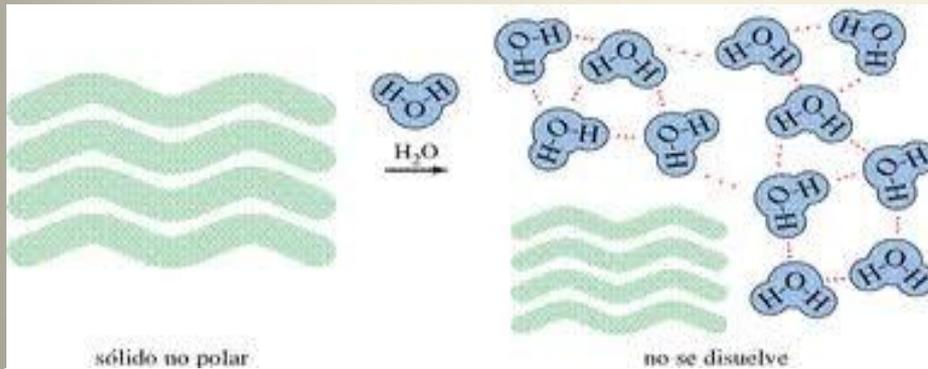
Las interacciones entre las molécula de soluto y las del solvente son demasiado débiles como para romper la estructura cristalina. Solvente y soluto se separan en dos fases. **NO SE DISUELVE**

Caso 3: soluto no polar en solvente no polar



Las moléculas de soluto están débilmente unidas en el sólido, a través de fuerzas de Van Der Waals, las mismas que las unirá al solvente. **SÍ SE DISUELVE.**

Caso 4: soluto no polar en solvente polar



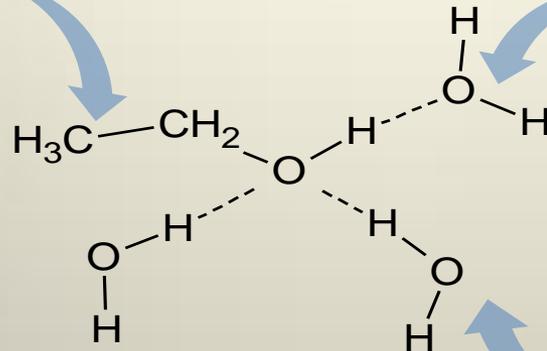
Las interacciones en un soluto no polar (Van Der Waals) son débiles y no pueden romper las interacciones fuertes que vinculan a moléculas del solvente entre sí. Como consecuencia, soluto y solvente no pueden vincularse. ***NO SE DISUELVE.***

PODEMOS CONCLUIR ENTONCES QUE:

- La competencia entre las interacciones soluto – soluto y solvente – solvente, respecto a las soluto – solvente definen la solubilidad.
- Si la intensidad de las dos primeras son semejantes, el soluto se disolverá en ese solvente.
- Por el contrario, si las interacciones son muy diferentes, el soluto no se disolverá en el solvente.
- Por eso decimos que «semejante disuelve a semejante».

- Por ejemplo: El etanol (alcohol etílico) es totalmente soluble en agua.

...Y porque su cadena carbonada no es demasiado importante

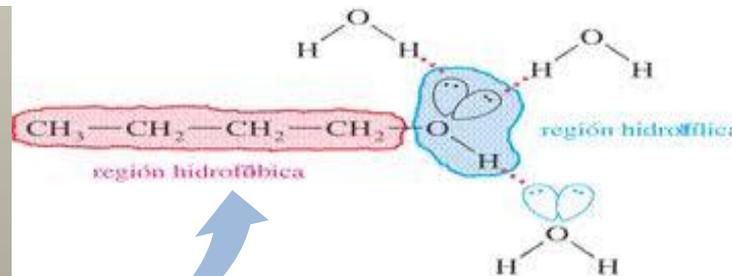


Porque el hidroxilo interactúa fuertemente con las moléculas de agua...

