

# Enlace covalente

## 1- Teoría de Lewis

El **enlace covalente** se forma cuando se unen átomos de no metales, debido a la **compartición de pares electrónicos** entre dichos átomos. Esta compartición tiene como finalidad conseguir que los átomos completen su octeto y se forme un sistema con menor energía que el formado por los átomos por separado

(Gilbert Newton Lewis 1875 - 1946)

Lewis representó las moléculas mediante **diagramas de estructura de Lewis**, donde los electrones del último nivel energético figuran como puntos o cruces agrupados por parejas alrededor de los símbolos. Las parejas electrónicas también pueden sustituirse por guiones.

- Si cada átomo enlazado aporta un electrón al par compartido, existe un **enlace covalente normal**:



- Si dos átomos comparten más de un par de electrones se originan **enlaces múltiples**:



- Si los dos e<sup>-</sup> son aportados por uno sólo de los átomos unidos, el enlace se llama **covalente dativo o coordinado**:

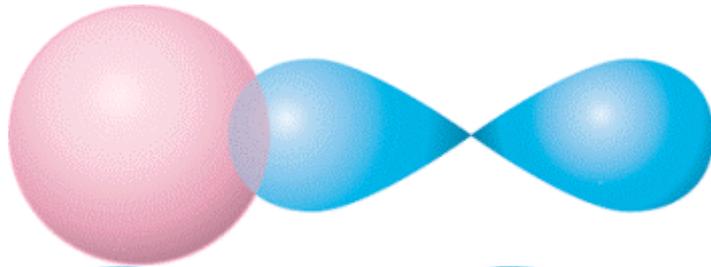


## 2. La teoría de valencia (EV)

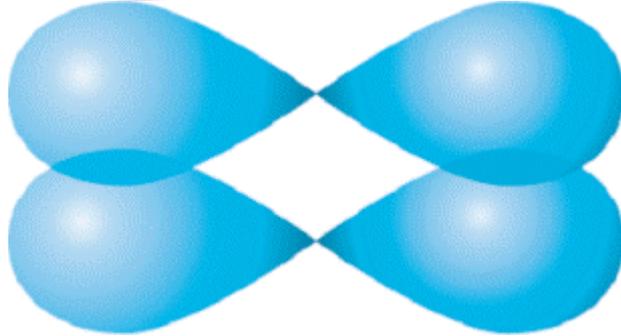
Para esta teoría se mantiene las siguientes premisas:

- Los átomos que forman las moléculas conservan su independencia y mantienen inalterados sus orbitales, excepto los que participan en el enlace.
- Dos átomos forman un enlace covalente cuando superponen o solapan orbitales de ambos, originando una zona común de alta densidad electrónica. Para ello, los orbitales atómicos de partida deben estar semillenos.
- Los orbitales solapados forman un solo orbital ocupado con dos electrones apareados que poseen espines opuestos.

El **solapamiento frontal o lineal** de orbitales atómicos origina **enlaces denominados sigma**



El **solapamiento lateral** origina **enlaces denominados pi**

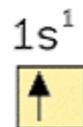


### Moléculas descritas mediante la teoría EV

#### Molécula de hidrógeno H<sub>2</sub>:

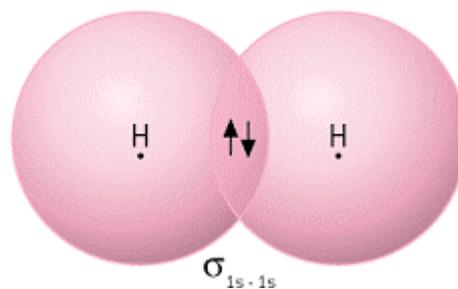
Teniendo en cuenta la configuración electrónica del átomo de hidrógeno:

H

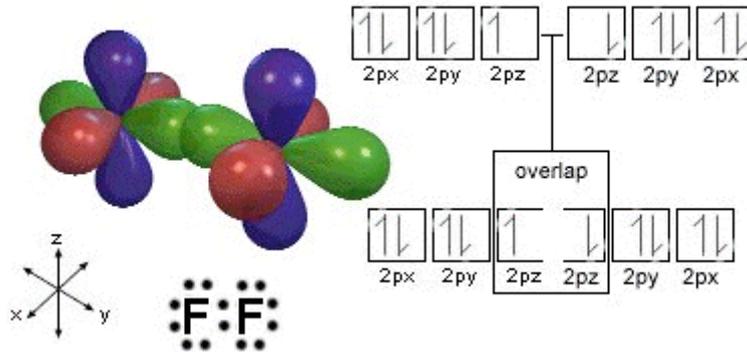


La representación de la molécula de hidrógeno según la teoría de Lewis y la teoría de EV será:

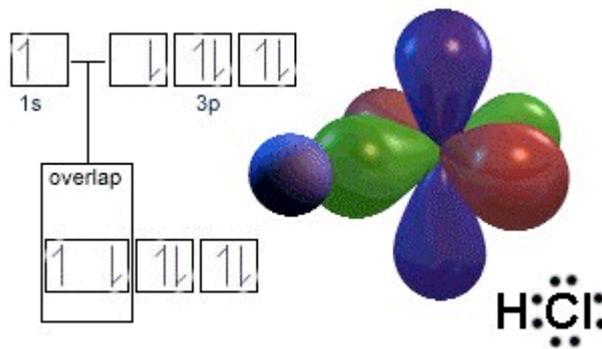
H:H



**Molécula de hidrógeno F<sub>2</sub>:**



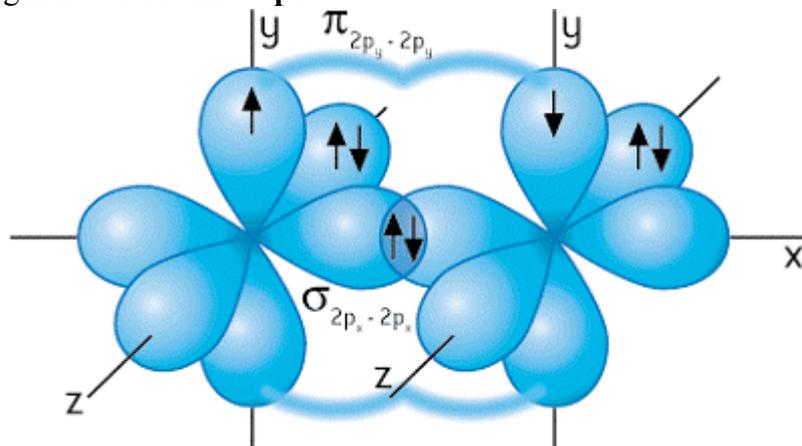
**Molécula de hidrógeno HCl:**



Cuando se produce **más de un solapamiento** entre orbitales atómicos de distintos átomos se originan **enlaces múltiples**

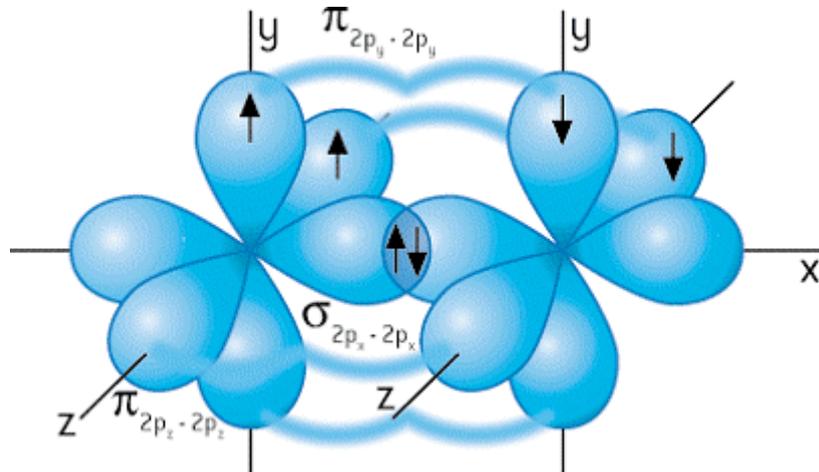
**Molécula de oxígeno (O<sub>2</sub>)**

Al acercarse dos átomos de oxígeno, se solapan frontalmente sus OA 2p<sub>x</sub> semiocupados, originando **un enlace sigma**. También se solapan lateralmente los dos OA 2p<sub>y</sub>, originando **otro enlace pi**.



