

Estructura del agua líquida: Repercusión en sus propiedades físicas

Francisco ARMIJO CASTRO *

Introducción

De ordinario, se utiliza la palabra agua para designar la fase líquida del compuesto, cuando en realidad puede aplicarse a cada uno de sus tres estados físicos: sólido, líquido y gaseoso. En todos los casos, es conveniente al hablar de cualquier tipo de agua, añadir al sustantivo el adjetivo que la califique adecuadamente; esto es: potable, minero-medicinal, preparada, etc., puesto que, normalmente, al hablar de agua nos referimos a una suspensión de sustancias en una disolución, casi siempre diluida, cuyo solvente es la especie química que realmente lleva el nombre de agua.

Precisamente en este trabajo nos vamos a referir a esta especie química pura, especie mayoritaria y definitoria de nuestro planeta, pero que todavía está por determinar exactamente su estructura, si bien se intuya por sus propiedades, extraordinariamente anómalas para una sustancia de fórmula tan sencilla como H_2O .

STILLINGER (1), en una reciente y excelente revisión acerca de la estructura del agua líquida, la considera como una «red tridimensional de enlaces de hidrógeno distribuidos al azar, red que presenta una preferencia local por la geometría tetraédrica, pero conteniendo una gran proporción de enlaces distorsionados y rotos». Esta definición no es más que una situación de compromiso entre los distintos modelos de estructura que se han presentado en los últimos cincuenta años, y cuyo fin principal es el de adecuar la posible estructura del agua a sus propiedades.

Empezaremos por recordar las características de la molécula individual de agua, compuesta por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno, con longitud del enlace O-H de 0,957 angstrom,

suma de los correspondientes radios covalentes del hidrógeno y oxígeno, 0,30 y 0,66 angstrom.

El ángulo de enlace H-O-H es de $104^\circ 31'$, valor que difiere del de 90° , calculado teóricamente en función de la superposición de orbitales, necesario para conseguir un enlace más fuerte. Esta diferencia se puede explicar por la repulsión mutua de los átomos de hidrógeno integrantes de la molécula de agua (5).

Por otra parte, si tenemos en cuenta los electrones de los átomos de oxígeno e hidrógeno que forman la molécula del agua, podemos considerar que de estos diez electrones, cuatro forman los enlaces covalentes H-O, dos permanecen junto al núcleo del oxígeno y los otros cuatro, en dos pares, permanecen alejados del núcleo (Figura 1).

Estos dos pares de electrones no compartidos serán los encargados de formar los llamados enlaces de hidrógeno entre moléculas de agua, enlaces débiles, que se forman cuando un átomo de hidrógeno es compartido simultáneamente por dos átomos o grupos fuertemente electro-negativos (6) (Figura 2).

Estos enlaces de hidrógeno parecen tener gran importancia en la estructura del agua, cuyas características se hacen más comprensibles si previamente consideramos la del hielo.

Los primeros estudios de TAMMAN (7) demostraron que, además del sólido ordinario (hielo I) obtenido por congelación del agua líquida a la presión atmosférica, se pueden obtener otros sólidos cuando se opera a presiones elevadas. Actualmente, se admiten hasta nueve tipos de formas sólidas de agua (hielo): cinco de ellas (I, III, IV y VII), obtenidas a partir del agua líquida a diferentes presiones y otras cuatro (II, V, VIII y IX) que no se obtienen del agua líquida,

* Químico y Farmacéutico Prof. Ay. Hidrología Médica.

sino mediante cambios polimórficos (8).

Por difracción de rayos X, se ha demostrado que en el caso de los hielos I, II y III, cada átomo de oxígeno está rodeado tetraédricamente por otros cuatro átomos de oxígeno enlazados por puentes de hidrógeno, y que la causa de las diferentes modificaciones sólidas se debe buscar en la presencia de pequeñas distorsiones de los enlaces tetraédricos (9).