Tabla 6.1 SOLUBILIDAD DE ALCOHOLES EN AGUA

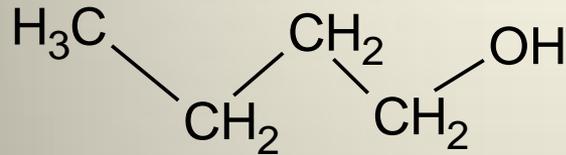
Alcohol	Solubilidad g/100g de H ₂ O
CH ₃ OH	∞
CH ₃ CH ₂ OH	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	7.9
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	2.3
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	0.6
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	0.2
CH ₃ CH ₂ OH	0.05

En esta tabla vemos cómo la solubilidad de los alcoholes disminuye a medida que la cadena carbonada se hace más larga



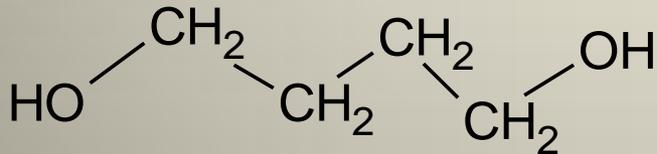
La interacción entre la cadena y el agua es mucho más débil que entre las mismas moléculas de agua y la solubilidad disminuye

Vimos que el 1-butanol tiene poca solubilidad en agua:



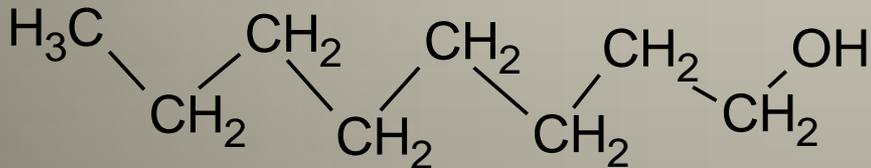
Solubilidad en agua: 7,9 g/100 mL

¿Qué pasará con la solubilidad si se agrega otro hidroxilo?



Solubilidad en agua: miscible

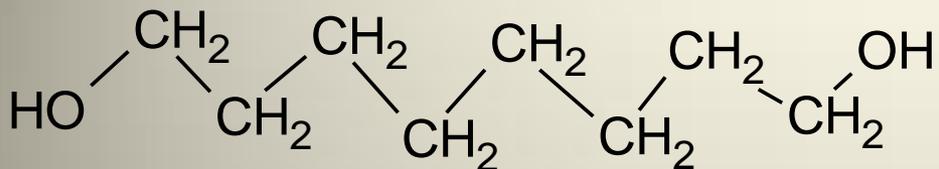
El 1-octanol tiene muy baja solubilidad:



Solubilidad en agua: 0,05 g/100 mL

¿Qué podría hacerse para aumentar la solubilidad del último?

Si agregamos otro hidroxilo:

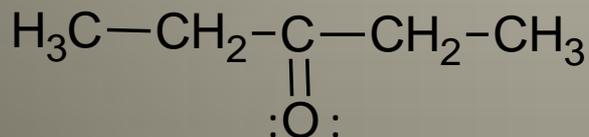
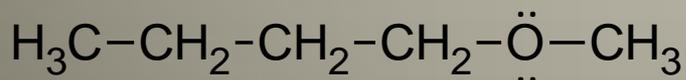


Solubilidad en agua: insoluble

La solubilidad sigue siendo baja: la cadena lineal tiene demasiadas interacciones débiles, no puede competir con las uniones de hidrógeno del agua.

