

QUIMICA ORGANICA

Quinta edición

Robert Thornton Morrison
Robert Neilson Boyd
New York University

Versión en español de
Rosa Zugazagoitia Herranz
*Universidad Autónoma Metropolitana,
Unidad Xochimilco, México*

Y

Peter Fiedler
*Universidad Técnica Federico Santa María,
Valparaíso, Chile*

Con la colaboración de
Cristina Rock
Universidad Nacional Autónoma de México

1.7 Orbitales moleculares

En las moléculas, al igual que en los átomos aislados, y de acuerdo con las mismas «reglas», los electrones ocupan orbitales. Estos *orbitales moleculares* se consideran centrados en torno a muchos núcleos, cubriendo quizá la molécula entera; la distribución de núcleos y electrones es simplemente la que da como resultado la molécula más estable.

Para facilitar las complicadísimas operaciones matemáticas, por lo general se emplean dos supuestos simplificadores: (a) que cada par de electrones está localizado esencialmente cerca de dos núcleos solamente y (b) que las formas de estos orbitales moleculares localizados, y su disposición con respecto a los demás, están relacionadas de modo sencillo con las formas y disposiciones de los orbitales atómicos de los átomos que componen la molécula.

La idea de los orbitales moleculares localizados —o lo que podríamos llamar *orbitales de enlace*— sin duda es buena, puesto que, matemáticamente, este método de aproximación es válido para la mayoría de las moléculas (pero *no para todas*). Además, esta idea se acerca bastante al concepto clásico de los químicos, según el cual un enlace es una fuerza que actúa entre dos átomos y es prácticamente independiente del resto de la molécula; no es accidental que este concepto haya funcionado bien durante cien años. Es significativo que las moléculas excepcionales, para las cuales las fórmulas clásicas no funcionan, son justamente las mismas para las que tampoco sirve el enfoque orbital molecular localizado. (Veremos que aun estos casos se pueden manejar por medio de una adaptación bastante sencilla de fórmulas clásicas, una adaptación que también se asemeja a un método de aproximación matemática.)

El segundo supuesto, el de una relación entre orbitales atómicos y moleculares, es evidente, como se apreciará en la siguiente sección. Ha demostrado ser tan útil que, en ciertos casos, se han *inventado* orbitales determinados sólo para poder mantener dicho supuesto.

1.8 El enlace covalente

Consideremos ahora la formación de una molécula. Por conveniencia, imaginaremos que esto sucede por aproximación de átomos individuales, aunque la mayoría de las moléculas no se forman así. Construimos modelos físicos de moléculas con esferas de madera o plástico que representan los diversos átomos; la ubicación de hoyos o broches nos indica cómo unirlos. Del mismo modo, haremos modelos *mentales* de moléculas con átomos imaginarios; la ubicación de los orbitales atómicos —algunos de ellos imaginarios— nos indicará cómo unir los átomos.

Para que se forme un enlace covalente, deben ubicarse dos átomos de manera tal que el orbital de uno de ellos *solape* al orbital del otro; cada orbital debe contener solamente un electrón. Cuando sucede esto, ambos orbitales atómicos se combinan para formar un solo *orbital de enlace* ocupado por ambos electrones, que deben tener espines opuestos, es decir, deben estar apareados. Cada electrón dispone del orbital de enlace entero, por

lo que puede considerarse como «pertenciente» a ambos núcleos atómicos.

Esta disposición de electrones y núcleos contiene menos energía —es decir, es más estable— que la disposición en los átomos aislados; como resultado, la formación de un enlace va acompañada de liberación de energía. La cantidad de energía (por mol) desprendida durante la formación del enlace (o la cantidad necesaria para romperlo) se denomina *energía de disociación del enlace*. Para un par dado de átomos, cuanto mayor sea el solapamiento de orbitales atómicos, más fuerte será el enlace.

¿Qué es lo que da al enlace covalente su fuerza? Es el aumento de atracción electrostática. En los átomos aislados, cada electrón es atraído por, y atrae a, un núcleo positivo; en la molécula, cada electrón es atraído por *dos* núcleos positivos.

El concepto de «solapamiento» es el que proporciona el puente mental entre orbitales atómicos y de enlace. El solapamiento de orbitales atómicos significa que el orbital de enlace ocupa gran parte de la región espacial previamente cubierta por *ambos* orbitales atómicos. En consecuencia, un electrón de un átomo puede permanecer en gran medida en su ubicación original, favorable con respecto a «su» núcleo, y ocupar, al mismo tiempo, una posición favorable similar con respecto al segundo núcleo; por supuesto, esto mismo vale para el otro electrón.