Los enlaces de cada átomo de oxígeno están dirigidos tetraédricamente y, al ser sensiblemente iguales, cada molécula de agua está rodeada únicamente por otras cuatro, determinando una estructura muy abierta. Cada seis átomos de oxígeno forman un anillo espacial rodeado por otros seis en una simetría hexagonal (10) (Figura 3).

En cuanto a la **estructura del agua líquida**, son muchas las teorías y modelos que se han descrito y que podemos dividir en grupos según sus fundamentos; y así, tendremos modelos «hielo», «enlace deformado», «hidrato de agua» y «racimos fluctuantes» (11).

Los modelos tipo «hielo» fueron iniciados por BERNAL y FOWLER en 1933, cuando, basándose en los primeros datos de difracción de rayos X, presentaron un modelo, todavía considerado como básico, en el que las moléculas de agua se asocian a la manera de las del hielo, en forma de tetraedros, con una estructura similar a la del cuarzo; esto es, una estructura cuasi cristalina (12).

Posteriormente, DAVIS y LITOWITZ, en 1965, propusieron otro modelo de estructura, con una mezcla de dos especies, una abierta con un agrupamiento molecular semejante al del hielo I, y otra más densamente empaquetada, similar al hielo II (13).

Análogamente, B. KAMB, en 1968, sugirió que el agua líquida puede ser una mezcla de tres tipos de agrupaciones con estructuras similares a las de los hielos I, II y III; con esta combinación, se intentaba armonizar las peculiares variaciones de la densidad del agua con la temperatura (14).

El llamado modelo de «**enlace deformado**» fue presentado en 1951 por POPLE, quien indicó que el agua líquida podía tener una estructura semejante a la del hielo, con sus moléculas unidas por enlaces de hidrógeno; pero que, en este caso, los enlaces se podían curvar en distintas direcciones. Este autor apuntaba que, después de la fusión del hielo, los cuatro enlaces de hi-

drógeno de una molécula de agua se pueden curvar independientemente, mientras que en la fase sólida, sólo pueden hacerlo de tal manera que no se rompa la organización espacial de la red (15).

El modelo denominado «**hidrato de agua**» se base en la existencia de una serie de compuestos que se denominan hidratos de clatrato, en los que las moléculas de agua forman estructuras reticulares unidas por puentes de hidrógeno de coordinación tetraédrica o parecida a ésta.

En estas estructuras, todavía menos compactas que la del hielo, existen cavidades poliédricas que pueden incluir a otro tipo de molécula.

Fue L. PAULING, en 1959, al estudiar el enlace de hidrógeno, quien apuntó la idea de que el agua podría tener una estructura a la descrita anteriormente para los clatratos, siendo la propia molécula de agua la formadora de la red y la molécula incluida; un verdadero «hidrato de agua» (16).

Según este autor, las cavidades están colocadas en los centros de dos dodecaedros y de seis tetracaidecaedros; situación que conduce a valores inaceptablemente bajos de la densidad del agua.

El modelo de Pauling ha sido modificado por otros autores, que consideraron la posibilidad de expansionar la red del clatrato, ocupando sus cavidades más de una molécula de agua, con lo que siguen valores calculados de la densidad, más acordes con la realidad (11).

Para aplicar la teoría de las estructuras significantes de los líquidos al agua, R. P. MARCHI y H. EYRING, en 1964, propusieron un modelo semejante, que consta de dos especies: una semejante al hielo, en la que las moléculas de agua están enlazadas mediante puentes de hidrógeno a sus vecinas, y la otra, un monómero que puede girar libremente (17).

Los componentes de la fase semejante al hielo, debido a su estructura tetraédrica, voluminosa y abierta pueden formar cavidades o alojamientos intersticiales. Algunas o todas estas cavidades estarían ocupadas por monómeros en rotación. La existencia de estos monómeros en rotación en el agua líquida ha sido muy discutida por los distintos investigadores, y la demostración experimental de su existencia no es concluyente.