### Molécula de nitrógeno (N<sub>2</sub>)

Al aproximarse los átomos, se solapan frontalmente sus OA 2p<sub>x</sub> semiocupados (**enlace sigma**) y se producen solapamientos laterales entre los dos OA 2p<sub>y</sub> y los dos OA 2p<sub>z</sub> respectivamente, originando **dos enlaces pi**.



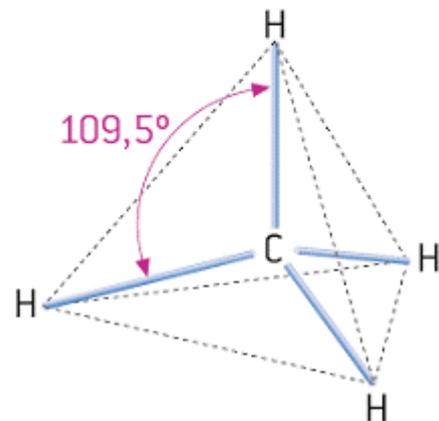
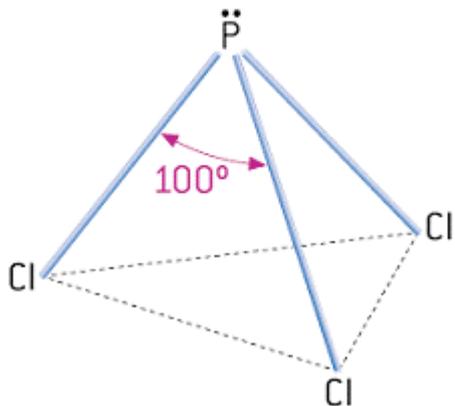
### Parámetros moleculares

Los parámetros moleculares a tener en cuenta para entender la estructura de las moléculas son el **ángulo de enlace**, la **longitud de enlace** y la **energía de enlace**.

#### A. Ángulo de enlace

Es el ángulo comprendido entre dos enlaces de un átomo. Se miden entre las líneas imaginarias que unen un núcleo con los núcleos de dos átomos enlazados con él.

### MOLÉCULA DE TRICLORURO DE FÓSFORO MOLÉCULA DE METANO



## B. Longitud de enlace

Es la distancia entre los núcleos de dos átomos enlazados, y depende del compuesto al que pertenece el enlace.

Por ejemplo, en el metano CH<sub>4</sub> la longitud de enlace es 0,109 nm, pero en el benceno C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> la longitud del enlace C-H es de 0,108 nm.

Si uno de los átomos enlazados permanece fijo, la longitud de enlace aumenta con el número atómico del otro.

$$\text{H - F} = 0,092 \text{ nm}$$

$$\text{H - Cl} = 0,127 \text{ nm}$$

$$\text{H - Br} = 0,141 \text{ nm}$$

$$\text{H - I} = 0,160 \text{ nm}$$

Los valores de las longitudes de enlace, junto con los ángulos de enlace determinan la geometría de la molécula.

## C. Energía de enlace

En las moléculas diatómicas la energía de enlace es la que se intercambia en la **reacción de disociación** de la molécula en sus dos átomos, estando todos en estado gaseoso. Se suele medir en eV/átomo o en kJ/mol



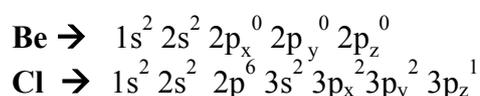
En moléculas poliatómicas se define de la misma forma, pero la energía de cada enlace está influida por el resto de los átomos de la molécula, siendo necesario obtener valores promedios

La energía de enlace depende fundamentalmente de los átomos enlazados y no del compuesto del que forma parte el enlace.

## Geometría molecular

El estudio experimental de la geometría de las moléculas da resultados que a veces no coinciden con la predicción de la teoría de EV.

Por ejemplo, las configuraciones electrónicas de los átomos en la molécula de dicloruro de berilio BeCl<sub>2</sub> son:



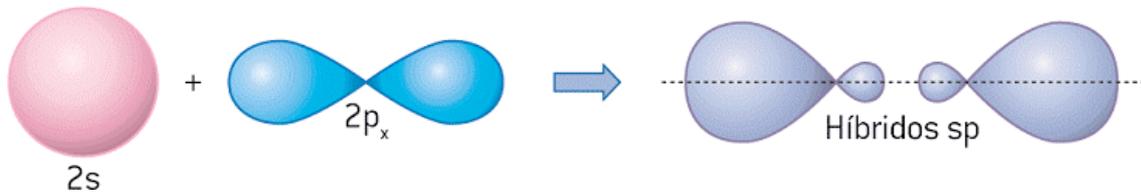
El átomo de berilio no tiene electrones desapareados, pero si promociona un electrón desde el orbital 2s al orbital 2p<sub>x</sub>, los enlaces s formados entre sus orbitales 2s y 2p<sub>x</sub> y los orbitales 2p<sub>z</sub> de cada átomo de Cl **deberían formar un ángulo distinto de 180°** pero se demuestra experimentalmente que **la molécula es lineal**.

Esto se puede explicar introduciendo el concepto de **HIBRIDACIÓN**. La **combinación de orbitales atómicos** (OA) da lugar a otros orbitales atómicos denominados **orbitales híbridos**

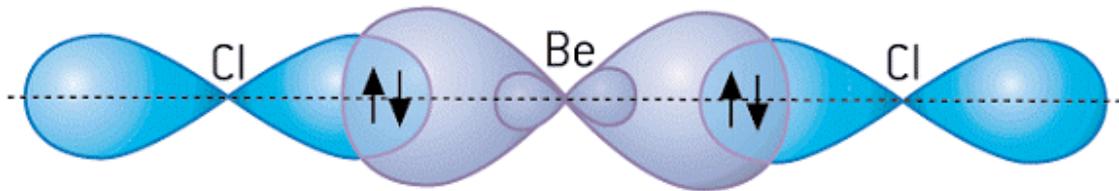
Estos orbitales se caracterizan por:

- Se produce el mismo número de orbitales híbridos que de orbitales atómicos de partida.
- Son todas iguales, energética y formalmente. Sólo difieren en su orientación espacial.
- Los ángulos entre ellos son iguales.

Por **ejemplo**, en la molécula de dicloruro de berilio, una **combinación lineal** de los orbitales atómicos 2s y 2p<sub>x</sub> del átomo de berilio originan **dos orbitales híbridos** donde se alojan los dos electrones que contenía el orbital 2s original.



Estos orbitales híbridos originan, con dos OA 2p de los átomos de Cl, dos enlaces que forman 180°. El resultado es una **molécula lineal**, conforme al resultado experimental.