El principio de *solapamiento máximo*, formulado por primera vez por Linus Pauling en 1931 (Instituto Tecnológico de California), ha sido clasificado en importancia sólo ligeramente por debajo del principio de exclusión para la comprensión de la estructura molecular.

Como primer ejemplo, consideremos la formación de la molécula de hidrógeno, H_2 , a partir de dos átomos. Cada átomo de hidrógeno tiene un electrón, el cual ocupa el orbital 1s. Como hemos visto, éste es una esfera cuyo centro es el núcleo atómico. Para que se forme un enlace, ambos núcleos deben acercarse lo suficiente para que se produzca el solapamiento de los orbitales atómicos (Fig. 1.3). Para el hidrógeno, el sistema más estable resulta cuando la distancia entre los núcleos es de 0.74 Å, denominada **longitud de enlace**. A esta distancia, el efecto estabilizador del solapamiento es exactamente compensado por la repulsión entre núcleos de igual carga. La molécula de hidrógeno resultante contiene 104 kcal/mol menos de energía que los átomos a partir de los cuales fue construida. Se dice que el enlace hidrógeno-hidrógeno tiene una longitud de 0.74 Å y una fuerza de 104 kcal.

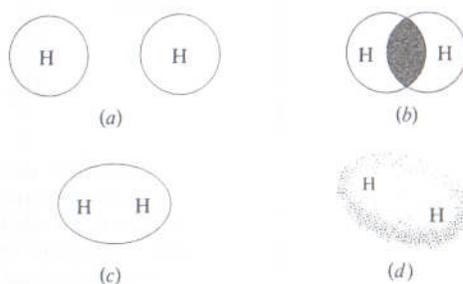


Fig. 1.3 Formación de enlace: molécula de H_2 . (a) Orbitales s separados. (b) Solapamiento de orbitales s. (c) y (d) El orbital de enlace σ .

1.9 Orbitales híbridos: sp

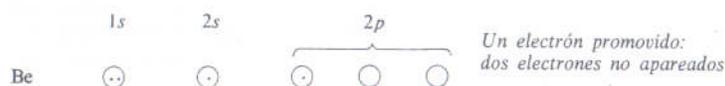
A continuación, consideremos el cloruro de berilio, BeCl_2 .

El berilio (Tabla 1.1) carece de electrones no apareados. ¿Cómo podemos explicar su combinación con dos átomos de cloro? La formación de enlaces es un proceso que libera energía (estabilizante) y tiende a formar enlaces —el máximo posible— aunque esto conduzca a orbitales que tengan poca relación con los orbitales atómicos considerados hasta ahora. Si queremos aplicar aquí nuestro método mental de construcción de moléculas, habrá que modificarlo.

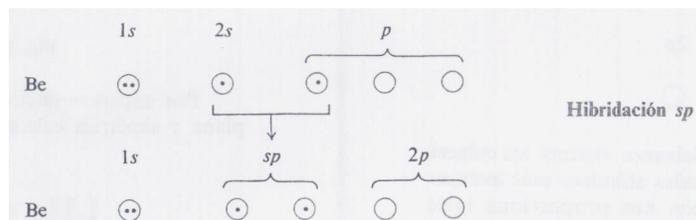
Debemos inventar un tipo imaginario de átomo de berilio, uno que es té a punto de enlazarse con dos átomos de cloro.



Para llegar a este átomo divalente de berilio, efectuemos un pequeño cálculo electrónico. En primer lugar, «promovemos» uno de los electrones $2s$ a un orbital p vacío.



Esto proporciona dos electrones no apareados, necesarios para enlazar con dos átomos de cloro. Sería de esperar ahora que el berilio formase un enlace de un tipo empleando el orbital p y uno de otro tipo con el orbital s . Nuevamente, esto no corresponde a los hechos: se sabe que los dos enlaces del cloruro de berilio son equivalentes.



Entonces *hibridamos* los orbitales. Tomamos matemáticamente varias posibles combinaciones de un orbital s y otro p , y se hallan los orbitales mixtos (*híbridos*) con el grado máximo de *carácter direccional* (Fig. 1.5). Cuanto más se concentra un orbital atómico en la dirección del enlace, mayor será el solapamiento y más fuerte el enlace que puede formar. De estos cálculos se obtienen tres resultados muy significativos: (a) el «mejor» orbital híbrido resulta mucho más direccional que el orbital s o el p ; (b) los dos orbitales mejores son exactamente equivalentes, y (c) estos orbitales apuntan en direcciones opuestas, la *disposición que les permite*

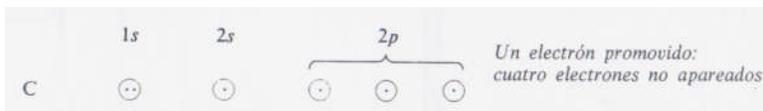
1.11 Orbitales híbridos: sp^3

Consideremos ahora una de las moléculas orgánicas más simples, el *metano*, CH_4 .