El modelo de «**racimo fluctuante**» fue propuesto por FRANK y WEN en 1967, para explicar la estructura del agua líquida. Consta de dos o más estados en equilibrio, uno de ellos denominado fase voluminosa o «racimo», consistente en un

conjunto de moléculas, más o menos ordenadas, unidas por enlaces de hidrógeno; y el otro, llamado «fase densa», está formado por moléculas desordenadas, no enlazadas por puentes de hidrógeno (18) (19).

Los autores indicaban que la vida de cada racimo se puede calcular en 10^{-10} a 10^{-11} segundos, y está continuamente intercambiando moléculas con la fase adyacente (Figura 4).

La fase voluminosa o racimo se identifica con grupos de moléculas coordinadas tetraédricamente de forma semejante al hielo. Todos estos modelos se asemejan cuando proponen que el agua líquida es un conjunto dinámico, que fluctúa continuamente, haciendo que las moléculas, tomadas como individuos aislados, desempeñen sucesivamente papeles distintos. Las discrepancias radican en la existencia o no de alguna molécula que siempre esté libre, sin tener enlaces de hidrógenos con sus vecinas.

Todas estas teorías e interpretaciones acerca

de la estructura del agua, son el más claro exponente de la complejidad de su, aparentemente, sencilla molécula. Correspondiendo a esa indudable complejidad surgen los **comportamientos aparentemente anómalos de sus propiedades físicas**. Los más detenidos estudios y las más meticulosas medidas realizadas con el mayor rigor científico, evidencian que las propiedades físicas del agua están muy lejos de las que, teóricamente, se le pudieran atribuir. Así se atestigua en la colosal obra de Ernest DORSEY, titulada «Properties of Ordinary Water Substance», que en sus casi 700 páginas recoge los valores comprobados de las distintas propiedades del agua en todas sus fases.

Algunas de las propiedades físicas del agua más notoriamente discrepantes de las calculadas teóricamente se recogen en el cuadro I. Estos valores son muy alejados de los que corresponden a los hidruros análogos de los elementos del grupo VI A de la Tabla Periódica: SH_2 , Se_2H_2 , así como de los elementos del período ríodo segundo: B_2H_6 , CH_4 y NH_3 , de dicha tabla, que se recogen en el cuadro II.

