

Algunas anomalías del agua pueden explicarse mejor recurriendo a su estructura molecular

La estructura del agua

MARCIAL BONILLA*

El agua es sin duda el líquido más común sobre la superficie de la tierra; sin embargo no es el más simple de estudiar. En efecto, esta sustancia ha motivado la publicación de un número mayor de artículos y análisis teóricos que cualquier otra. Es por esto que cuando se presenta un artículo más acerca de un tema que tiene alrededor de 200 años de ser estudiado, surge la pregunta ¿qué novedad puede decirse acerca de un tema tan viejo?

En principio podría esperarse que un líquido de composición química tan simple (H_2O) y de tal importancia biológica e industrial debería estar completamente caracterizado, por lo menos desde el punto de vista físico-químico. Tal simplicidad del agua, como veremos más adelante, es sólo aparente.

PROPIEDADES ANOMALAS DEL AGUA

El agua es una sustancia que presenta una serie de anomalías únicas que la hacen un compuesto muy especial. [C. Austen Angell (1982)]. En el aspecto químico se puede comportar como un ácido fuerte que es capaz de disolver el oro y el platino. En el aspecto físico ciertas propiedades del agua han llamado la atención de los científicos y constituyen campos reconocidos de investigación contemporánea. Tal es el caso del agua "vitrosa" que se obtiene por depósito de moléculas de agua en fase de vapor sobre un metal frío y que constituye un tema que ocupa a un gran número de científicos actualmente.

Algunas anomalías del agua a temperaturas entre 0 y 100°C pueden explicarse mejor recurriendo a su estructura molecular. Como es el caso de la anomalía de la densidad: el agua presenta una densidad menor en el estado cristalino que en el estado líquido. Efectivamente, si se compara el agua con otros dos líquidos "vecinos", el H_2O_2 y el H_4N_2 , que tienen entre ellos temperaturas de ebullición y de cristalización semejantes, son hidruros de oxígeno en un caso y en otro, de su vecino más



* Profesor del Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM.

cercano, el nitrógeno, se encuentra que el cristal del agua, el hielo, es el único que flota en el líquido, es decir, el único que presenta una densidad menor en estado sólido. Esto no se puede explicar fácilmente, ya que teniendo los 3 compuestos enlaces de hidrógeno, es únicamente el agua la que aumenta su volumen en el estado sólido.

Otra anomalía del agua es debida a la variación de la densidad con la temperatura. En un líquido normal sucede que la densidad disminuye con la temperatura; sin embargo en el agua la densidad es máxima a los 4°C. De todos los líquidos conocidos sólo el InSb y otros dos más raros presentan esta anomalía. La explicación reside en la estructura molecular del agua y en un fenómeno llamado contracción vibracional.

En la mayor parte de los líquidos, la viscosidad aumenta con la presión. El agua, sin embargo, es una excepción pues su viscosidad disminuye mientras la temperatura y la presión sean menores que 50°C y 1000 atmósferas, respectivamente.

Existen algunas propiedades del agua que por ser muy comunes a veces se olvidan pero que producen efectos importantes en los fenómenos naturales. Este es el caso de la propiedad del agua para absorber calor sin cambiar mucho su temperatura. El

agua tiene una capacidad calorífica muy grande comparada con otros líquidos; por ejemplo, la capacidad calorífica del agua es 3 veces mayor que la de la gasolina y más de 2 veces mayor que la del alcohol etílico.

El gran poder solvente del agua para sales ionizadas es otra de estas propiedades. Esto se debe a la constante dieléctrica del agua. A temperatura ambiente esta constante vale 80 para el agua y 5 para la gasolina, que no puede disolver ninguna sal.

Eléctricamente el agua es un buen aislante en estado puro, pero cuando contiene sales en solución se convierte en un conductor eléctrico excelente. Sin embargo el agua pura, bajo ciertas condiciones, puede convertirse en mejor conductor que cualquier solución salina.

ESTADOS METAESTABLES DEL AGUA

Los conocimientos en este campo son muy recientes, debido a que se requieren técnicas muy sofisticadas para estudiar muestras muy pequeñas o muy puras. La discusión científica se remonta, sin embargo, varios siglos atrás. En efecto, desde el siglo XVIII se tiene información de dos estados metaestables del agua: el agua "supercaliente" y el agua "superfría".²

Agua supercaliente. Ciertos experimentos recientes [R. E. Apfel (1972)] han conseguido estudiar la evolución de una pequeña gota de agua en una columna de aceite de silicón sujeta a un gradiente de temperatura y a una presión constante de una atmósfera. La gota permanece líquida hasta una temperatura de 280°C cuando desaparece tras una breve explosión. (Cuando un líquido se sobrecalienta (supercalienta), es decir, permanece líquido más allá de su temperatura normal de ebullición, ocurre que libera la energía acumulada por medio de una explosión al convertirse en vapor) Esto representa un problema serio para los ingenieros, especialmente los ingenieros nucleares.