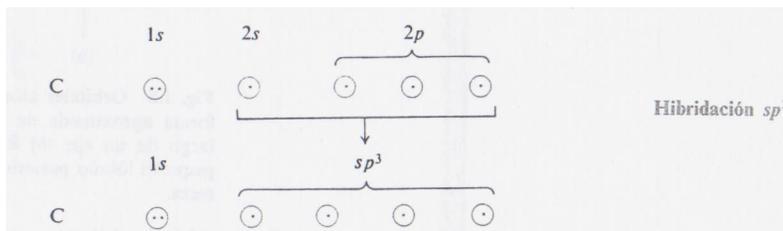
El carbono (Tabla 1.1) tiene un electrón no apareado en cada uno de los dos orbitales p , por lo que sería de esperar que formara el compuesto CH_2 . (Lo *forma*, pero el CH_2 es una molécula altamente reactiva cuyas propiedades se centran en torno a la necesidad de procurarle al carbono dos enlaces adicionales.) Observamos nuevamente la tendencia a formar el máximo posible de enlaces; en este caso, la combinación con *cuatro* átomos de hidrógeno.



Para disponer de cuatro electrones no apareados, promovemos uno de los electrones $2s$ a un orbital p vacío:



Una vez más, los orbitales más intensamente direccionales son híbridos: esta vez son orbitales sp^3 , que resultan de la mezcla de *un* orbital s y *tres* p . Cada uno tiene la forma ilustrada en la figura 1.9; tal como hemos hecho con los orbitales sp y sp^2 , despreciaremos al pequeño lóbulo posterior y representaremos el delantero por medio de una esfera.



¿Qué disposición espacial tienen los orbitales sp^3 ? Para nosotros, la respuesta no es una sorpresa: aquella que les permite separarse al máximo. Se dirigen hacia los vértices de un tetraedro regular. El ángulo entre dos orbitales cualesquiera es el tetraédrico de 109.5°

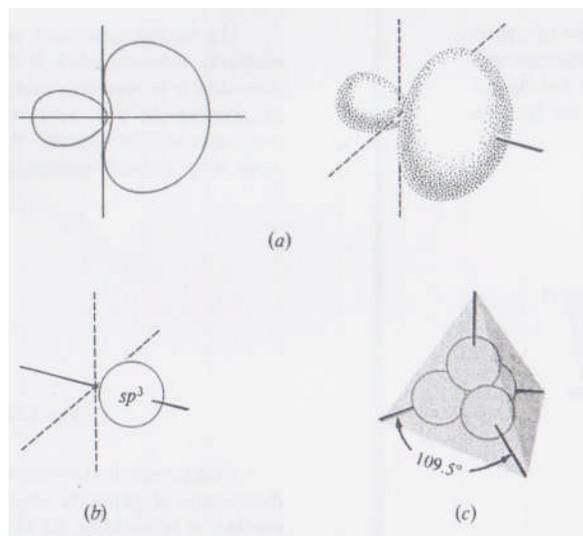


Fig. 1.9 Orbitales atómicos: orbitales híbridos sp^3 . (a) Corte transversal y forma aproximada de un orbital aislado, definidamente dirigido a lo largo de un eje. (b) Representación como una esfera, con omisión del pequeño lóbulo posterior. (c) Cuatro orbitales, con ejes dirigidos hacia los vértices de un tetraedro.

(Fig. 1.9). Al igual que genera dos enlaces lineales o tres trigonales, la repulsión mutua entre orbitales también genera cuatro enlaces tetraédricos.

El solapamiento de cada uno de los orbitales sp^3 del carbono con un orbital s del hidrógeno genera metano, con el carbono en el centro de un tetraedro regular y los cuatro hidrógenos en los vértices (Fig. 1.10).

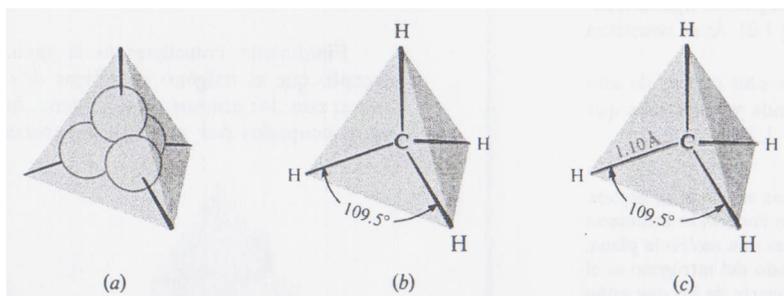


Fig. 1.10 Formación de enlaces: molécula de CH_4 . (a) Orbitales sp^3 tetraédricos. (b) Forma predicha: núcleos de H ubicados para solapamiento máximo. (c) Forma y tamaño.

