

PROPRIETA' FISICHE DEI COMPOSTI ORGANICI

I composti organici sono molto numerosi a causa del fatto che il legame σ tra due atomi di carbonio è particolarmente forte, a causa delle piccole dimensioni e del valore di elettronegatività di questo atomo, pari a 2,5 e quindi di media entità. Il carbonio forma composti sempre a partire dalla configurazione elettronica eccitata $[\text{He}] 2s^1 2p^3$, che consente la formazione di 4 legami.

Tabella 1. Energie di legame medie in kJ mol^{-1}

C-C	350	S-S	251
C=C	611	C-F	440
C \equiv C	837	C-Cl	330
C-H	410	F-F	155
C-O	360	Cl-Cl	243
C=O	740	N-N	163
O-H	464	O-O	197
C-N	306	Si-Si	180
C=N	615	Si-O	370

C forma legami forti anche con altri atomi dello stesso periodo e con H. Nei composti organici le molecole si possono in genere considerare costituite da una porzione formata solo da atomi di C e di H (**catena**), e quindi apolare, che può essere più o meno lunga, lineare o ramificata o anche ad anello, e da una porzione contenente altri atomi (eteroatomi), come O o N, chiamata **gruppo funzionale**. Le proprietà fisiche delle molecole organiche dipendono dall'intensità e dal tipo delle forze intermolecolari di cui la molecola è capace. La catena idrocarburica, essendo costituita solo da C e H, è poco o per nulla polare e quindi è poco reattiva (a parte la reattività radicalica non selettiva tipica degli alcani) e caratterizzata dalla presenza di forze di London, tanto maggiori quanto più lunga è la catena. Il gruppo funzionale, invece, contiene legami polari che possono impartire alla molecola una reattività caratteristica e che danno luogo a forze di Van der Waals ed eventualmente legami idrogeno. Pertanto le proprietà fisiche dipendono sia dalla catena che dal gruppo funzionale, e anche dal rapporto dimensionale fra i due. Infatti, se la catena è lunga questa prevarrà sul gruppo funzionale, più piccolo, nel determinare una preponderanza delle forze di London rispetto alle forze intermolecolari tipiche del gruppo funzionale, mentre per catene piccole il gruppo funzionale sarà di solito prevalente nel determinare le proprietà del composto. Ad esempio, un alcool piccolo come CH_3OH sarà certamente miscibile con acqua in modo completo per via del forte legame idrogeno che il suo gruppo funzionale $-\text{OH}$ può formare; al contrario, un alcool a catena lunga come l'ottanolo, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ sarà molto meno miscibile con acqua dato che la catena apolare è molto più grande del gruppo $-\text{OH}$,

capace di legame idrogeno, e proporzionalmente la molecola è più simile all'ottano che al metanolo.

Ciò detto, all'interno di una **serie omologa**, ossia di un gruppo di composti con lo stesso gruppo funzionale, al crescere delle dimensioni della catena cresce anche la temperatura di ebollizione e di fusione, perché le forze di London vanno aumentando con la lunghezza. Questo avviene per gli alcani:

Tabella 2. I primi dieci alcani lineari.

FORMULA DI STRUTTURA	FORMULA	NOME	T. eb. (°C)
CH ₄	CH ₄	metano	- 164°
CH ₃ -CH ₃	C ₂ H ₆	etano	- 89°
CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	C ₃ H ₈	propano	- 42°
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	C ₄ H ₁₀	butano	- 0,5 °
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	C ₅ H ₁₂	pentano	+ 36°
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	C ₆ H ₁₄	esano	+ 69°
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	C ₇ H ₁₆	eptano	+ 98°
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	C ₈ H ₁₈	ottano	+ 126°
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	C ₉ H ₂₀	nonano	+ 151°
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	C ₁₀ H ₂₂	decano	+ 183°

e anche per tutte le altre serie omologhe. All'interno di una serie, infatti, l'apporto del gruppo funzionale è sempre lo stesso, mentre al crescere della catena le forze di London aumentano. Quindi T_{eb} cresce in ogni caso, mentre la solubilità in acqua diminuisce al crescere delle dimensioni della catena.

Se si confrontano composti di massa molare uguale o simile, l'andamento delle temperature di fusione e di ebollizione è prevedibile in base alla polarità dei legami e all'eventuale presenza di legami idrogeno più o meno forti.

Tabella 3. Temperature di ebollizione di composti a massa molare simile.

FORMULA DI STRUTTURA	MM (g mol ⁻¹)	NOME	T. eb. (°C)
CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	44	propano	- 42°
CH ₃ -Cl	50	clorometano	- 24°
CH ₃ -O-CH ₃	46	dimetiletere	- 23°
(CH ₃) ₃ N	59	trimetilammina	2,9°
CH ₃ -NH-CH ₃	45	dimetilammina	7,4°
CH ₃ -CH ₂ -NH ₂	45	etilammina	16,6 °
CH ₃ -CHO	44	acetaldeide	20°
CH ₃ -CH ₂ -OH	46	etanolo	78,5°

Come si può notare, l'etanolo bolle a T relativamente alta per la presenza del forte legame idrogeno; il legame idrogeno nelle ammine è più debole, per la minore polarità del legame N-H rispetto a O-H, e l'ammina primaria, che ha due atomi di H capaci di legame idrogeno ha T.Eb. superiore rispetto all'ammina secondaria, che ne ha solo uno, a parità di massa molare. L'ammina terziaria, pur essendo più pesante, bolle a T inferiore perché non forma legami idrogeno. Clorometano e dimetiletere sono poco polari e presentano soprattutto forze di London; non sono miscibili con acqua. L'acetaldeide non forma legami idrogeno, perché H è legato a C, ma è comunque fortemente polare; è completamente miscibile con l'acqua.

Per avere un'idea della variazione delle proprietà fisiche all'interno di una serie omologa, sono riportate alcune tabelle:

Tabella 4. Temperature di ebollizione di alcuni composti organici delle serie degli alcoli, eteri e alogenuri alchilici.

Composto	T.eb. (°C)	Composto	T.eb. (°C)
H ₂ O	100,0	CH ₃ Cl	- 24
CH ₃ OH	65,0	C ₂ H ₅ Cl	12,5
CH ₃ CH ₂ OH	78,5	C ₄ H ₉ Cl	78,5
CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	117,3	CH ₃ Br	5
CH ₃ (CH ₂) ₄ OH	138,0	C ₂ H ₅ Br	38
CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OH	176,2	C ₄ H ₉ Br	102
dimetiletere	- 23	CH ₃ I	43
dietiletere	34,5	C ₂ H ₅ I	72
dipropiletere	91	C ₄ H ₉ I	130

Tabella 5. Proprietà fisiche di alcuni composti carbonilici

composto	solub. H ₂ O	T.eb.(°C)
HCHO	completa	- 21
CH ₃ CHO	completa	+ 20
C ₂ H ₅ CHO	16 g/100 g	+ 49
C ₃ H ₇ CHO	7 g/100 g	+ 76
PhCHO	scarsa	+ 178
acetone	completa	56
2-butanone	26 g / 100 g	80
3-pentanone	5 g / 100 g	101
3-esanone	scarsa	124
acetofenone	scarsa	218

Per quanto riguarda le temperature di ebollizione, le catene lineari, a parità di atomi di C, danno luogo a valori più alti rispetto a quelle ramificate, e a solubilità in acqua minori.