Agua superfría. Aunque los experimentos iniciales se limitaban a una mera descripción de fenómenos y no eran reproducibles, actualmente, sin embargo, el estudio del agua superfría y el estado vítreo constituye un nuevo campo de investigación reconocido. Cuando ciertas soluciones salinas son sometidas a muy bajas temperaturas permanecen líquidas hasta una temperatura en la que ocurre la transición vítreo. Las temperaturas de esta transición dependen de la concentración de sales en la solución.

Uno de los aspectos más estudiados del agua es su estructura. Ello se debe, entre otros aspectos, a su importancia en los procesos biológicos. El agua se encuentra abundantemente en los organismos vivos y desempeña un papel importante en los procesos biológicos tales como el paso de ciertos compuestos a través de membranas. Saber cómo se estructura el agua en torno a ciertas moléculas nos proporciona una información básica para el estudio de los mecanismos biológicos.

ESTRUCTURA DEL AGUA

La estructura del agua ha sido objeto de profundo interés desde hace mucho tiempo. Sin embargo no fue sino hasta finales del siglo XIX que se tuvo la primera referencia en la literatura científica. Fue Roentgen (1892) quien primero visualizó la estructura del agua como una extensión de la estructura cristalina del hielo. En efecto él supuso que al derretirse el hielo, una



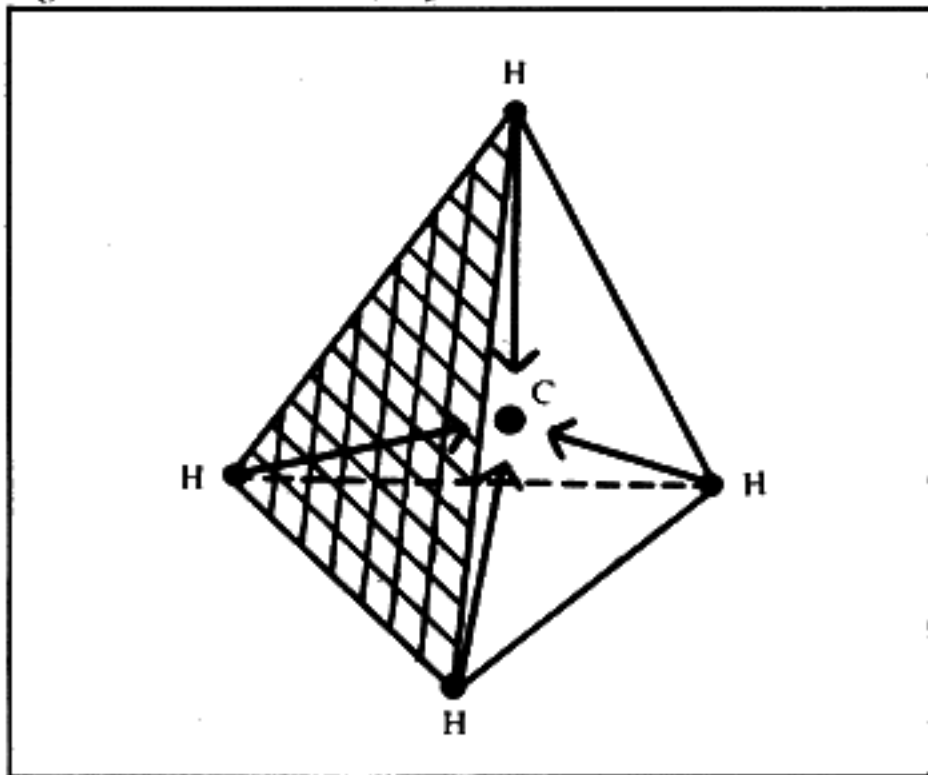
parte forma un fluido en el cual el restante flota. La fracción de "hielo" del agua depende de los cambios de presión y temperatura. (Esta representación es un prototipo de los llamados "modelos de mezcla" del agua, que suponen la coexistencia de más de una especie de moléculas de agua).

CONFIGURACION MOLECULAR

Es necesario tener en cuenta la distribución de cargas en la molécula de agua para entender las anomalías de este líquido. Una molécula de agua está formada por un átomo de oxígeno al que se unen dos átomos de hidrógeno por medio de enlaces covalentes simples.

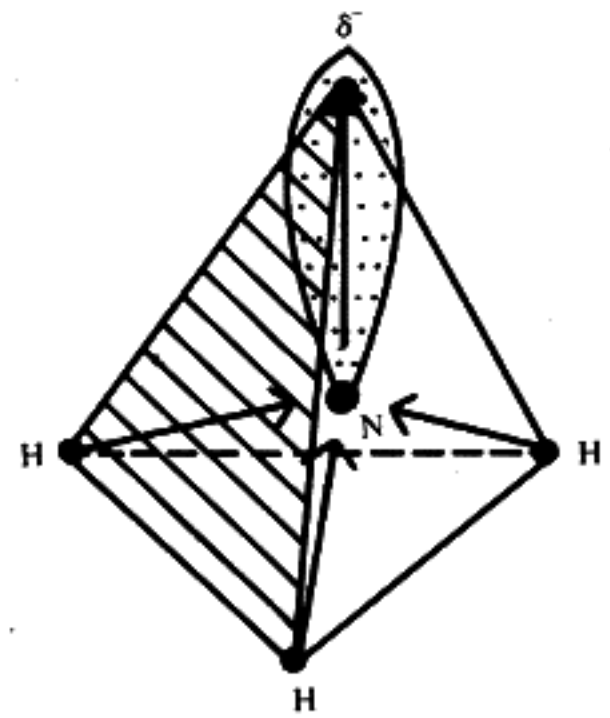
Para visualizar mejor la estructura del agua a nivel molecular veamos dos moléculas que son muy semejantes a ella: el metano (CH_4) y el amoníaco (NH_3). Los átomos de C, N y O pertenecen a un mismo renglón de la tabla periódica y requieren de 4, 3 y 2 electrones, respectivamente, para cerrar su capa externa (es decir, tratan de conseguir 4, 3 y 2 electrones, respectivamente, para cerrar la capa externa con 8 electrones y de esta manera poder ser estables, como los gases raros). En el metano los cuatro pares libres del carbono están apareados con hidrógenos. La geometría de esta molécula tiene la forma de un tetraedro centrado en el carbono.