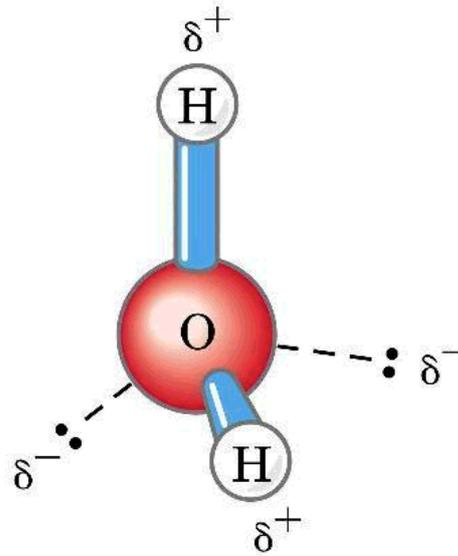


### Tipos de hibridación más frecuentes

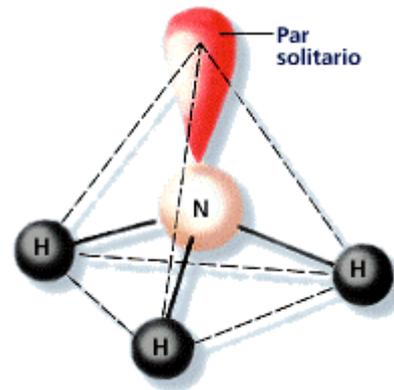
Orbitales atómicos	Orbitales híbridos	Geometría molecular	Ejemplo
1 «s» + 1 «p» 	2 «sp» 	Lineal	
1 «s» + 2 «p» 	3 «sp <sup>2</sup> » 	Triangular plana	
1 «s» + 3 «p» 	4 «sp <sup>3</sup> » 	Tetraédrica	

Por ejemplo en el caso de la molécula de agua a la que le correspondería un ángulo de enlace teórico de  $90^\circ$  se observa que experimentalmente tiene uno de  $104,5^\circ$ .

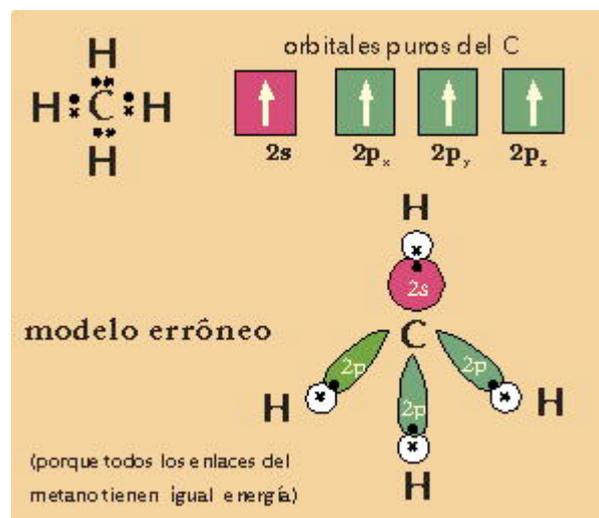
Por lo tanto, la hibridación sería  $sp^3$  y la disposición espacial sería la que se muestra en la figura.



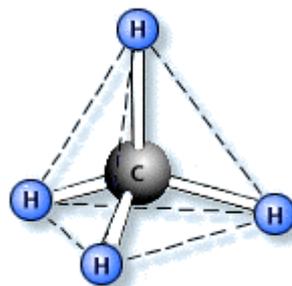
La misma consideración deberíamos hacer para la molécula de amoníaco, cuya ángulo de enlace de  $107^\circ$  indica una hibridación también tetraédrica para el átomo de nitrógeno



Lo mismo podríamos reseñar de la molécula de metano. Si no consideramos la hibridación de sus orbitales atómicos los enlaces C-H no serían los cuatro iguales como muestra la figura:

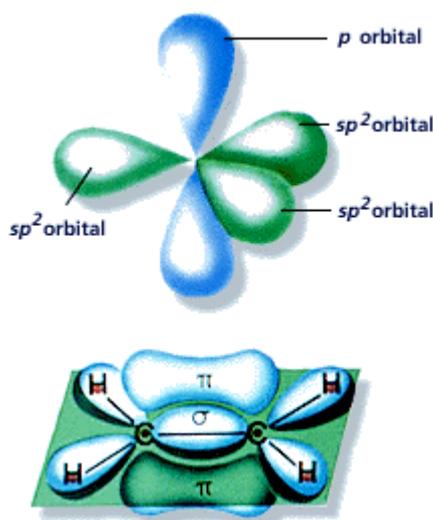


Para solventar este problema, se establece la hibridación del átomo de carbono. Al mezclar cuatro orbitales atómicos, donde tiene los electrones desapareados, se formarán cuatro orbitales híbridos con disposición tetraédrica, es decir  $sp^3$ .



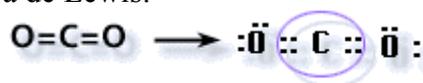
La molécula etileno  $H_2C=CH_2$  con todos sus enlaces provenientes de la hibridación  $sp^2$  usados en cada centro atómico C, como se muestra en la figura, indica que la unión C=C es un doble enlace, uno de características sigma y otro de características pi, uno firme (s) que une directamente los átomos C-H y C-C y otro, no igualmente firme (p), sobre y bajo el plano xy de la hibridación  $sp^2$ , que ayuda a la unión C-C.

En síntesis, tenemos electrones para formar enlaces de características **sigma** y **pi**



¿Cómo es la molécula  $CO_2$  en cuanto a su distribución de enlaces completa?

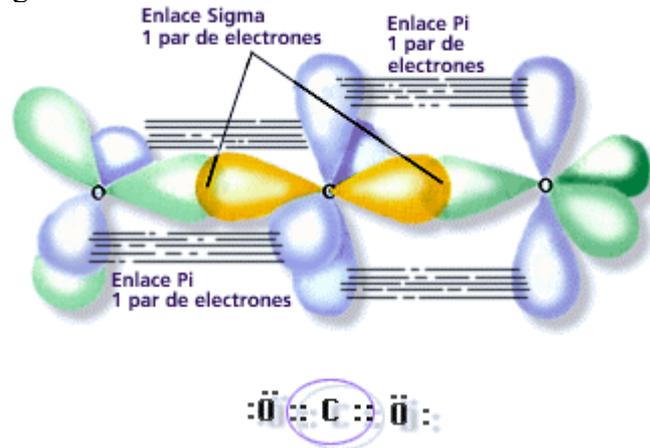
Si atendemos a su estructura de Lewis:



Allí se muestra el átomo central C (hibridación  $sp$  más dos OA tipo 2p perpendiculares entre sí) y los Oxígenos O (hibridación  $sp^2$  más un OA tipo 2p perpendicular), uno de ellos girado  $90^\circ$  alrededor de la línea de unión.

Puesto que la molécula es lineal y con dobles enlaces entre carbono y oxígeno, se ve que los enlaces s ocurren entre los híbridos  $sp^2$  del O con el  $sp$  del C apuntando hacia cada lado. Además, el otro enlace es de características p y se ocupan los 2p disponibles en cada átomo (2 orbitales en C, un orbital en cada O). Ya que los 2p del C son perpendiculares entre sí, esto hace que el enlace p a un lado del C sea perpendicular al p del otro lado. Esto se observa claramente al comparar los O de la izquierda y derecha de la figura.

Por último, 8 electrones se han ocupado en la formación de enlaces, quedando 4 electrones locales en cada O, formando 2 pares solitarios, residiendo cada par en un híbrido  $sp^2$  del Oxígeno.

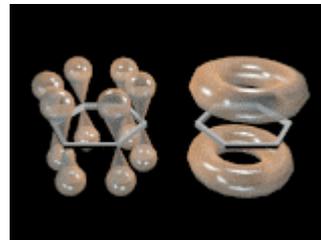


## Resonancia

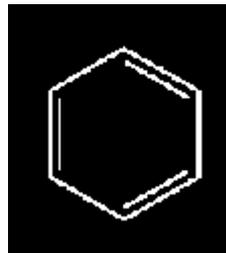
En muchos compuestos, la representación de su molécula con una sola estructura es inadecuada, ya que ninguna de las posibles estructuras representa al compuesto y sus propiedades en su totalidad. Por ello la teoría de EV propone una hipótesis llamada **resonancia**, que establece que existen no sólo pares de electrones compartidos y localizados entre dos átomos, sino que **algunos electrones se deslocalizan** y su posición se extiende por la molécula.