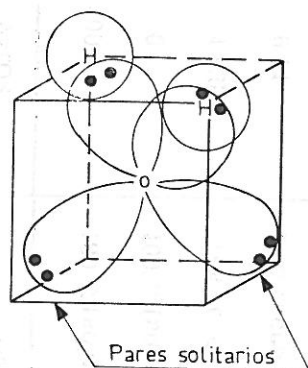


Fig. 1

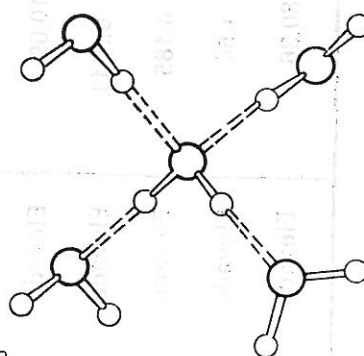


Fig. 2

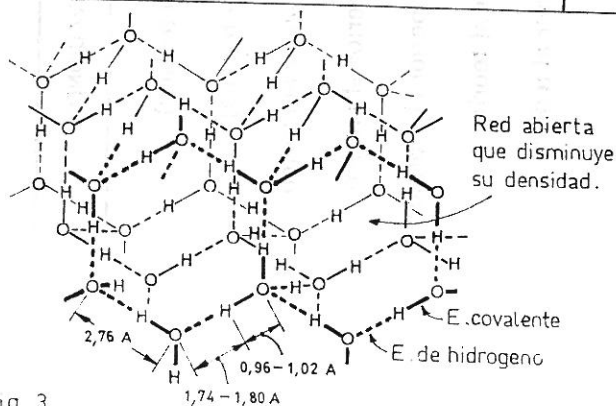


Fig. 3

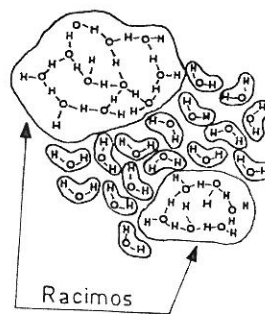


Fig. 4

PROPIEDAD	VALOR	OBSERVACIONES
Punto ebullición (°C)	100	180°C (sobre el teórico)
Punto de fusión (°C)	0	100°C (sobre el teórico)
Calor de fusión (Kcal/mol)	1,435	Tres veces superior al teórico
Calor de evaporación (Kcal/mol)	9,71	Dos veces superior al teórico
Calor de formación (Kcal/mol)	68,35	40 Kcal/mol superior al teórico
Temperatura crítica (°C)	374,1	200°C superior al teórico
Presión crítica (atm)	218,3	130 atm superior al teórico
Tensión superficial en punto ebullición (dinas/cm)	58,9	Dos veces superior al teórico
Viscosidad (milipoises)	10,09	Elevado
Conductividad térmica (Kcal/m ² (h) (°C/m)	0,5111	Elevado
Calor específico (J/g/°C)	4,185	Elevado
Momento dipolar (Debye)	1,84	Elevado
Constante dieléctrica (ε)	80,36	Elevado

CUADRO I

	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te	H ₆ B ₂	H ₄ C	H ₃ N
Punto de fusión (°C)	0,0	-86,5	-60,4	-51	-165,5	-185	-77,7
Punto de ebullición (°C)	100	-60,75	-41,5	1,8	92,5	-161	-33,3
Calor de vaporización (Kcal/mol)	9,71	4,46	4,75	5,7	—	—	56,4
Calor de fusión (Kcal/mol)	1,43	0,56	—	—	—	—	1,43
Temperatura crítica (°C)	374,1	100,4	137	—	—	—	132,4
Presión crítica (atm)	218,3	89,0	—	—	—	45,8	112,5
Tensión superficial en el punto de ebullición (din/cm)	58,9	28,7	28,9	30,0	18,6 (-121,6°C)	—	—
Densidad en el punto de ebullición (g/ml)	0,958	0,993	2,004	2,650	0,469 (-120°C)	0,466 (-164°C)	0,683
Constante dieléctrica (ε)	80,37 (20°C)	10,2 (-60°C)	—	—	—	1,7 (-173°C)	22,0 (-34°C)

CUADRO II

A estas peculiares propiedades, debe el agua su trascendente papel en las actividades vitales, en particular en las relacionadas con la regulación de la temperatura, transporte del calor, mantenimiento de las concentraciones mediante procesos osmóticos (3) (4), etc. Seguidamente, vamos a resumir los valores anormales de alguna de estas propiedades y sus efectos sobre la vida.

El rango de **temperatura** en la que el agua permanece líquida, de 0 a 100°C a la presión atmosférica, resulta muy elevado —más de 100 °C— sobre los valores teóricos, según los datos de los hidruros análogos. Y quizás nos pudiéramos preguntar cómo sería nuestro mundo, con temperaturas medias cercanas a los 15°C, si el agua —componente básico y mayoritario de los seres vivos— se mantuviera como un vapor.

Los **calores de fusión y vaporización** son también muy elevados, con lo que se disminuyen las pérdidas de agua por evaporación y se facilita un enfriamiento notable cuando esta evaporación se produce. Además, el elevado calor de fusión proporciona una gran protección frente a la congelación.

Por otra parte, el elevado **valor de la capacidad calorífica**, superior a cualquier otro líquido o sólido, sirve para proteger los sistemas biológicos de los cambios bruscos de temperatura que modificarían las velocidades de reacción, e incluso provocarían la destrucción de las estructuras en el caso de las proteínas.

La **viscosidad** del agua resulta también elevada, en comparación con otros líquidos como la acetona, el éter, etc., pero presenta dos tipos de peculiaridades: es el único líquido cuya vis-

cosidad disminuye con la presión y presenta discontinuidades, aproximadamente a 15, 30, 45 y 60°C, circunstancia que puede explicarse por las variaciones de estructura, a estas temperaturas.