Fig. 1 Molécula de Metano (CH_4)



Es diferente el caso del amoníaco y del agua. Para estas moléculas el equilibrio químico se obtiene mediante tres y dos átomos de hidrógeno, respectivamente, unidos al átomo central por medio del mismo número de pares de electrones compartidos. La estructura tetraédrica está parcialmente presente en estas moléculas, con la particularidad de que los pares de electrones no unidos por enlaces covalentes forman dobletes libres. La distribución de cargas en las moléculas de agua debe tenerse en cuenta, pues su comportamiento anómalo sólo puede ser explicado mediante esta distribución.

Se puede considerar que una molécula de agua tiene dos cargas positivas y dos cargas negativas repartidas en los vértices de un tetraedro centrado en el oxígeno. Las cargas positivas provienen de los dos átomos de hidrógeno que "donaron" su electrón al oxígeno y compensan esta pérdida por un carácter positivo. Las cargas negativas provienen de dos pares de electrones libres.



La asociación de moléculas de agua entre ellas mismas es consecuencia de esta distribución de carga. En efecto, la energía electrostática se minimiza de esta manera y consecuentemente la agrupación es favorecida mediante la asociación de un centro de carga positivo de una molécula con otro negativo, perteneciente a otra molécula y viceversa. Esta asociación se llama enlace de hidrógeno o puente de hidrógeno $\text{O}\cdots\text{H}$. De esta forma cada molécula de agua se encuentra ligada a otras cuatro moléculas por medio de sus centros de carga. Esto tiene como consecuencia una geometría muy abierta que es la responsable de que el hielo flote en agua. En otras palabras, el hielo presenta una estructura más abierta que el agua y es la causante de la disminución de la densidad. El agua presenta una estructura más irregular y hace que las distancias de los primeros y segundos vecinos se acorten, provocando un aumento de la densidad.