Consideremos la molécula de benceno  $C_6H_6$ .

- Esta molécula presenta en sus C hibridación  $sp^2$ .
- Tiene enlaces sencillos C-H.
- Presenta enlaces pi entre carbonos alternos.



- La resonancia propone la representación de determinadas moléculas mediante varias fórmulas estructurales llamadas **estructuras resonantes**.



- La estructura real es el conjunto de dichas estructuras y se denomina **híbrido de resonancia**



### 3. Teoría de la repulsión entre pares de electrones de valencia (RPECV)

Desarrollada por los británicos Nevil Sidgwick y Herbert Powell, esta teoría predice la forma de las moléculas sencillas y sus ángulos de enlace a partir de sus estructuras de Lewis. Las posiciones de los pares de electrones del átomo central de una molécula obedecen a que:

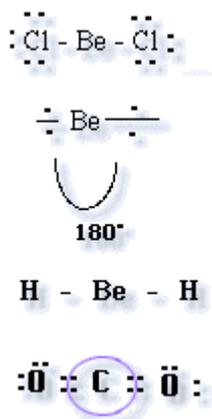
- Tanto los *pares de electrones que forman enlaces* como los *pares solitarios* (los que no forman enlace) se sitúan tan lejos como sea posible los unos de los otros debido a que se repelen eléctricamente. Esto determina la disposición tanto de los pares que forman enlace como de los pares solitarios (véase tabla).

- El efecto repulsivo de un par solitario (p.s.) es superior al de un par de enlace (p.e.) de modo que las fuerzas de repulsión entre pares de electrones se ordenan  $(p.s. - p.s.) > (p.s. - p.e.) > (p.e. - p.e.)$ .

- Los dos pares de electrones de un enlace doble o los tres de un enlace triple mantienen a los átomos unidos en las mismas posiciones que un enlace simple. Por ello, al dilucidar la forma de moléculas con dobles o triples enlaces, los pares de electrones de los enlaces múltiples se toman como si se tratase de un único par.

En la tabla se indican las disposiciones regulares según el número de pares de electrones. Por otro lado, el mayor efecto repulsivo de los pares solitarios ayuda a justificar la desviación del ángulo de enlace respecto a la disposición geométrica regular, aunque sólo sea cualitativamente. Este mayor efecto repulsivo se explica porque los pares solitarios ocupan más volumen en el espacio que un par de enlace.

GEOMETRÍAS MÁS FAVORABLES SEGÚN EL NÚMERO DE PARES ELECTRÓNICOS				
2	3	4	5	6
Línea recta	Triángulo equilátero	Tetraedro	Bipirámide trigonal	Bipirámide cuadrada
BeCl <sub>2</sub>	BF <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	PCl <sub>5</sub>	SF <sub>6</sub>

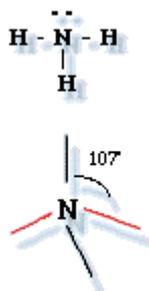
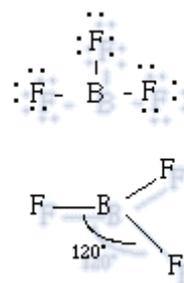


**BeCl<sub>2</sub>** La idea aquí es que los pares de electrones en los enlaces y los pares solitarios de un átomo, se posicionen lo más alejados posibles. Como ejemplos comencemos con la molécula BeCl<sub>2</sub> que tiene la estructura de Lewis señalada. Nótese que hay dos pares de electrones alrededor de Be, de modo que para que estos se encuentren lo más alejados posibles, formarán un ángulo de 180° entre sí, generando así la máxima separación entre los pares de electrones. Esto nos genera la estructura lineal para BeCl<sub>2</sub>.

Por supuesto la misma explicación es válida para las moléculas: CO<sub>2</sub>, BeH<sub>2</sub>

**BF<sub>3</sub>** La estructura de Lewis para esta molécula, es la que se presenta a la izquierda. Aquí el B no presenta pares solitarios sin ocupar y solo está rodeado por tres pares de electrones que forman enlaces. Es una molécula deficiente en electrones.

La agrupación de los F a su alrededor a 120° hace mínima la repulsión, por lo que la geometría molecular es la que se muestra, plana formando 120°, un triángulo equilátero



Esta molécula presenta 4 pares de electrones y lo mejor que se puede lograr es una redistribución tetraédrica.

Pero al ser mayor la repulsión del par solitario sobre los enlazantes que ellos mismos entre sí la molécula se cierra ligeramente hasta ángulos menores de 109° que serían los esperados para una disposición tetraédrica.

Tienes mas ejemplos en los cuadros adjuntos

Molécula	Estructura de Lewis	Pares enlazantes	Pares libres	Distribución de los pares electrónicos	Geometría de la molécula
SO <sub>2</sub>		2	1		
H <sub>2</sub> O		2	2		
NH <sub>3</sub>		3	1		

Ion	Estructura de Lewis	Pares enlazantes	Pares libres	Distribución de los pares electrónicos	Geometría del ion
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (Nitrito)		2	1		
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (Carbonato)		3	0		
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (Clorato)		3	1		

## Enlaces polares o apolares

*Polaridad del enlace.* Se produce cuando las electronegatividades de los elementos que forman el enlace difieren. Induce cargas eléctricas parciales sobre los átomos enlazados.

En una molécula diatómica homonuclear (como las moléculas simples tipo H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, etc.) ambos átomos tienen la misma electronegatividad y, por tanto, atraerán a los electrones que formen el enlace o enlaces con la misma intensidad. Estos casos son la mejor aproximación a un *enlace covalente puro o no polarizado*, o también un enlace apolar. Lo mismo ocurre entre átomos idénticos que pertenezcan a moléculas poliatómicas con un mismo entorno (por ejemplo, CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>, HOH<sub>2</sub>C-CH<sub>2</sub>OH, C<sub>13</sub>C-CC<sub>13</sub>, etc.).

En cambio, en una molécula heteroatómica (HF, HCl, CO, etc.), la atracción de los dos núcleos sobre los electrones del enlace es diferente. Esto produce una distribución desigual de carga electrónica sobre el enlace. La separación de carga es mayor cuanto mayor es la diferencia de electronegatividades entre los átomos y

proporciona al enlace una polaridad permanente. Estos enlaces se denominan *covalentes polarizados o polares*. En moléculas poliatómicas también son polarizados los enlaces que se establecen entre átomos iguales pero con entornos diferentes ( $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{CHOOH}$ , etc).

El carácter polar de un enlace se mide a partir del momento dipolar, que equivale al producto de la *carga neta* que se haya separado,  $q$ , por la *distancia internuclear*,  $r$ . El momento dipolar es un vector orientado desde el polo positivo (átomo menos electronegativo) hacia el polo negativo (átomo más electronegativo) del enlace.

$$\vec{\mu} = q\vec{d}$$

Es muy frecuente que se mida en debye (D). El nombre de esta unidad se dio en honor del holandés **Peter Debye**, a quien se deben importantes estudios en el campo de los momentos dipolares.