Se ha encontrado experimentalmente que el etano tiene la estructura altamente simétrica que hemos armado. Cada enlace carbono-hidrógeno tiene exactamente la misma longitud, 1.10 Å; el ángulo entre cualquier par de enlaces es el tetraédrico de 109.5°. Se necesitan 104 kcal/mol para romper uno de los enlaces del metano.

Así pues, en estas tres últimas secciones hemos visto que con los enlaces

covalentes no sólo están asociadas longitudes y energías de disociación de enlaces características, sino también *ángulos* de enlace característicos; estos enlaces pueden relacionarse sin dificultad con la disposición de los orbitales atómicos —incluyendo los híbridos— que intervienen en la formación de los enlaces y se derivan por último del principio de exclusión de Pauli y de la tendencia de los electrones no apareados a separarse al máximo.

A diferencia del enlace iónico, igualmente fuerte en todas las direcciones, *el enlace covalente* es dirigido. Podemos comenzar a ver por qué la química del enlace covalente se ocupa tanto de la forma y el tamaño moleculares.

Dado que los compuestos del carbono están unidos principalmente por enlaces covalentes, la química orgánica también está muy interesada en la forma y el tamaño moleculares; para ayudarnos en su estudio, utilizaremos con frecuencia modelos moleculares. En la figura 1.11 se observa el metano representado por tres tipos diferentes de modelos: esferas y palillos, armazón y semiesferas. Estas últimas están hechas a escala y reflejan con exactitud no solamente los ángulos de enlace, sino también sus longitudes relativas y tamaño de los átomos.

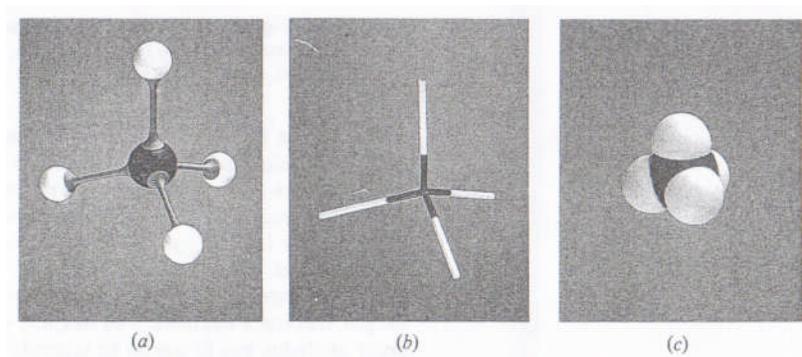
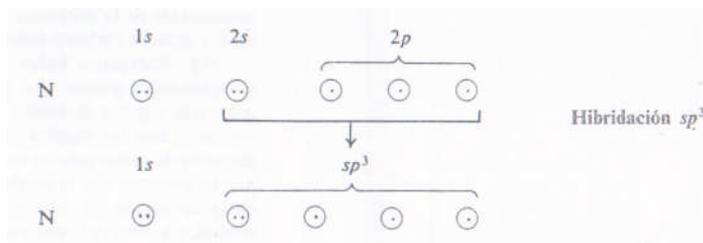


Fig. 1.11 Modelos para la molécula de metano. (a) Esferas y palillos (Allyn & Bacon). (b) Armazón (Prentice-Hall). (c) Semiesferas (Corey-PaulingKoltun, CPK); 1.25 cm equivale a 1.00 Å.

1.12 Pares de electrones no compartidos

Dos compuestos conocidos, el amoníaco (NH_3) y el agua (H_2O), ilustran cómo *pares de electrones no compartidos* pueden afectar a la estructura molecular.



El nitrógeno del amoníaco se asemeja al carbono del metano: tiene hibridación sp^3 , pero tiene solamente tres electrones no apareados (Tabla 1.1), que ocupan tres de los orbitales sp^3 . El solapamiento de cada uno de esos orbitales con el orbital s de un átomo de hidrógeno genera amoníaco (Fig. 1.12). El cuarto orbital sp^3 del nitrógeno contiene un par de electrones.

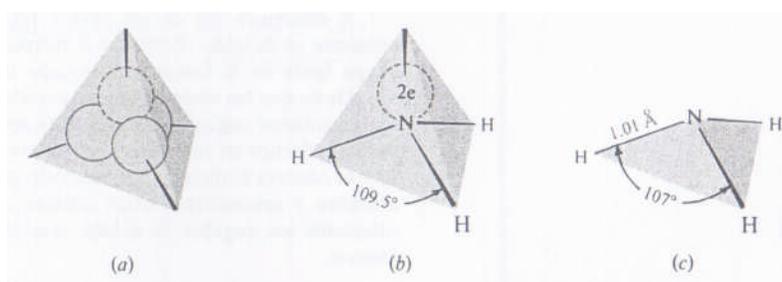


Fig. 1.12 Formación de enlaces: molécula de NH_3 . (a) Orbitales sp^3 tetraédricos. (b) Forma predicha, indicando el par no compartido: núcleos de H ubicados para solapamiento máximo. (c) Forma y tamaño.