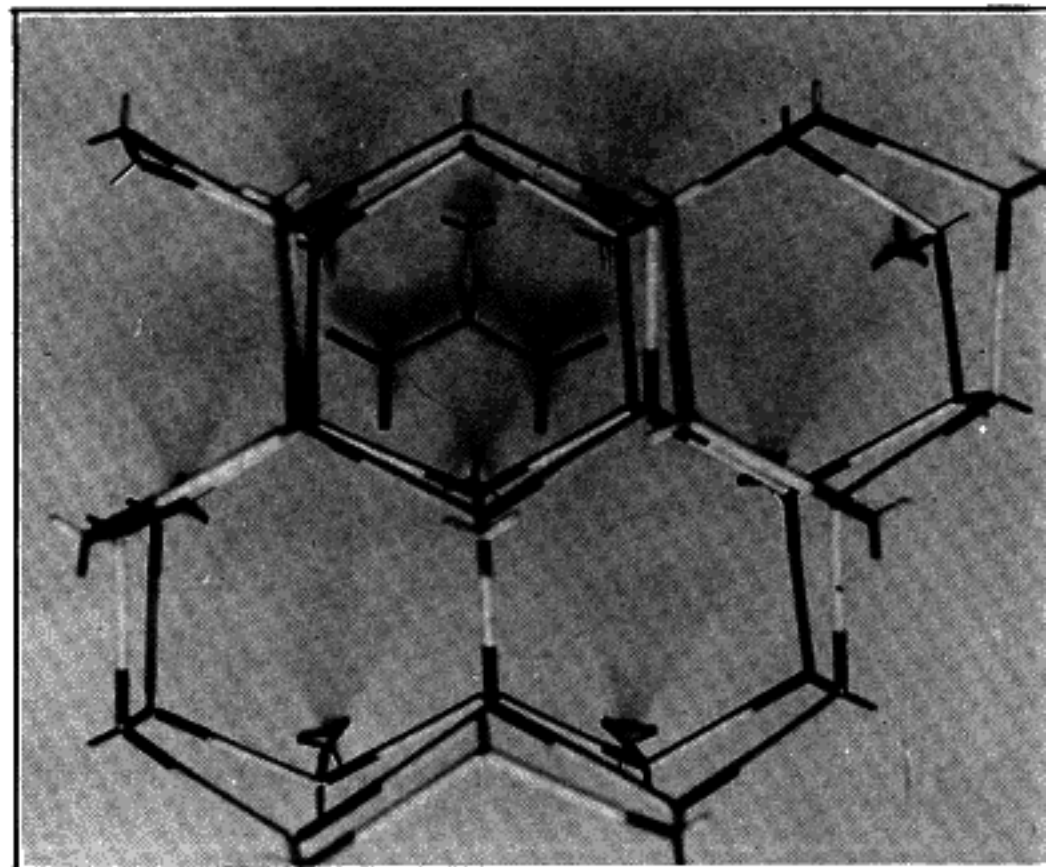


Fig. 3 Cristal de Hielo

Una representación de la estructura del agua, en relación con la estructura del hielo, podría visualizarse "filmando" a una velocidad de $10^8 + 13$ cuadros por segundo para evitar el efecto de las vibraciones moleculares. Tales fotografías mostrarían que los anillos de seis átomos del hielo se degradan en anillos de 5, 6 y 7 átomos en el agua (ver figura 4).

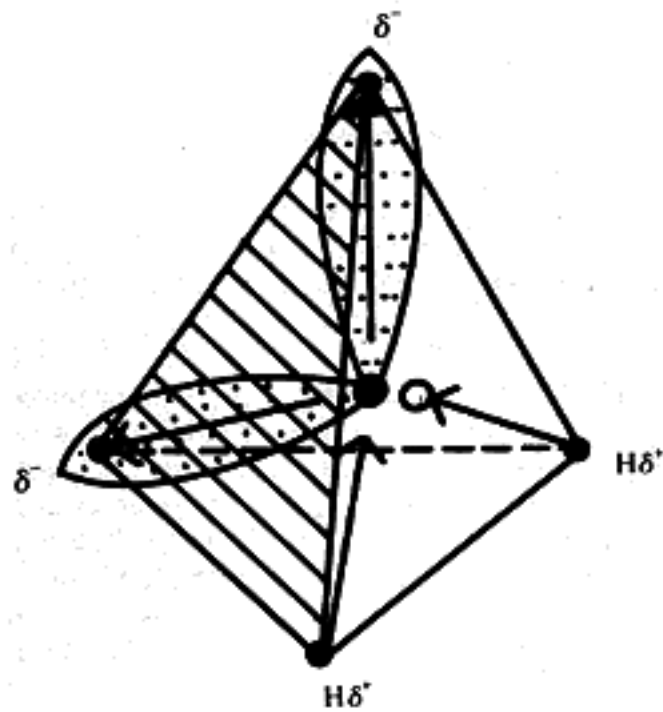


Fig. 2 a) Molécula de amoníaco (NH_3) b) Molécula de agua (H_2O) (δ^- significa pares de electrones libres y δ^+ exceso de carga positiva)

Esta deformación fue sugerida inicialmente por Bernal y Fowler en 1933, y desde entonces esta imagen ha estado presente en varios modelos publicados de la estructura del agua. El modelo de Bernal describe la transición del hielo a agua en términos de una deformación de los puentes de hidrógeno que permanecen sin romperse. El grado de distorsión de los enlaces es el parámetro sensible a los cambios de temperatura y presión. Este tipo de modelos que suponen la existencia de una sola clase de moléculas son conocidos como "modelos uniformistas". En contraposición a los llamados "modelos de mezcla", que suponen la coexistencia de dos o más tipos de moléculas de agua y cuyo prototipo podría ser el llamado modelo de Roetgen, citado anteriormente.