En cuanto a la **tensión superficial**, hay que resaltar que la del agua es la mayor de cualquier sustancia, con excepción de ciertos metales y sales fundidas; esta peculiaridad facilita el que las sustancias disueltas en agua sean capilarmente activas.

También resulta elevada la **conductividad térmica** del agua comparada con líquidos como la acetona, el etanol o el éter; esta propiedad es de gran importancia en Termoterapia, siendo destacable que el hielo a 0° C, conduce la energía calorífica cuatro veces más rápidamente que el agua líquida.

Finalmente, podemos destacar que en el agua, la **densidad**, además de ser muy baja si se la compara con otras sustancias, presenta un máximo a 3,98°C, disminuyendo cuando sube o baja la temperatura. Este hecho, aparentemente trivial, permite la vida en las profundidades, al hundirse el agua a 4° C más pesada, aunque la superficie esté helada.

Todas estas anomalías en las propiedades físicas del agua son dependientes de su peculiar estructura que dista mucho de ajustarse a un patrón sencillo y, también, de las posibles disposiciones de las moléculas de agua, que hemos intentado resumir anteriormente. Precisamente todos estos hechos que parecen estar lejos de la normalidad, constituyen atracción fascinante para los científicos que, con sus trabajos e investigaciones, tratan de dilucidar definitivamente estos complejos problemas.

BIBLIOGRAFIA

1. STILLINGER (F. H.), 1980. «Water Revisited». Science, 209 (4455): 451-57.
2. WEAST (R. C.) (ed.), 1982. «Handbook of Chemistry and Physics». C.R.C. Press Inc. Florida, USA.
3. ARMIJO VALENZUELA (M.), 1968. «Compendio de Hidrología Médica». Ed. Científico Médica. Barcelona.
4. CATALAN LAFUENTE (J.), 1981. «Química del Agua». Talleres Gráficos Alonso. Fuenlabrada (Madrid).
5. FRANK (H. S.), 1970. «The Structure of Ordinary Water». Science, 169 (3946): 635-40.
6. SPIECE (J. E.), 1967. «Enlace Químico y Estructura». Ed. Alhambra. Madrid.
7. TAMMAN (G.), 1913. «Z. Physik Chem.», 84: 257.
8. BRIDGMAN (P. W.), 1937. «The phase diagram of water». J. Chem. Phys., 5: 964-66.
9. BARKER (B.), 1975. «Química Orgánica de los Compuestos Biológicos». Ed. Alhambra. Madrid.
10. BABOR (J.) e IBARZ (J.), 1958. «Química General Moderna». M. Marín Eds. Barcelona.
11. NARTEN (A. H.) y LEVY (H. A.), 1969. «Observed diffraction pattern and proposed models of liquid water». Science, 165 (3892): 447-54.
12. BERNAL (J. D.) y FOWLER (R. H.), 1983. «A theory of water and ionic solution». J. Pharm. Phys., 1 (8): 515-48.
13. DAVIS (C. M.) y LITOWITZ (T. A.), 1965. J. Chem. Phys., 42: 2563.
14. KAMB (B.), 1968. «Structural chemistry and molecular biology» (A. Rich y N. Davidson, eds.) Freeman, San Francisco.
15. POPLÉ (J. A.), 1951. Proc. Roy. Soc. London Ser. A, 205: 163.
16. PAULING (L.) (1959) «Hydrogen Bonding». Pergamon Press. N. Y.
17. MARCHI (R. P.) y EVERING (H.), 1964. «Application of significant structure theory to water. J. Phys. Chem., 68 (2): 221-8.
18. FRANK (H. S.) y WEN (W. Y.) (1957) Diss. Faraday Soc., 24: 133.
19. NEMETRY (G.) y SCHERAGA (H. A.), 1962. «Structure of water and hydrophobic bonding in proteins». Chem. Phys., 36: 3382.