Si ha de haber solapamiento máximo, y por tanto fuerza máxima de enlace, los tres núcleos de hidrógeno deben localizarse en tres vértices de un tetraedro, mientras que el cuarto deberá ser ocupado por un par de electrones no compartido. Si se consideran sólo núcleos atómicos, la molécula de amoníaco debería tener forma piramidal, con el nitrógeno en el ápice y los hidrógenos en los vértices de una base triangular. Cada ángulo de enlace debería ser el tetraédrico de 109.5° .

Se ha encontrado experimentalmente que el amoníaco tiene la forma piramidal calculada por mecánica cuántica. Los ángulos de enlace son de 107° , ligeramente menores que el valor predicho, por lo que se ha sugerido que el par de electrones no compartido ocupa más espacio que cualquiera de los átomos de hidrógeno, tendiendo así a comprimir ligeramente los ángulos de enlace. La longitud del enlace nitrógeno-hidrógeno es de 1.01 \AA ; se necesitan 103 kcal/mol para romper uno de los enlaces del amoníaco.

El orbital sp^3 ocupado por el par de electrones no compartido es una región de alta densidad electrónica. Esta región es una fuente de electrones para

átomos y moléculas que los buscan, lo que confiere al amoniaco sus propiedades básicas (Sec. 1.22).

Pueden concebirse dos configuraciones adicionales para el amoniaco pero ninguna satisface los hechos.

- (a) Como el nitrógeno está unido a otros tres átomos, podríamos haberlo concebido utilizando orbitales sp^2 , como hace el boro en el trifluoruro de boro. Pero el amoniaco no es una molécula plana, por lo que debemos rechazar esta posibilidad. El par de electrones no compartido del nitrógeno es el responsable de la diferencia entre el NH_3 y el BF_3 ; estos electrones necesitan alejarse de los que están en los enlaces carbono-hidrógeno, y la forma tetraédrica lo hace posible.
- (b) Podríamos haber imaginado al nitrógeno empleando simplemente los orbitales p para el solapamiento, puesto que proporcionarían los tres electrones no apareados necesarios; pero esto generaría ángulos de enlace de 90° —recuérdese que los orbitales p son perpendiculares entre sí—, en contraste con los ángulos observados de 107° . Más importante aún es que el par no compartido se encontraría sumergido en un orbital s , y por los momentos dipolares (Sec. 1.16) se evidencia que no es así. Es evidente que la estabilidad ganada por el empleo de los orbitales sp^3 fuertemente direccionales en la formación de enlaces compensa sobradamente la promoción de un par no compartido de un orbital s a otro sp^3 más energético.

Un hecho adicional acerca del amoniaco, es que la espectroscopia revela que la molécula sufre *inversión*, es decir, se vuelve de dentro afuera (Fig. 1.13). Entre una disposición piramidal y la otra equivalente hay una barrera energética de sólo 6 kcal/mol, energía que es proporcionada por colisiones moleculares; aun a temperatura ambiente, la fracción de colisiones suficientemente violentas para realizar la tarea es tan grande que la conversión entre disposiciones piramidales sucede con gran velocidad.



Compárese el amoniaco con el metano, el cual no sufre inversión. El par no compartido desempeña el papel de un enlace carbono-hidrógeno en la determinación de la forma más estable, la tetraédrica, de la molécula. Pero, a diferencia de un enlace carbono-hidrógeno, el par no compartido no puede mantener una disposición tetraédrica *particular*: una vez apunta en una dirección, y al instante siguiente, en la opuesta.

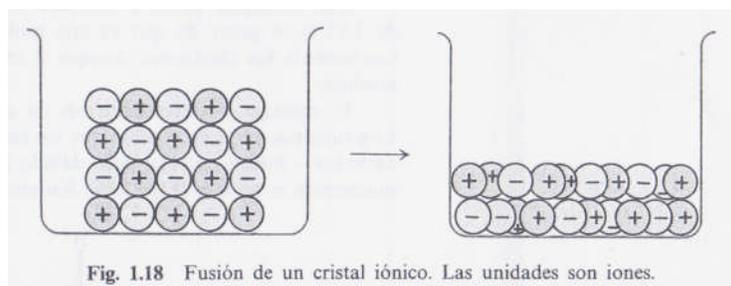
Hemos visto que hay dos tipos extremos de enlaces químicos: iónico, generado por transferencia de electrones, y covalente, formado por electrones compartidos. Las propiedades físicas de un compuesto dependen en gran medida del tipo de enlaces que mantienen unidos los átomos de una molécula.