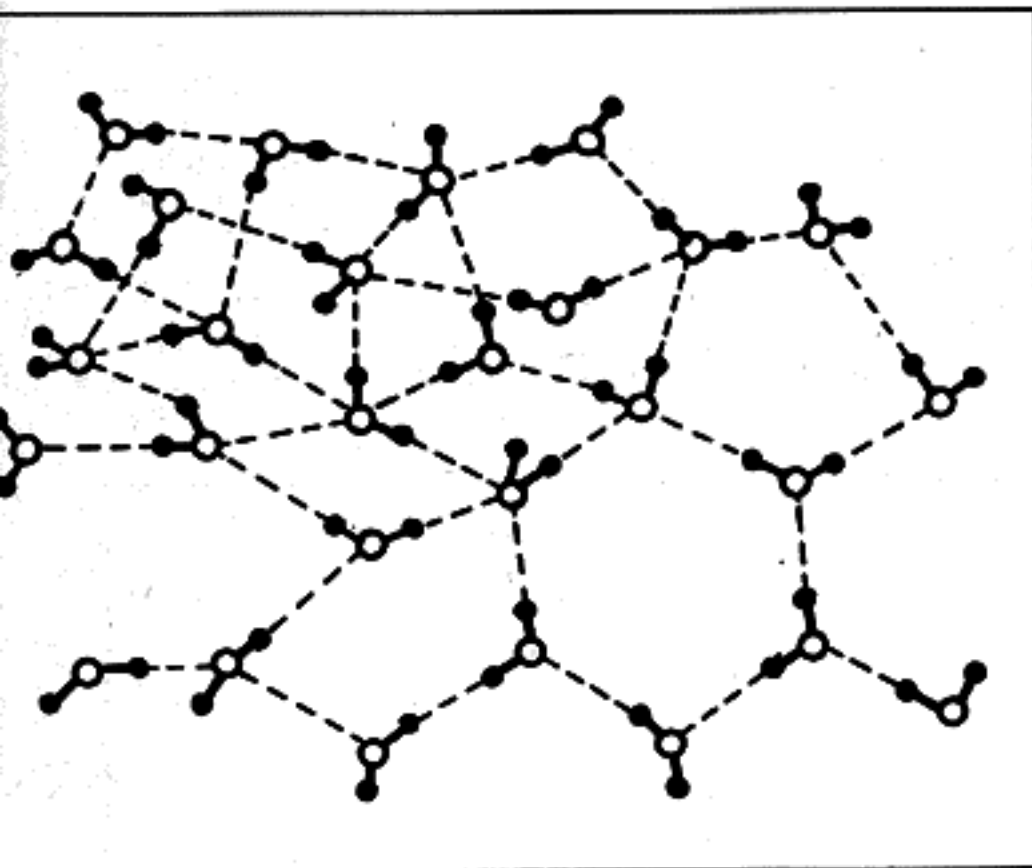


Fig. 4 Agua de acuerdo al modelo de Bernal

Algunos modelos para el agua.

El carácter único del agua como líquido y como solvente es manifestado por el considerable número de modelos que han aparecido a través de los años. A medida que se tienen más datos y conocimientos sobre el agua, algunos de esos modelos

que no están de acuerdo con ellos, son desechados y permanecen sólo como de interés histórico. Esta revisión no pretende ser exhaustiva, sino intenta centrarse en los modelos más importantes del agua. Una revisión de los modelos antiguos, la han hecho H.M. Chadwell (1927). Otra revisión más reciente es la de Kavanau (1964), Franks (1973), asimismo publicó un excelente libro acerca del agua.

a) Punto de la red vacante

En este modelo [Forslind (1952, 1953)] la fase líquida es considerada como un sistema esencialmente cristalino, muy relacionado a una red ligeramente expandida e idealizada de hielo-I (ver Fig. 5). El modelo supone una estructura abierta con las moléculas en una coordinación tetraédrica suficientemente larga para acomodar moléculas libres, no asociadas, sin perturbar considerablemente el orden estructural. El modelo es capaz de predecir, cuando la temperatura se aumenta, cómo una molécula que ocupa una posición en la red puede pasar a ocupar una posición en la cavidad.

Las características de este modelo se pueden resumir de la siguiente manera: 1) Permite que las moléculas cambien de posiciones. 2) Da oportunidad para que las moléculas ocupen posiciones intersticiales y 3) Permite que los defectos de la red se difundan a través de ésta. También explica el aumento de la densidad del agua en términos de estos fenómenos.

b) Modelo del cúmulo titilante

El modelo del cúmulo titilante de H. S. Frank y W. Y. Wen (1957), postula que la formación de puentes de hidrógeno en agua líquida es un fenómeno cooperativo. La existencia de un par de átomos unidos por puentes de hidrógeno promueve la tendencia de cada átomo para enlazar, por medio de puentes de hidrógeno, otro vecino y así sucesivamente. Las moléculas de agua enlazadas por puentes de hidrógeno son más susceptibles de formar más puentes de hidrógeno con otras moléculas que, a su vez, proporcionan una estabilidad adicional al sistema enlazado existente, dando al proceso un elemento de retroalimentación positiva.

El resultado neto del fenómeno cooperativo de formación de enlaces de hidrógeno es que cuando un puente de hidrógeno se forma, hay una tendencia a que varios más se formen, mientras que si uno se rompe, un grupo entero tiende a romperse. De acuerdo con lo anterior se producen "cúmulos titilantes" de corta vida (tiempos de relajación de $10e^{-10}$ a $10e^{-11}$ s), de extensión espacial variable que consisten de moléculas fuertemente enlazadas.

Se acepta que la estabilización por puentes de hidrógeno para moléculas en el interior del cúmulo es mayor que para las de la superficie. Estos cúmulos están mezclados y alternan funciones con moléculas no-enlazadas, que forman una o dos capas entre los cúmulos y constituyen el resto del sistema. La formación y rompimiento de los cúmulos se explica mediante las fluctuaciones de energía local que crean una "zona fría" adecuada para la formación de un cúmulo, o una "zona de fusión" que propicia su rompimiento.

El modelo del cúmulo titilante, por ejemplo, ofrece una explicación para ciertas propiedades del agua y hace posible la interpretación de los cambios estructurales hacia una mayor "hielez" inducida por solutos no-polares.

c) El modelo del agua hidratada

W. F. Claussen (1951) y L. Pauling y R. S. Marsh (1952), demostraron que las moléculas de agua pueden formar estructuras que, mientras retienen los ángulos de enlace y las distancias intermoleculares características del hielo, son más "flojas" que éste y contienen cavidades relativamente grandes. Estudios de rayos X han confirmado que las distancias y ángulos entre las moléculas de agua en los hidratos de los no-electrolitos difieren muy poco de los valores correspondientes para hielo hexagonal ordinario.