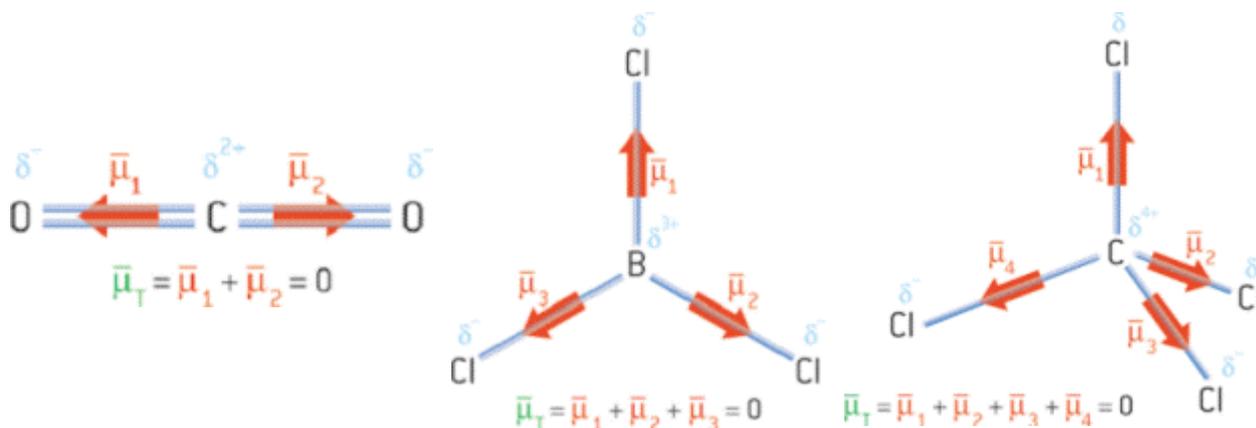
Por lo tanto  $\text{H} - \text{Cl}$  es un enlace covalente polar cuyo momento dipolar es 1,10 D

### Moléculas polares o apolares

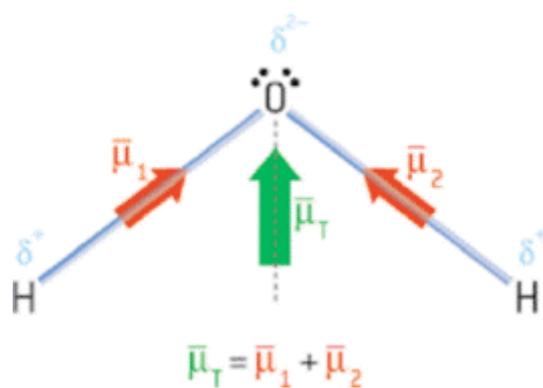
El **momento dipolar** de una molécula es la **suma vectorial de los momentos dipolares** de todos sus enlaces. Algunas moléculas en su conjunto son apolares y, sin embargo, contienen enlaces polares.

Cuando las moléculas están formadas por tres o más átomos su polaridad depende no sólo de la polaridad de los enlaces, sino también de su geometría. En algunos casos, moléculas con enlaces polares dan como resultante un momento dipolar global; pero en otros, los dipolos de los enlaces se anulan unos a otros por razones de simetría y la molécula resulta ser globalmente apolar.

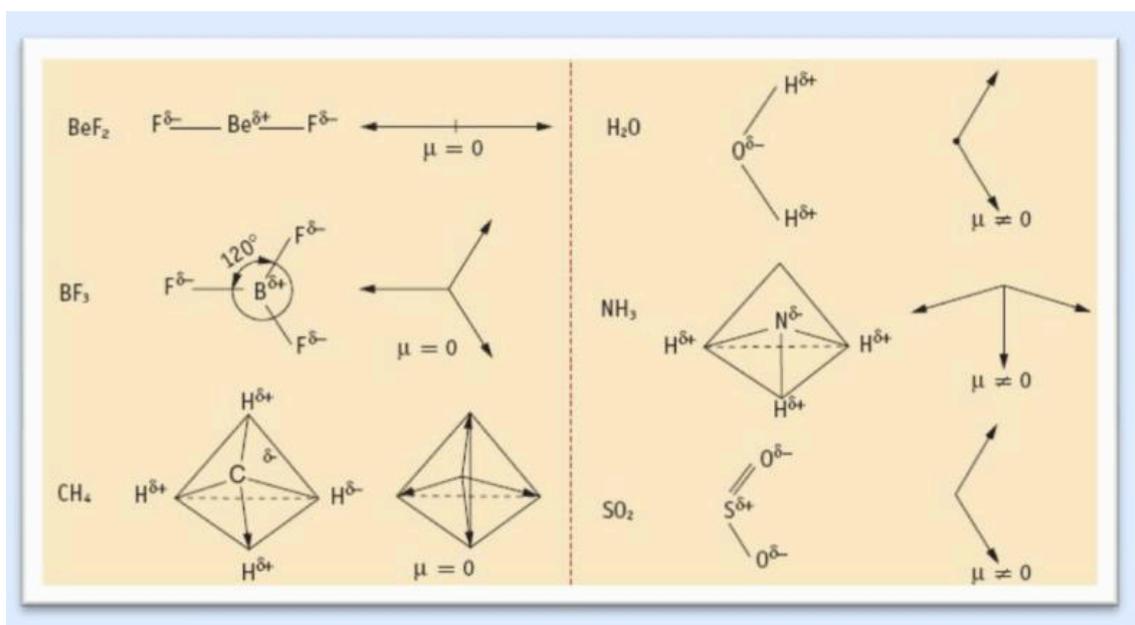
Podemos diferenciar **moléculas apolares**, que poseen enlaces covalentes polares debido a que, por motivos de simetría, los dipolos creados por los distintos enlaces se pueden anular. Este caso puede suceder en moléculas lineales, triangulares planas o tetraédricas.



Y **moléculas polares** pues el momento dipolar total es la suma de los momentos dipolares de los enlaces.



Más ejemplos:



## Fuerzas intermoleculares

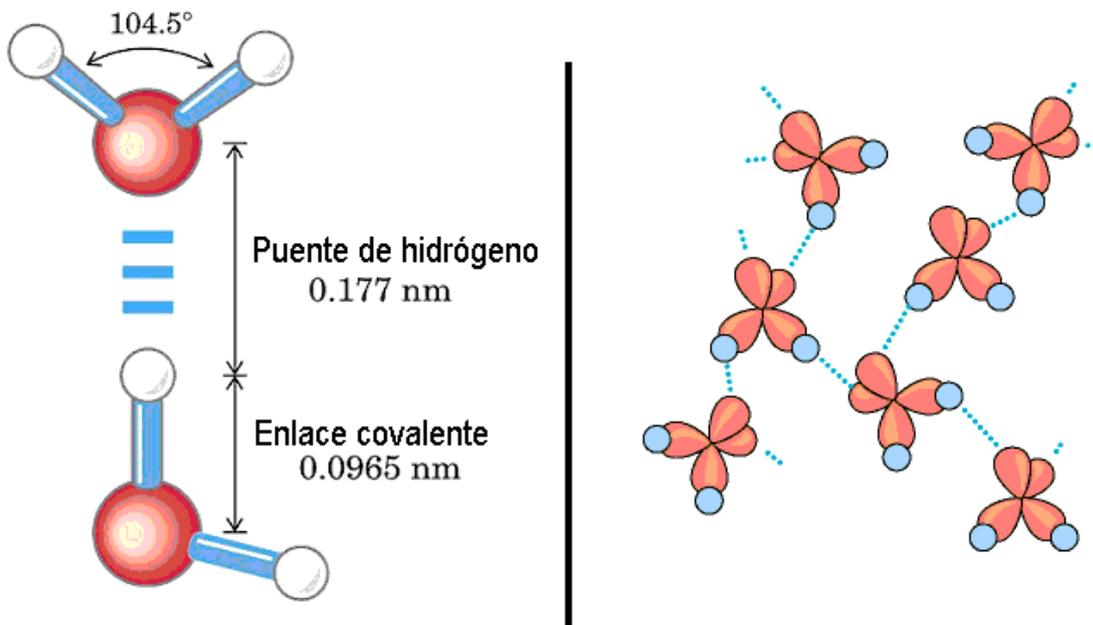
### 1. Enlace de Hidrógeno

Es una unión entre moléculas en las que **un átomo de hidrógeno actúa de “puente” entre dos átomos muy electronegativos como F, O ó N**, que se encuentran unidos al hidrógeno mediante un enlace covalente muy polarizado. Los electrones del enlace covalente están muy desplazados hacia el átomo más electronegativo y el hidrógeno tiene cierta carga positiva.