1.18 Punto de fusión

En un sólido cristalino las partículas que actúan como unidades estructurales — iones o moléculas— se hallan ordenadas de una forma muy regular y simétrica; hay un modelo geométrico que se repite en el cristal.

Fusión es el cambio desde una disposición muy ordenada de partículas en el retículo cristalino al más desordenado que caracteriza a los líquidos (véanse Figs. 1.18 y 1.19). La fusión se produce cuando se alcanza una temperatura a la cual la energía térmica de las partículas es suficientemente grande como para vencer las fuerzas intracristalinas que las mantienen en posición.

Un compuesto jónico forma cristales en los que las unidades estructurales son *iones*. El cloruro de sodio sólido, por ejemplo, está constituido por iones sodio positivos y iones cloruro negativos que se alternan de un modo muy regular. Cada ion positivo está rodeado equidistantemente por seis iones negativos: uno a cada lado, uno arriba y otro abajo, uno al frente y otro detrás. A su vez, cada ion negativo está rodeado de forma análoga por seis positivos. No hay nada que podamos llamar *molécula* de cloruro de sodio; un ion sodio determinado no «pertenece» a ningún ion cloruro en particular; seis cloruros lo atraen por igual. El cristal es una estructura muy fuerte y rígida, pues las fuerzas electrostáticas que mantienen a cada ion en posición son poderosas. Estas poderosas fuerzas *interiónicas* sólo se superan a una temperatura muy elevada: el cloruro de sodio tiene un punto de fusión de 801 °C.



Los cristales de otros compuestos jónicos son semejantes a los del cloruro de sodio, en el sentido de que tienen un retículo iónico, aunque la disposición geométrica exacta puede ser diferente. En consecuencia, éstos también tienen puntos de fusión elevados. Muchas moléculas contienen tanto enlaces iónicos como covalentes: el nitrato de potasio, KNO_3 , por ejemplo, está formado por iones K^+ y NO_3^- ; los átomos de oxígeno y nitrógeno del ion NO_3^- se mantienen

superficies. Veremos que la relación entre la magnitud de las fuerzas de Van der Waals y el área de las superficies moleculares (Sec. 3.12) nos ayudará a comprender el efecto del tamaño y las formas moleculares sobre las propiedades físicas.

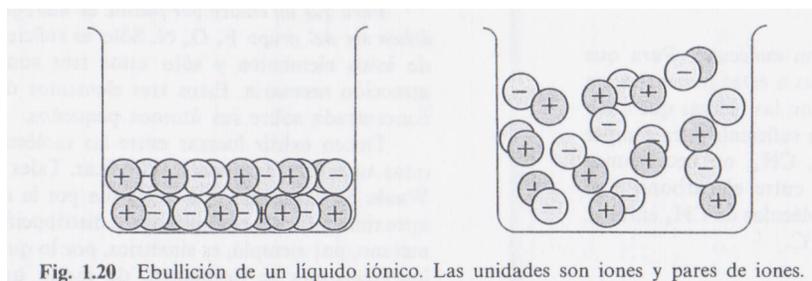
Cada átomo tiene con respecto a otros con los que no esté unido —ya sea en otra molécula o en otra parte de la misma— un «tamaño» efectivo, conocido como su *radio de Van der Waals*. A medida que se acercan dos átomos no enlazados, aumenta la atracción entre ellos, que llega al máximo justamente cuando se «tocan», es decir, cuando la distancia entre los núcleos es igual a la suma de los radios de Van der Waals. Si son forzados a juntarse aún más, la atracción es rápidamente reemplazada por *repulsión* de Van der Waals, de modo que los átomos no enlazados aceptan juntarse, pero resisten vigorosamente la sobrecarga.

Veremos que las fuerzas de Van der Waals, tanto atractivas como repulsivas, son importantes para comprender la estructura molecular.

En el capítulo 6 analizaremos con detalle todas estas fuerzas intermoleculares, este tipo de *enlaces secundarios*.