Estos hidratos cristalizan en dos estructuras. La red de uno de ellos es una unidad de estructura cúbica con una longitud lateral de 11.88 Å y contiene cavidades casi esféricas con radios de 3.95 Å y 4.3 Å. El primero está rodeado por 20 moléculas de agua en los vértices de un dodecaedro pentagonal casi regular, y el último por 24 moléculas en los vértices de un tetradecaedro. Los compuestos de esta clase, en los cuales ciertas moléculas están restringidas a ocupar las cavidades de la red ("intersticios") formadas por otras moléculas, se llaman "clathratos".

Linus Pauling (1959, 1960) propuso que el agua líquida posee una estructura inestable semejante a los hidratos de sal. En otras palabras, el agua es vista como un "hidrato de agua". Narten, Danford y Levy (1967) descartaron este modelo del agua con base en resultados experimentales de difracción de rayos X y propusieron una estructura modificada de hielo-I.

d) El modelo del enlace distorsionado

Este modelo de J. A. Pople (1951) supone que, cuando el hielo se derrite, la flexibilidad de los puentes de hidrógeno aumenta y da lugar a algunos rearrreglos en la estructura del agua, sin que haya rompimiento de los puentes de hidrógeno.

La deformación de los enlaces de hidrógeno tiene como resultado la destrucción de la periodicidad a largo alcance de la red de hielo, dando lugar entonces al establecimiento de una estructura irregular de moléculas de agua, siendo casi completamente desordenada a unos pocos radios moleculares de cualquier molécula considerada como origen. De acuerdo a esto hay un aumento en el número de moléculas en la primera y segunda esfera en torno a una molécula dada.

Las funciones de distribución radial calculadas para diferentes temperaturas coinciden con los valores experimentales.

El Modelo de Narten

Narten, Dandford y Levy (1966) propusieron un modelo intersticial para el agua que por primera vez relacionaba datos experimentales de difracción de rayos X con un modelo estructural teórico.

El modelo presupone una estructura a corto alcance parecida a la del hielo-I. En efecto (ver figura 5), en la estructura modificada del hielo-I cada molécula de agua está rodeada tetraédricamente por otros átomos de oxígeno que mantienen el ángulo tetraédrico (aproximadamente 109) y forman capas de anillos de seis moléculas. Dos capas adyacentes, relacionadas por simetría de espejo, forman cavidades poliédricas con 12 vértices. Estas cavidades pueden ser ocupadas por moléculas de agua "intersticiales".

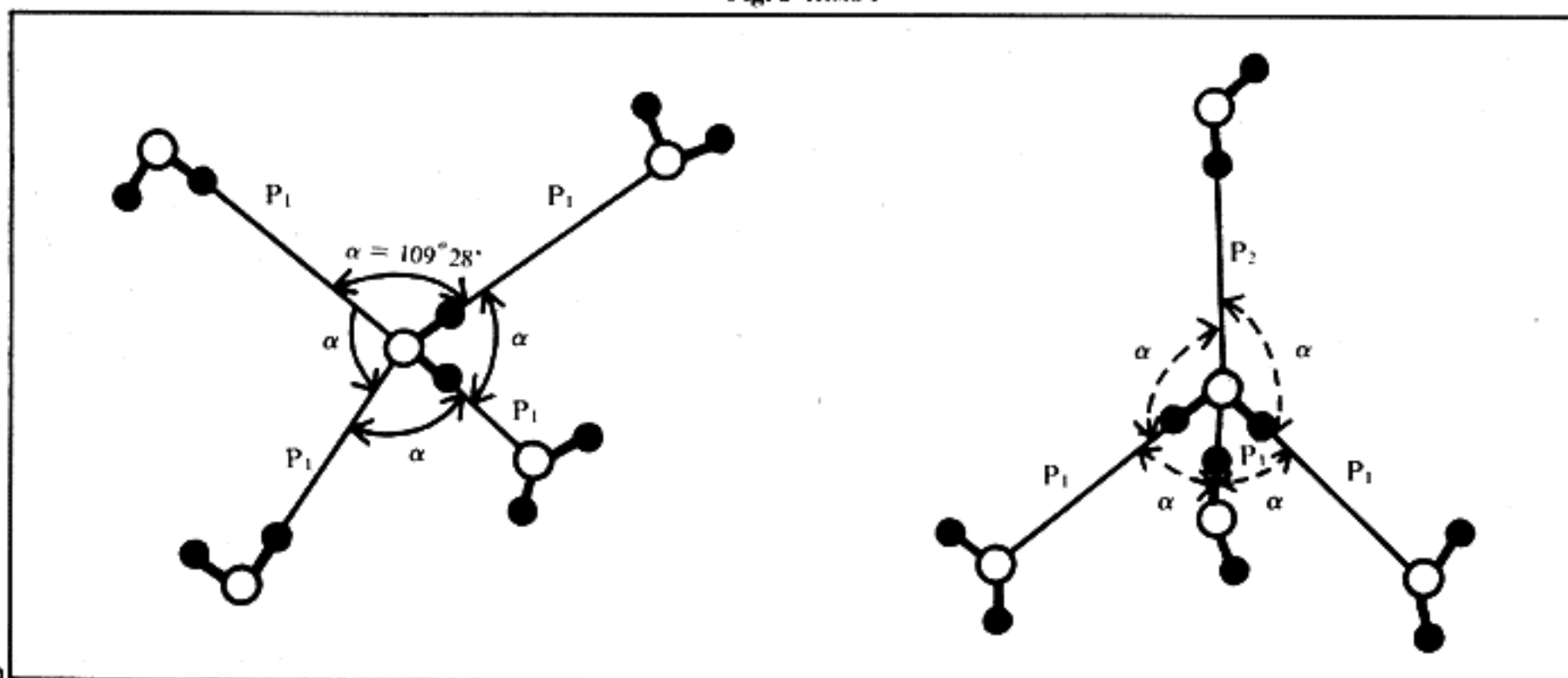
Las moléculas de agua pueden ocupar posiciones tanto de la red como de las cavidades. Sin embargo no todas las posiciones están ocupadas. Por este motivo se introducen unos factores de ocupación de la red y de la cavidad, f_1 y f_2 , respectivamente, que permiten mantener ciertas vacantes en las posiciones de toda la malla cristalina. Esta característica es importante pues permite ajustar la densidad teórica a la densidad macroscópica observada.