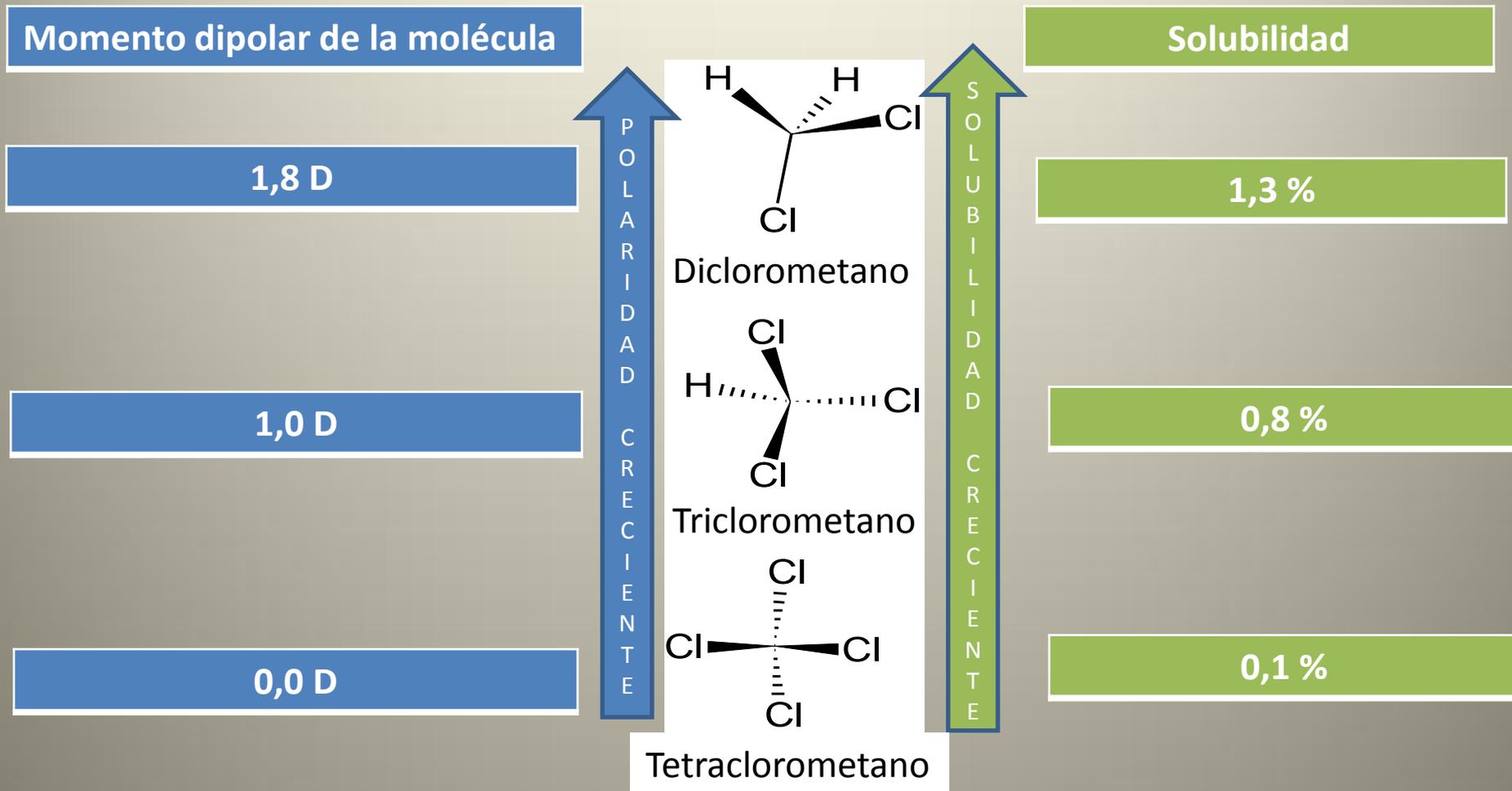
¿Cómo afectan otros grupos funcionales, la solubilidad de un compuesto?

Tanto los grupos éter como cetona pueden formar puente hidrógeno, pero el D del segundo es mucho mayor, i.e.: la solubilidad será mayor