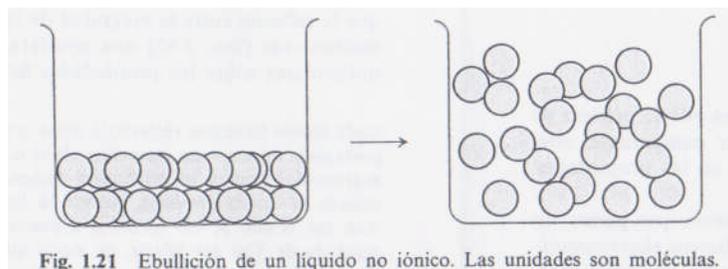
1.20 Punto de ebullición

Aunque en un líquido las partículas tienen un arreglo menos regular y gozan de mayor libertad de movimiento que en un cristal, cada una de ellas es atraída por muchas otras. La ebullición implica la separación de moléculas individuales, o pares de iones con carga opuesta, del seno del líquido (véanse Figs. 1.20 y 1.21). Esto sucede cuando se alcanza una temperatura suficiente para que la energía térmica de las partículas supere las fuerzas de cohesión que las mantienen en el líquido.



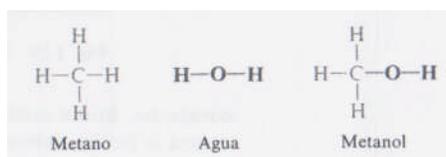
En el estado líquido, la unidad de un compuesto iónico es de nuevo el ion. Cada ion es retenido firmemente por varios otros de carga opuesta. Una vez más, no hay nada que podamos denominar realmente molécula. Se necesita mucha energía para que un par de iones de carga opuesta pueda abandonar el líquido; la ebullición sólo se produce a temperatura muy alta. El punto de ebullición del cloruro de sodio, por ejemplo, es de 1413 °C. En el estado gaseoso tenemos un *par iónico*, que puede considerarse como una molécula de cloruro de sodio.

En el estado líquido, la unidad de un compuesto no iónico es de nuevo la molécula. Aquí, las débiles fuerzas intermoleculares —interacciones dipolo-dipolo y fuerzas de Van der Waals— son más fáciles de vencer que las considerables fuerzas interiónicas de los compuestos iónicos, por lo que la ebullición se produce a temperaturas mucho más bajas. El metano no polar hierve a -161.5°C , y el cloruro de hidrógeno polar a sólo -85°C .

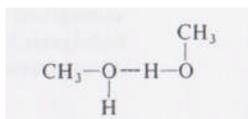


Los líquidos cuyas moléculas se mantienen unidas por puentes de hidrógeno se denominan *líquidos asociados*. La ruptura de estos puentes requiere una energía considerable, por lo que un líquido asociado tiene un punto de ebullición anormalmente elevado para un compuesto de su peso molecular y momento dipolar. El fluoruro de hidrógeno, por ejemplo, hierve a una temperatura 100 grados más alta que el cloruro de hidrógeno, más pesado, pero no asociado; el agua hierve a una temperatura 160 grados más alta que el sulfuro de hidrógeno.

También hay compuestos orgánicos que contienen oxígeno o nitrógeno con puentes de hidrógeno. Consideremos el metano, por ejemplo, y reemplacemos uno de sus hidrógenos por un grupo hidroxilo, $-\text{OH}$. El compuesto resultante, CH_3OH , es *metanol*, el miembro más pequeño de la familia de los *alcoholes*. Estructuralmente, no sólo se parece al metano, sino también al agua:



Al igual que el agua, se trata de un líquido asociado, cuyo punto de ebullición es «anormalmente» elevado para un compuesto de su tamaño y polaridad.



Cuanto más grandes son las moléculas, más fuertes son las fuerzas de Van der Waals. Se conservan otras propiedades —polaridad, puentes de hidrógeno—, pero el punto de ebullición aumenta con el tamaño molecular. Los puntos de ebullición de sustancias orgánicas son bastante más elevados que el de la pequeña molécula no polar del metano, pero rara vez encontramos puntos de ebullición por encima de 350°C ; a temperaturas más elevadas, comienzan a romperse los enlaces covalentes *dentro* de las moléculas, con lo que compiten la descomposición y la ebullición. Para bajar el punto de ebullición y así

minimizar la descomposición, a menudo se realiza la destilación de compuestos orgánicos a presión reducida.

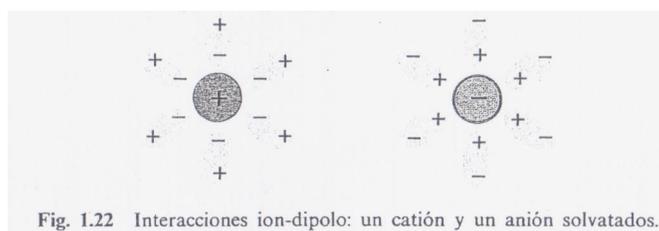
Problema 1.8: Pronostique cuáles de los compuestos orgánicos siguientes son líquidos asociados (a) CH_3OCH_3 ; (b) CH_3F ; (c) CH_3Cl ; (d) CH_3NH_2 ; (e) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$; (f) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$. Dibuje estructuras para indicar los puentes de hidrógeno esperados.