Las posiciones de las moléculas del "cristal" son generadas por desplazamientos de las posiciones generales de la celda unitaria del hielo-I modificada en las tres direcciones espaciales. La celda unitaria consiste en total de doce moléculas: ocho de la red, ocupando posiciones asimétricas, y cuatro ocupando posiciones en las cavidades. Las posiciones generales son generadas mediante traslaciones de la celda unitaria dadas por el vector $lX + mY + nZ$, donde l , m y n son números enteros y X , Y , Z son los vectores de traslación de la celda unitaria en las direcciones x , y , z . Se definen asimismo pesos estadísticos para los diferentes tipos de interacciones: Red-red ($r-r$), red-cavidad ($r-c$) y cavidad-cavidad ($c-c$).

En un líquido las posiciones ocupadas por los átomos no son rígidas, sino que a éstas se les permite oscilar en torno a las posiciones de equilibrio. El método para introducir este efecto es mediante un parámetro en la ecuación de intensidad llamado "factor de temperatura", que permite a las moléculas vibrar en torno a su posición de equilibrio.

Hay dos caminos posibles para calcular teóricamente la función de distribución radial del agua. Uno es a partir de la

Fig. 5 Hielo-I



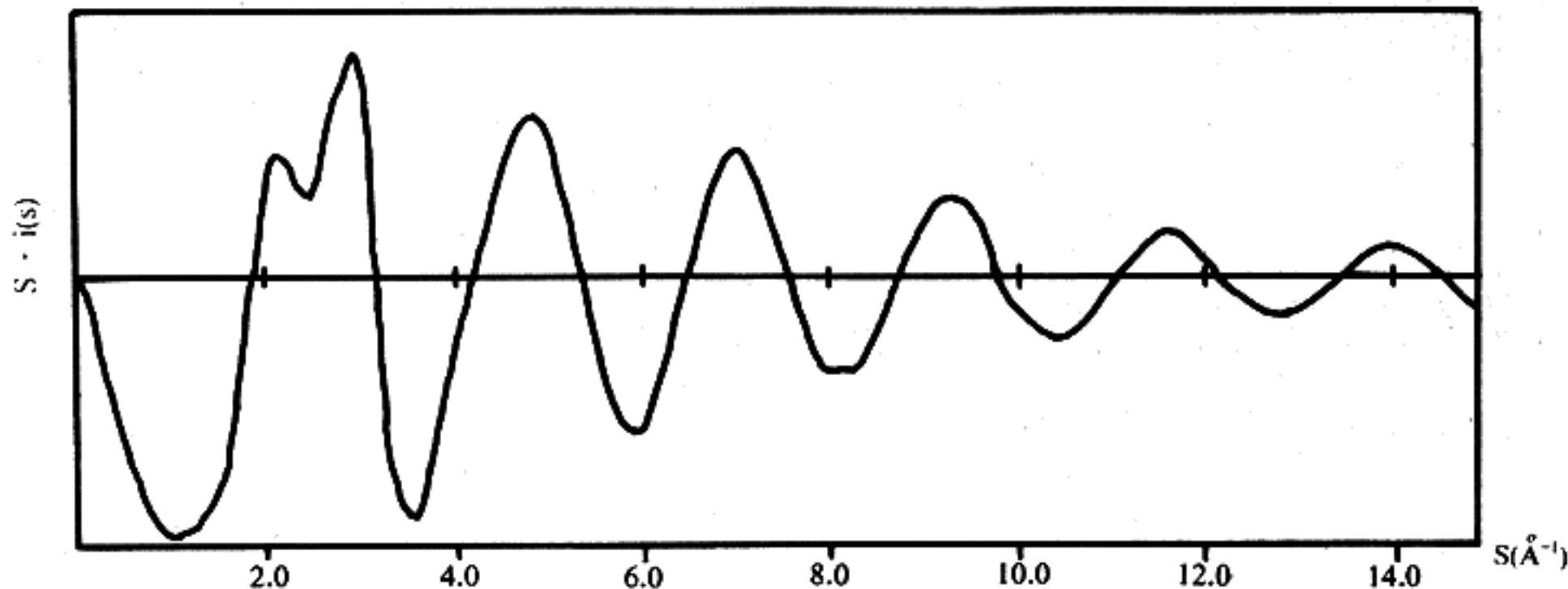


Fig.6 Función de intensidad del agua (4°C) calculada teóricamente

función potencial de las moléculas de agua y otro mediante el conocimiento detallado de la geometría de la estructura del agua, pues en este caso es posible generar la función de intensidad y de allí la función de distribución radial. El primer camino, sin embargo, es más difícil, pues sería necesario conocer con precisión la función potencial y esto no es posible cuando se trata de fuerzas de largo alcance, de muchos cuerpos y no centrales.

La intensidad teórica, por otra parte, puede calcularse a partir de una estructura geométrica bien definida, que se puede deducir del conocimiento del arreglo atómico del agua en el estado sólido y de lo que se espera en el estado gaseoso. La descripción geométrica que se escoja permitirá conocer un conjunto de distancias radiales promedio r_{ij} , que hacen posible calcular la intensidad mediante la ecuación:

$$i_d(s) = \sum \sum \exp(-b_{ij} s^2) f_i(s) f_j(s) \text{sen}(sr_{ij}) / sr_{ij}$$

Donde el índice i es sumado sobre la unidad estequiométrica y j sobre todos los átomos de la estructura discreta y los b_{ij} son los factores de temperatura ($b_{ij} = 1/2$ variación cuadrática media en r_{ij} , entre pares atómicos). Las r_{ij} son las separaciones interatómicas promedio.