En la molécula de HF se produce una **atracción de tipo electrostático** entre los átomos de hidrógeno H y de F.



El enlace de hidrógeno se representa por una línea discontinua de puntos



### 2. Van der Waals.

La magnitud de estas fuerzas depende del **número de electrones**, del **tamaño de la molécula** y de la **forma molecular**, y pueden ser de tres tipos:

- **Fuerzas de atracción dipolo-dipolo**

También llamadas **fuerzas de orientación** o de **Keelson**, se originan entre moléculas que forman **dipolos permanentes**. La parte positiva de un dipolo atrae a la parte negativa del dipolo más próximo. Las moléculas se orientan y se atraen con una fuerza que aumenta con su momento dipolar.

A temperatura ambiente la mayoría de las sustancias son **líquidos o gases** debido a sus **bajas temperaturas de fusión y ebullición**.

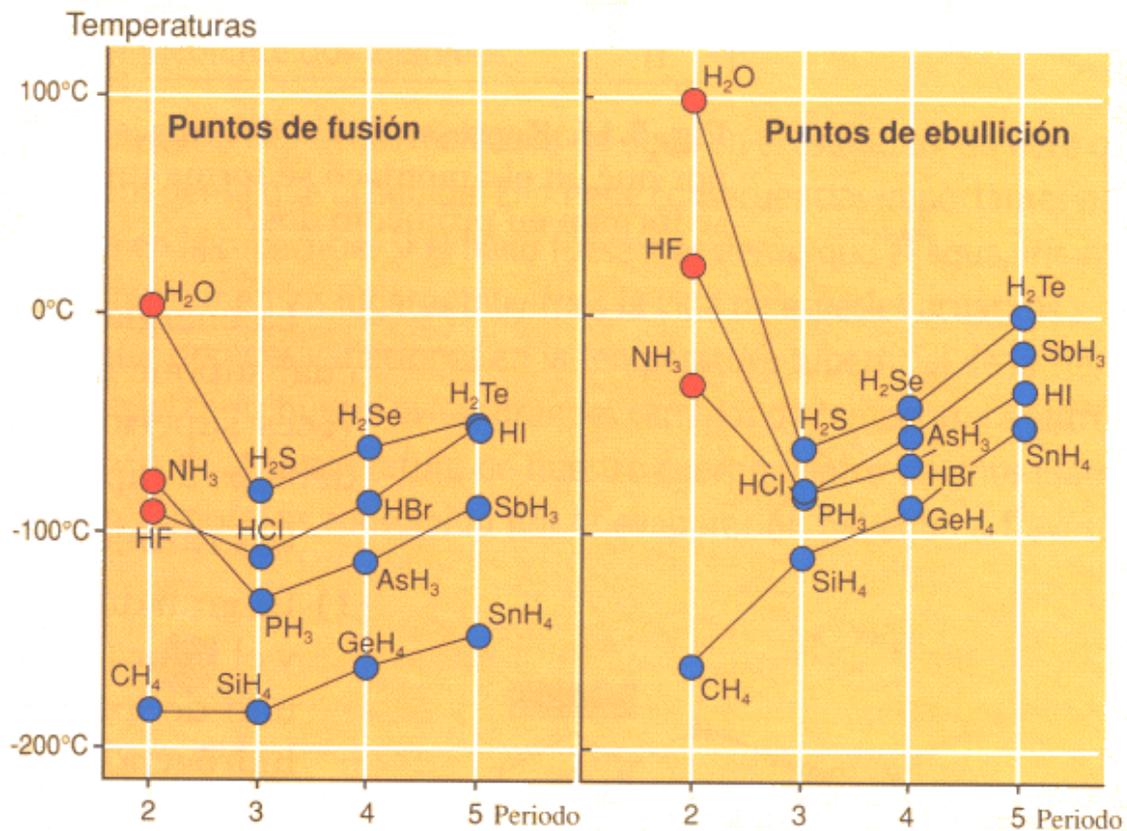
Por ejemplo: Ácido clorhídrico, cloroformo.

- **Fuerzas de dispersión**

También llamadas **London**, se deben a dipolos instantáneos que se originan en las moléculas apolares de forma aleatoria, a partir de vibraciones que producen una polarización por asimetría de la distribución de electrones.

- Son fuerzas **más débiles** que las anteriores, por la brevedad de su existencia.
- Originan el **estado líquido y sólido** de moléculas que son apolares por no tener dipolos ( $O_2, H_2, N_2$ ) o por motivos de simetría ( $CO_2, CCl_4, CH_4$ ).
- **Crecen con la masa molecular o atómica de las sustancias.** Por eso, las sustancias formadas por moléculas de alta masa molecular son líquidas o sólidas a temperatura ambiente.

Observa la figura adjunta y deduce el porqué de los datos



## Moléculas covalentes y redes covalentes

Las sustancias covalentes no tienen propiedades homogéneas derivadas de una estructura común, como pueden tenerlas los compuestos iónicos o los metales. Se pueden dividir en sustancias formadas por moléculas y que forman redes de elevadas cantidades de átomos.

### Sustancias moleculares

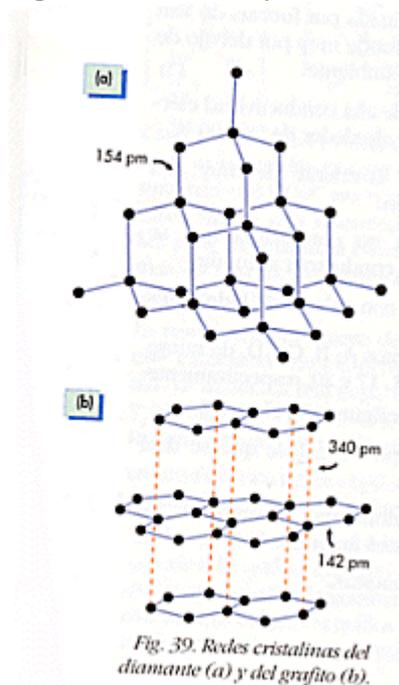
A temperatura ambiente, las sustancias que forman moléculas pueden ser gases ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $HCl$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ , etc.), líquidos ( $H_2O$ ,  $CH_3OH$ ,  $CH_3CH_2OH$ ,  $Br_2$ , etc.) o sólidos ( $I_2$ ,  $GaCl_3$ , glucosa, naftaleno, alcanfor, parafinas, etc.), dependiendo de su masa molecular y de la intensidad de las fuerzas intermoleculares.

Por ejemplo, el helio es monoatómico y es un gas hasta temperaturas muy bajas porque las únicas atracciones entre sus átomos (que son al mismo tiempo moléculas) son fuerzas de *Van der Waals* del tipo más débil conocido (dipolo instantáneo - dipolo inducido). En cambio, el agua o el etanol son líquidos a temperatura ambiente porque la presencia de puentes de hidrógeno es suficiente para mantener sus moléculas unidas. Incluso si las fuerzas de *Van der Waals*, los puentes de hidrógeno o la masa molecular crecen suficientemente, puede que las sustancias sean sólidas, como la glucosa o el naftaleno (conocido como naftalina (usada contra las polillas)). En el caso de moléculas realmente grandes (como los polímeros plásticos artificiales, las proteínas o los ácidos nucleicos), el paso de sólido a líquido o a gas puede ser realmente problemático. En estos casos, al calentar las sustancias, se llega a romper sus enlaces y, por tanto, a la reacción destructiva de la molécula, antes de que se alcance la energía a la cual cambiarían de estado.