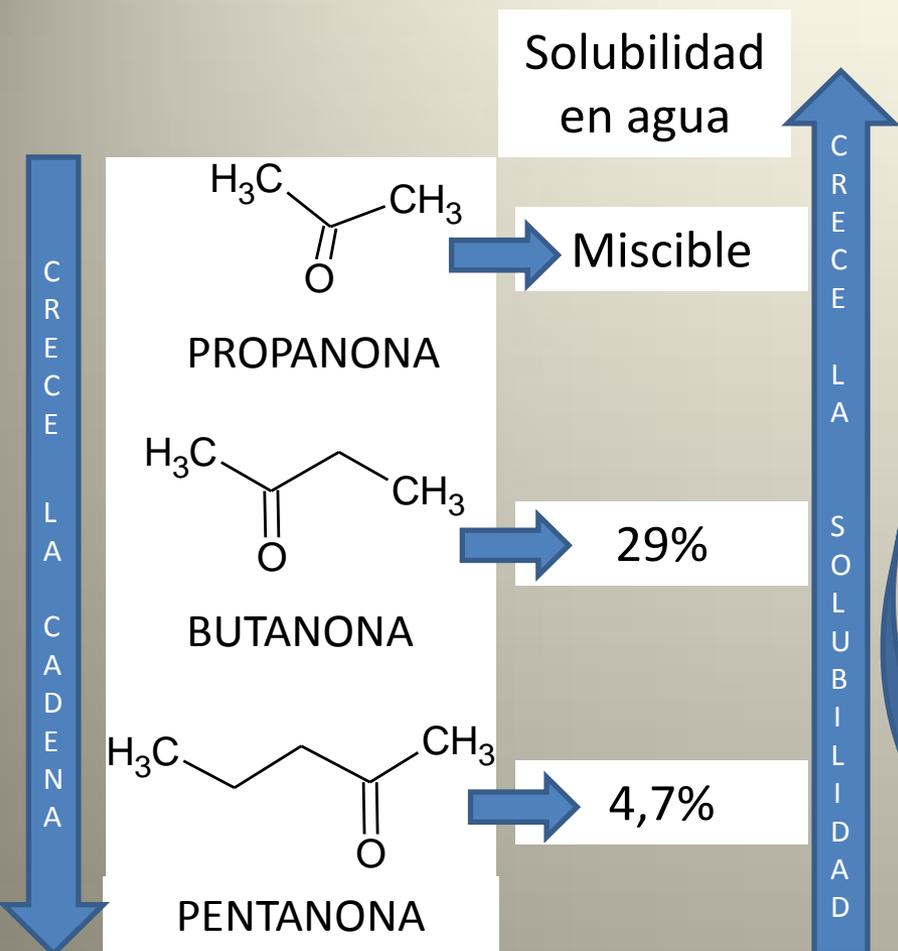


Sustancia	¿Forma puente de H con el H ₂ O?	Momento dipolar C-O	Solubilidad g/100 mL
Metil n-butyl eter	Sí	0,74	<1
pentanona	Sí	2,38	4,7
Agua	Sí	1,51	---

Veamos otro caso:

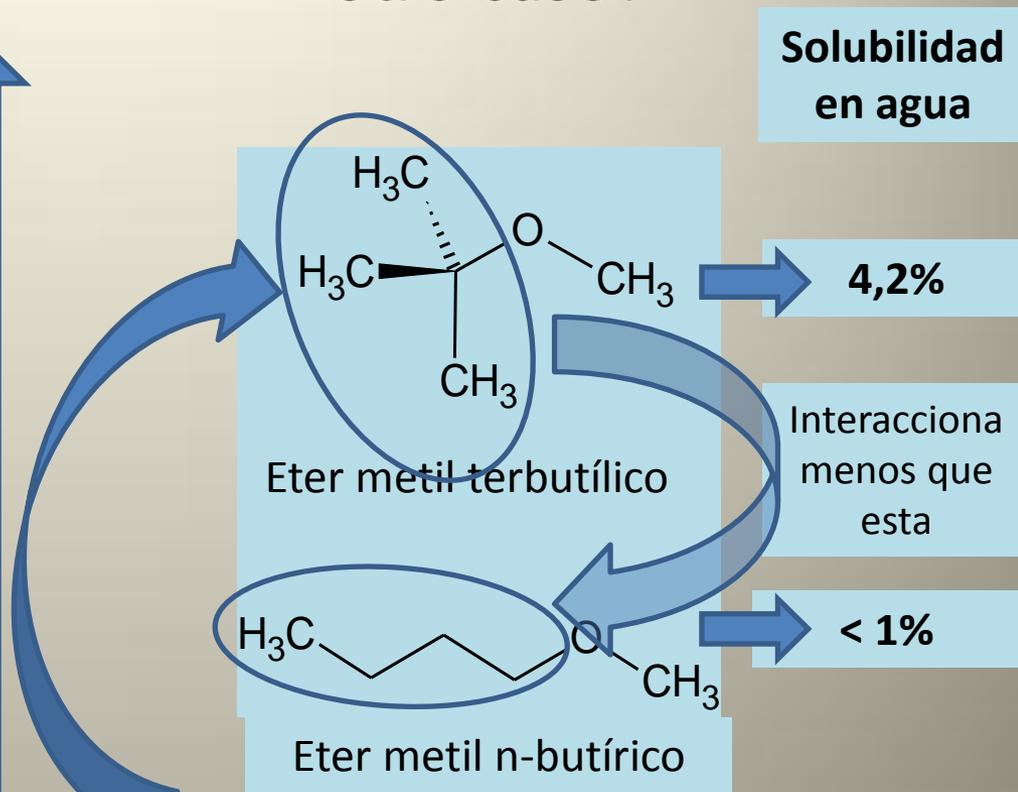


Más ejemplos:



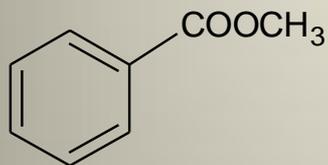
- Al crecer la cadena se reduce la solubilidad
- Porque se incrementan las interacciones débiles

¿Cómo explicamos este otro caso?



- Vimos que las ramificaciones reducen las interacciones entre cadenas
- Esto disminuye el P_f y P_{eb}
- Pero aumenta la solubilidad (las interacciones polares se hacen más importantes)

Ahora comparemos estos compuestos

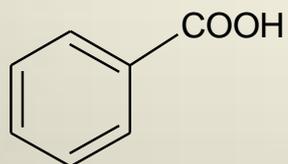


Benzoato de metilo

Pf: -12 °C

Peb: 198 °C

Solubilidad: insoluble

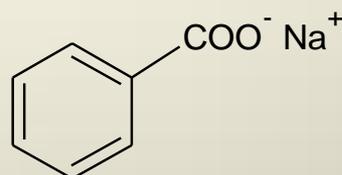


Ácido benzoico

Pf: 122 °C

Peb: 249 °C

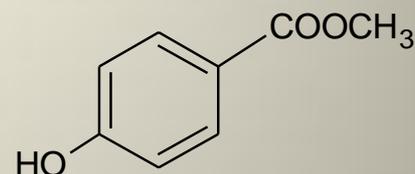
Solubilidad: 0,29%



Benzoato de sodio

Pf: >300 °C

Solubilidad: 63%



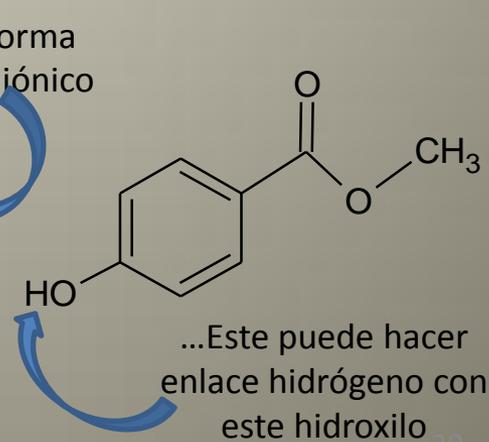
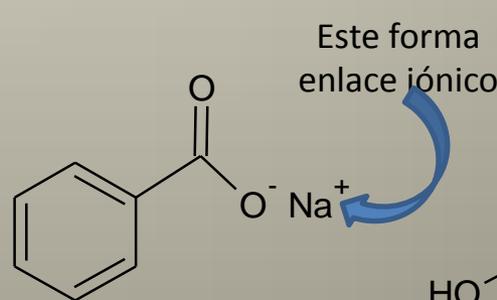
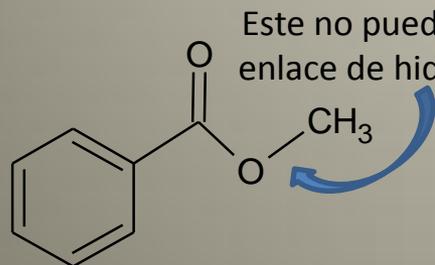
p-hidroxibenzoato de metilo

Pf: 127 °C

Peb: 275 °C

Solubilidad: 2,5%

Para entender sus propiedades físicas, debemos expandir sus estructuras:



**CONTINUAMOS LA PRÓXIMA
CLASE**