La serie de términos de $i_d(s)$, que se hacen más pequeñas a medida que aumenta la distancia, podría terminarse para una distancia arbitraria máxima r_{oij} , y suponer una estructura uniforme o "continua" más allá. Físicamente esto correspondería a hacer un hoyo en un medio uniforme y sin estructura donde se insertarían las interacciones discretas.

La intensidad reducida para la distribución continua de distancias empezando en r_{oij} y extendiéndose a los límites de la muestra es:

$$i_c(s) = \sum \sum \exp(b_{oik} s^2) f_i(s) f_j(s) \cdot 4\pi\rho_0 [(sr_{oik} \cos(sr_{oik}) - \text{sen}(sr_{oij}))] / s^3$$

Aquí los índices i y k son sumados sobre la unidad estequiométrica y ρ_0 es la densidad macroscópica.

La curva de intensidad reducida del modelo puede calcularse como la suma de las contribuciones discreta y continua:

$$i(s) = i_d(s) + i_c(s).$$

(Se puede demostrar formalmente que la intensidad total es la suma de las contribuciones discreta y continua).

Las funciones de intensidad generadas con esta expresión (previo ajuste de distancias intermoleculares y factores de temperatura) exhiben una buena concordancia con los obtenidos experimentalmente. Aun cuando esta concordancia es necesaria para que el modelo pueda sostenerse, sin embargo de ninguna manera constituye una prueba irrefutable de que sea "el modelo". En otras palabras el modelo no es único, pues puede haber otros que, suponiendo una geometría ligeramente diferente, también sean capaces de generar la función de intensidad y la función de distribución radial. En tal caso sería necesario analizar la bondad del ajuste para cada modelo.

El modelo de Narten proporciona un marco teórico para generar modelos de estructuras moleculares de agua y soluciones acuosas mediante el cálculo de las funciones de intensidad y distribución radial y su comparación con el experimento. ⊕

BIBLIOGRAFIA

1. Agelli, C. *La Recherche*. Vol. 13 No. 113 (1982).
2. Daiton, J. *Trans Royal Soc.* Vol. 41, 162 (1739).
3. Apfel, R. E., *Nat. Phys. Science*, Vol. 63, 238 (1972).
4. Roentgen, W. K., *Ann. Phys.* Vol. 45, 91 (1982).
5. Bernal, J. B. y Fowler, R. H. *J. Chem. Rev.* Vol. 4, 375 (1927).
6. Franks, F., *Water: A Comprehensive Treatise*. Vols. 1... 7. (1973), ... (1982), Plenum Press, N. Y.
7. Kavanau, J. L. *Water and Water Solute Interactions*. Holden-Day (1964).
8. Frank, H. S. y Wen, W. Y. *Disc. Faraday Soc.* Vol. 24, 133 (1957).
9. Pauling, L. *Hydrogen Bonding*. Pergamon Press, Londres (1959).
10. Narten, A. H., Danford, N. D., Levy, H. A. *Disc. Faraday Soc.* Vol. 43, 97, (1967).
11. Narten, A. H., Danford, M. D., Levy H. A. *ORNL-3997*. (1966).
12. Bonilla-Marín, M. Tesis doctoral. Universidad de Londres. (1983).