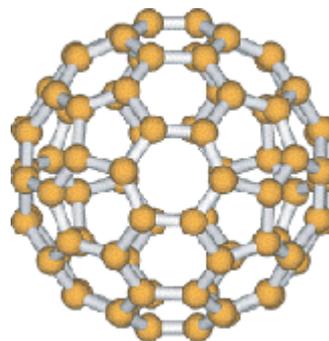
### Redes covalentes

En otros casos, los enlaces covalentes no dan agrupaciones discretas de átomos en forma de moléculas, sino que facilitan asociaciones de grandes e indeterminadas cantidades de átomos iguales o diferentes. No se puede hablar en este caso de molécula, sino de *red o cristal covalente*. Las redes formadas a partir de carbono y silicio.

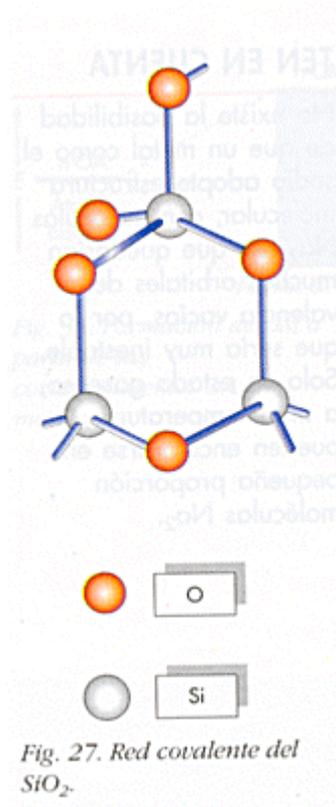
Desde hace tiempo se sabe que el carbono forma dos sustancias de propiedades y precio muy diferentes. Una es el *diamante*, formado por átomos de carbono que presentan hibridación  $sp^3$  y se enlazan los unos con los otros formando tetraedros. La otra es el *grafito*, donde los átomos de carbono tienen una hibridación  $sp^2$  y se unen formando hexágonos. Los orbitales  $p$  no hibridados permiten formar un sistema de enlaces  $\pi$  que le confiere la conductividad eléctrica característica. Los hexágonos de carbono forman extensas capas que se superponen las unas a las otras y quedan unidas débilmente, por lo cual el grafito resulta exfoliable.



Actualmente ha sido preparada una tercera forma de carbono puro. Se trata de la familia de los fullerenos, cuyo miembro más popular es *el futboleno* o *buckminsterfullereno* (en honor de *Buckminster Fuller*, un arquitecto americano constructor de cúpulas geodésicas). Se trata de moléculas de carbono puro (60 átomos de carbono para el futboleno) en forma de esferas geodésicas, para las cuales se esperan importantes aplicaciones cuando sean sintetizados a gran escala.



La *silice*,  $\text{SiO}_2$ , da bellos minerales como el cuarzo, el ágata o el ópalo y también la arena de las playas. Por su fórmula empírica,  $\text{SiO}_2$  parece comparable al  $\text{CO}_2$ , pero no presenta moléculas simples como éste, sino una estructura tridimensional de tetraedros con átomos de Si en el centro y átomos de O en los vértices.



### Propiedades de las sustancias covalentes

Las sustancias formadas por enlaces moleculares no presentan una homogeneidad en sus propiedades como ocurre con las iónicas o con las metálicas. Básicamente se debe distinguir entre las sustancias que forman moléculas y las que forman redes. Entre las primeras también hay una gran variedad y tiene poco parecido el comportamiento de una molécula simple como la del amoníaco con el de una macromolécula como la de una proteína o la del ADN. En cuanto a las sustancias que forman redes covalentes también se debe distinguir entre las que son de naturaleza absolutamente covalente (como el diamante) y las que forman redes con participación de iones metálicos (como los silicatos). En un repaso general a las propiedades de todas

estas sustancias se debe recordar que las sustancias que forman moléculas tienen como ya se ha dicho,

- Puntos de fusión y de ebullición que dependen de la naturaleza de las fuerzas intermoleculares (más elevados si se presentan puentes de hidrógeno y menos si se trata de fuerzas de *Van der Waals*).
- Su solubilidad depende de la polaridad de la molécula. Si son sustancias polares (HCl) o grupos hidrófilos (como el etanol, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH), serán solubles en agua. Las de carácter apolar o poco polar lo serán en disolventes también apolares (tetracloruro de carbono, tolueno, benceno, etcétera).
- Las moléculas neutras en solución podrán orientarse en un campo eléctrico, pero no serán conductoras de la electricidad excepto si los enlaces polares se rompen y producen iones (como los ácidos y las bases).
- Las sustancias que forman redes covalentes son siempre sólidos insolubles (si no son atacados químicamente). Son duros y al mismo tiempo frágiles porque romperlos supone romper enlaces covalentes que no se rehacen si los átomos son dislocados de sus posiciones.
- Como todos los electrones de valencia están ocupados formando enlaces, no son buenos conductores ni del calor ni de la electricidad, excepto en casos como los del grafito o algunos polímeros sintéticos que presentan sistemas de enlaces pi deslocalizados.

	<b>Moléculas apolares</b>	<b>Moléculas polares</b>	<b>Moléculas con Enlace hidrógeno</b>	<b>Sólidos covalentes</b>
<b>Estado físico en condiciones estándar</b>	Gas	Gas o líquido	Gas o líquido	Sólido
<b>Solubilidad en Disolventes apolares</b>	Muy alta	Muy baja	Muy baja	Muy baja
<b>Solubilidad en Disolventes polares</b>	Muy baja	Muy alta	Muy alta	Muy baja
<b>Dureza (sólidos)</b>	Muy blandos	Muy blandos	Muy blandos	Muy duros
<b>Conductividad en Disolución</b>	No	Si	Si	No
<b>Ejemplo</b>	N <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>

## PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS

### 1. ALCANOS

Las propiedades de los alcanos, como las de cualquier otra sustancia, dependen del tipo de enlace. Todas las uniones C-C y C-H tienen lugar mediante enlaces covalentes sencillos, siendo los alcanos sustancias moleculares apolares. Por tanto, las moléculas se unirán entre sí por fuerzas de Van der Waals de dispersión, que como ya hemos estudiado, son muy débiles y aumentan con el tamaño molecular.

Según lo que acabamos de exponer, podemos justificar algunas de las propiedades más características de los alcanos. Estas son:

Al ser compuestos apolares, los alcanos y, en general todos los hidrocarburos, son insolubles en agua (o en cualquier otro disolvente polar) siendo, por el contrario, muy solubles en disolventes apolares, como, por ejemplo, el tetracloruro de carbono.

Puesto que las fuerzas intermoleculares son de Van der Waals de dispersión, los alcanos tendrán puntos de fusión y de ebullición muy bajos, incrementándose en general estos con el tamaño de la molécula

Sustancia	Fórmula	P.f. (°C)	P.e. (°C)	Estado de agregación
Metano	CH <sub>4</sub>	-183	-162	Gas
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-188	-42	Gas
n-butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-138	0	Gas
n-pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-130	36	Líquido
n-hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-95	69	Líquido
n-heptodecano	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	20-22	303	Sólido

Tabla 7. Puntos de fusión y de ebullición de algunos alcanos lineales (n).

Por último, y en cuanto a su reactividad química, hay que hacer notar que los alcanos son muy poco reactivos. Esto es debido a la gran fortaleza de los enlaces C-C y C-H (no confundir con las fuerzas intermoleculares, que son muy débiles), por lo que solo en condiciones muy enérgicas, por ejemplo, altas temperaturas, podrán romperse dichos enlaces y dar sus reacciones características como combustibles.