1.21 Solubilidad

Cuando se disuelve un sólido o un líquido, las unidades estructurales —iones o moléculas—se separan unas de otras y el espacio entre ellas pasa a ser ocupado por moléculas de disolvente. Durante la disolución, igual que en la fusión y la ebullición, debe suministrarse energía para vencer las fuerzas interiónicas o intermoleculares. ¿De dónde proviene esta energía? La que se requiere para romper los enlaces entre las partículas del soluto es aportada por la formación de enlaces entre partículas de soluto y moléculas de disolvente: las fuerzas atractivas anteriores son reemplazadas por otras nuevas.

Ahora bien, ¿cómo son estos enlaces que se establecen entre el soluto y el disolvente? Consideremos primero el caso de los solutos iónicos.

Se necesita una cantidad considerable de energía para vencer las poderosas fuerzas electrostáticas que sostienen un retículo iónico. Sólo el agua y otros disolventes muy polares pueden disolver apreciablemente compuestos iónicos. ¿Qué tipo de enlaces se forman entre iones y un disolvente polar? Por definición, una molécula polar tiene un extremo positivo y otro negativo; por tanto, hay atracción electrostática entre un ion positivo y el extremo negativo de una molécula de disolvente, y entre un ion negativo y la parte positiva de la molécula de disolvente. Estas atracciones se llaman enlaces ion-dipolo. Cada uno de estos enlaces **ion-dipolo** es relativamente débil, pero en conjunto aportan suficiente energía para vencer las fuerzas interiónicas del cristal. En la solución, cada ion está rodeado por muchas moléculas de disolvente, por lo que se dice que está *solvatado*; si el disolvente es agua, se dice que el ion está *hidratado*. En solución, tanto en estado sólido como líquido, la unidad de una sustancia como el cloruro de sodio es el ion, aunque en este caso es un ion solvatado (véase Figura 1.22).



Para que un disolvente pueda disolver compuestos iónicos, debe tener también una *constante dieléctrica* elevada, o sea, debe poseer propiedades altamente aislantes para disminuir la atracción entre iones de carga opuesta cuando están solvatados.

El agua debe sus relevantes propiedades como disolvente de sustancias iónicas, no solamente a su polaridad y a su elevada constante dieléctrica, sino también a otro factor: contiene el grupo —OH, por lo que puede formar puentes de hidrógeno. El agua solvata tanto cationes como aniones; los cationes en su polo negativo (básicamente, sus electrones no compartidos), y los aniones, por medio de puentes de hidrógeno.

Pasemos ahora a la disolución de **solutos no iónicos**.

Las características de la solubilidad de compuestos no iónicos están determinadas principalmente por su polaridad. Las sustancias no polares o débilmente polares se disuelven en disolventes no polares o ligeramente polares; los compuestos muy polares lo hacen en disolventes de alta polaridad. «Una sustancia disuelve a otra similar», es una regla empírica muy útil. El metano es soluble en tetracloruro de carbono, porque las fuerzas que mantienen unidas las moléculas de metano y las de tetracloruro de carbono —las interacciones de Van der Waals— son reemplazadas por otras muy similares, las que unen moléculas de tetracloruro de carbono a moléculas de metano.

Ni el metano ni el tetracloruro de carbono son apreciablemente solubles en agua, cuyas moléculas, muy polares, se atraen mutuamente por interacciones dipolo-dipolo muy intensas: los puentes de hidrógeno; por otra parte, sólo podría haber fuerzas atractivas muy débiles entre las moléculas de agua y las no polares de metano o de tetracloruro de carbono.

Por el contrario, el metanol, CH_3OH , compuesto orgánico muy polar, es totalmente soluble en agua. Los puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua y las de metanol pueden reemplazar fácilmente a los puentes de hidrógeno similares formados entre diferentes moléculas de metanol y diferentes moléculas de agua.

La comprensión de la naturaleza de las soluciones es fundamental para entender la química orgánica. La mayoría de las reacciones orgánicas se efectúan en solución, y es cada vez más evidente que el disolvente hace mucho más que simplemente unir moléculas diferentes para que puedan reaccionar entre sí. El disolvente está implicado en las reacciones que tienen lugar en él; cuánto y en qué forma está implicado es algo que empieza a saberse ahora. En el capítulo 6, cuando estudiemos un poco más las reacciones orgánicas y cómo se realizan, volveremos sobre este tema —que apenas tocamos aquí— y examinaremos en detalle la función del disolvente.

1.22 Ácidos y bases

Al pasar ahora de las propiedades físicas a las químicas, revisemos brevemente un tema conocido que es fundamental para la comprensión de la química orgánica: acidez y basicidad.

Los términos *ácido* y *base* se han definido de varias formas, correspondiendo