### 2. ALQUENOS Y ALQUINOS

Las propiedades físicas de los alquenos y alquinos son muy parecidas a las de los alcanos, ya que ambos tipos de compuestos presentan enlaces covalentes apolares y la naturaleza de las fuerzas intermoleculares es la misma: fuerzas de Van der Waals de dispersión. Según esto, serán insolubles en agua, pero solubles en disolventes apolares. Presentarán bajos puntos de fusión y de ebullición, incrementándose estos con el volumen molecular, por lo que dichas temperaturas serán muy parecidas a las del alcano de estructura similar.

Presentan, sin embargo, una diferencia muy apreciable frente a los alcanos y es su elevada reactividad. La razón hay que buscada en la presencia de un enlace de tipo "pi", en el doble enlace o, dos, en el caso del triple. El enlace de tipo "pi" es más débil (lábil) que el enlace "sigma", lo que origina que pueda ser atacado por algunas sustancias.

### 3. ALCOHOLES

Al igual que el agua, las moléculas de un alcohol están unidas entre sí por enlaces de hidrógeno, más intensas que las fuerzas de Van der Waals, lo que se traduce en un incremento de sus puntos de fusión y de ebullición.

De esta forma, ya los primeros términos de la serie son líquidos, mientras que los correspondientes alcanos son gases. Así, por ejemplo, mientras que el metano tiene un punto de ebullición de  $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$ , el del metanol es de  $64,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Alcohol	P.f. ( $^{\circ}\text{C}$ )	P.e. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Densidad (kg/L)
Metanol	-97	64,5	0,792
Etanol	-114	78,3	0,789
1-propanol	-126	97,2	0,804
2-propanol	-88	82,3	0,786
Etilenglicol	-12	198	1,12

*Tabla 8. Propiedades físicas de algunos alcoholes sencillos.*

La polaridad de la molécula origina, además, que los alcoholes de uno a tres átomos de C sean completamente miscibles con el agua, disminuyendo progresivamente esa solubilidad al aumentar el número de átomos de C. Esto es debido a que prevalece el carácter hidrófobo de la parte hidrocarbonada de la cadena, siendo prácticamente insolubles los alcoholes con diez o más átomos de carbono.

### 4. ÉTERES

Los éteres, al carecer de grupos  $-\text{OH}$ , no pueden asociarse a través de enlaces de hidrógeno, como hemos visto en los alcoholes (y fenoles), por lo que los primeros términos de la serie serán gases con puntos de fusión y de ebullición bastante bajos (comparables a los de los hidrocarburos de la misma masa molecular).

Sin embargo, sí pueden formar enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua (pueden formar puentes de hidrógeno con el agua), por lo que su solubilidad en esta sustancia es similar a la de los alcoholes de estructura semejante y peso molecular comparable. Por último, tienen un elevado poder disolvente sobre numerosas sustancias orgánicas, siendo esta una de sus principales aplicaciones.

## 5. ALDEHIDOS Y CETONAS

Las propiedades físicas y químicas de estas sustancias quedan determinadas por la presencia del grupo carbonilo en la molécula. Su estructura es análoga a la del doble enlace carbono-carbono, es decir, está formado por un enlace de tipo (sigma y otro pi). Sin embargo, ahora nos encontramos con que el doble enlace C=O está muy polarizado, debido a que el átomo de O es mucho más electronegativo que el átomo de C:

Este aspecto va a condicionar todas sus propiedades. Así, como consecuencia del elevado momento dipolar de la molécula, las fuerzas intermoleculares de aldehídos y cetonas son más intensas que en los hidrocarburos de análoga masa molecular.

Esto hace que presenten mayores puntos de fusión y de ebullición que ellos, pero, sin embargo, menores que los alcoholes, donde existen fuerzas por enlace de hidrógeno, de mayor intensidad.

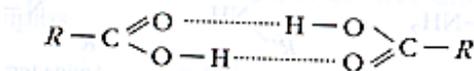
Familia	Compuesto	P.e. (°C)
Alcohol	Metanol	65
	Etanol	78
	1-propanol	97
Aldehído o cetona	Formaldehído	-19
	Acetaldehído	21
	Acetona	56
Hidrocarburo	Metano	-162
	Etano	-89
	Propano	-42

*Tabla 9. Variación de los puntos de fusión y de ebullición en función de las uniones entre moléculas. Las mayores fuerzas intermoleculares corresponden a los alcoholes, de ahí sus mayores valores en el punto de ebullición respecto a las otras dos familias consideradas.*

Esta parte polar en la molécula hace que los primeros términos de ambas series, aldehídos y cetonas, sean completamente solubles en agua. Sin embargo, esta solubilidad disminuye con rapidez al aumentar la longitud de la cadena, ya que en este caso va a prevalecer la repulsión de la parte hidrocarbonada de la cadena, que es apolar (hidrófoba), sobre el disolvente, que es muy polar. Por otro lado, la parte hidrocarbonada de la cadena hace que, tanto aldehídos como cetonas, sean muy solubles en disolventes orgánicos (apolares), como, por ejemplo, benceno, éter etílico, etc.

## 6. ÁCIDOS Y ÉSTERES

La polarización del enlace en el grupo carboxilo origina que las moléculas del ácido se unan por enlaces de hidrógeno. Este enlace llega a ser tan intenso que, para los ácidos de cadena corta, se forman estructuras dímeras:



Como consecuencia de esto, los puntos de fusión y de ebullición de los ácidos carboxílicos son más elevados que los de otros compuestos de análoga masa molecular. Así, el etanol hierve a 76 °C, mientras el ácido fórmico lo hace a 101 °C, teniendo ambos 46 u de masa molecular.

Por otro lado, la posibilidad de los ácidos carboxílicos de formar enlaces de hidrógeno causa que los ácidos de cadena corta sean solubles en agua, pero no ocurre así con los de cadena larga (muy hidrofóbica).

Nombre del ácido	Nombre tradicional	P.f. (°C)	P.e. (°C)	Solubilidad (g/100 g agua)
Metanoico	Fórmico	8,4	101	Total
Etanoico	Acético	16,6	118	Total
Pentanoico	Valeriánico	-34	187	3,7
Hexanoico	Caproico	-2	205	1,0
Octadecanoico	Estearico	70	287	Insoluble

En cuanto a los ésteres, podemos decir que son menos solubles en agua que los ácidos y tienen puntos de fusión y de ebullición más bajos. La razón hay que buscada en la ausencia de enlace de H en los ésteres y la escasa tendencia a formados con el agua.

Por último, destacar que los ésteres volátiles tienen olores característicos, siendo, junto con algunas cetonas, los responsables del aroma y la fragancia de muchos frutos, flores y perfumes artificiales.

## 7. AMINAS Y AMIDAS

Las propiedades más características de las aminas derivan de las peculiaridades del enlace N-H, donde el átomo de N tiene un par de electrones no enlazante.

Así, al igual que el amoníaco, las aminas manifiestan características básicas frente al agua ( $\text{pH} > 7$ ), ya que pueden aceptar un protón de ella mediante la formación de un enlace covalente coordinado dativo.

Por otro lado, las moléculas de las aminas primarias y secundarias pueden unirse entre sí por enlace de hidrógeno, lo que aumenta su solubilidad en agua y hace que los puntos de fusión y de ebullición sean más altos que los de las aminas terciarias de análoga masa molecular.

Sin embargo, debido a que la electronegatividad del átomo de N es menor que la del O, estos enlaces de hidrógeno son más débiles que los existentes en los alcoholes, lo que se traduce en que sus puntos de ebullición serán inferiores a los de los alcoholes correspondientes y su solubilidad en agua será también menor.

En cuanto a las amidas, es de destacar que el grupo funcional amida es bastante polar, lo que originará fuerzas intermoleculares muy intensas, y serán, por tanto, sustancias sólidas.