

Handwritten mark or signature on the right side of the page.

Handwritten mark or signature at the bottom of the page.



ejes de inversión, planos especulares y centro de simetría, cuando este existe—deben tener un punto común, que será también el centro de inversión de cualquier posible eje de inversión. Este punto común es, por supuesto, el único que permanece fijo en cualquier operación de simetría puntual, de acuerdo con la definición de este tipo de simetría.

Para comprender mejor el efecto de la simetría puntual sobre la molécula, imagínese una esfera con centro en el punto fijo y sitúese sobre la superficie de esta un átomo representativo, más todos los engendrados a partir de él por medio de los elementos de simetría presentes. Tal diagrama esférico acompaña a cada uno de los esquemas moleculares representados en la figura III-1. Sobre el hemisferio superior los átomos están representados por pequeñas circunferencias, y por círculos negros sobre el hemisferio inferior. Los elementos de simetría se representan por sus intersecciones con la superficie esférica: los planos de simetría, mediante curvas de trazo grueso (circunferencias máximas de la esfera), y los ejes de rotación o de inversión rotatoria, por símbolos especiales situados en el punto donde cada eje encuentra a la superficie de la esfera (Fig. III-1). No es posible representar de este modo un centro de simetría, porque se halla en el centro de la esfera; pero su presencia se deduce de la distribución de los átomos sobre la superficie esférica.

No existe restricción alguna en cuanto a los elementos de simetría puntual que pueden tener las moléculas aisladas, salvo que, para cualquier molécula, los elementos de simetría considerados en conjunto forman un grupo en sentido matemático. En esencia, esto requiere que las operaciones de simetría resulten internamente compatibles cuando se consideran en su totalidad. Así, por ejemplo, dos planos de simetría no pueden formar entre sí un ángulo arbitrario, sino solo ángulos determinados. En el caso de ser perpendiculares, existe necesariamente un eje de rotación de segundo orden, que coincide con su recta de intersección; así sucede con la molécula de agua (Fig. III-1). La teoría de los grupos de simetría desempeña un importante papel en la espectroscopia molecular y en la teoría de los cuantos, así como en lo referente a las partículas elementales (Cap. 25). Los diagramas de la columna de la derecha en la figura III-1 son representaciones de los grupos de simetría correspondientes a las moléculas indicadas.

**Simetría reticular.**—El agrupamiento de átomos o de moléculas para formar un cristal origina un segundo tipo de simetría, que recibe el nombre de *simetría de traslación*. Debido a que el grupo de átomos contenido en cada celda elemental es siempre el mismo, la traslación del cristal definida por un vector igual a cualquiera de los tres ejes cristalográficos, o igual a cualquier combinación de múltiplos enteros de estos ejes, deja la estructura inalterada; constituye, por tanto, una operación de simetría.

La simetría de traslación se llama también *simetría reticular*, por ser la que se manifiesta en un *retículo cristalino*. El retículo cristalino es el conjunto de los puntos que son vértices de todas las celdas elementales del cristal, como se ilustra en la figura III-2. Depende del tamaño y forma de la celda unidad.

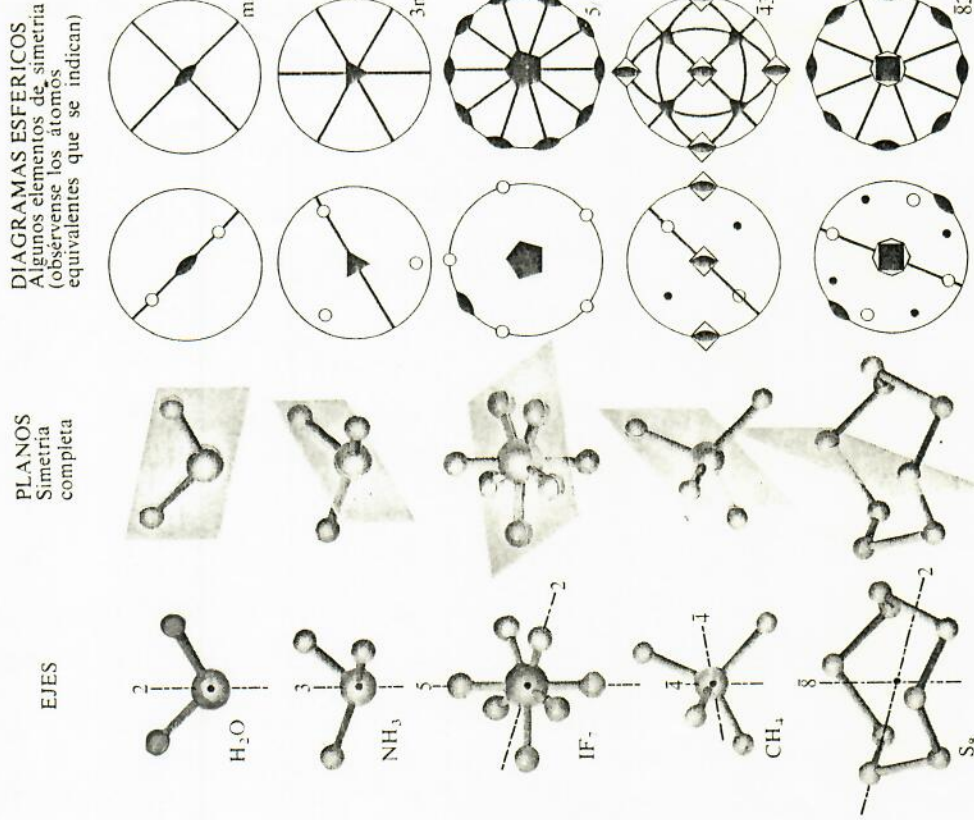


Fig. III-1. Elementos de simetría de moléculas aisladas. Pueden verse a la izquierda algunos de los ejes de rotación y de inversión rotatoria, así como los planos de simetría de cada molécula. Los ejes de rotación se designan por  $n$  (si el orden es  $n$ ), y los ejes de inversión rotatoria, por  $\bar{n}$ . En la parte de la derecha de la figura se han representado estos elementos de simetría sobre diagramas esféricos, en proyección ortogonal en dirección al eje principal de cada molécula (eje vertical de los esquemas de la izquierda). El centro de la esfera está indicado por un círculo negro en los esquemas moleculares de la izquierda, y los átomos no situados en este centro se han designado por círculos negros o blancos en los diagramas esféricos. En la extrema derecha se da la colección completa de los elementos de simetría de cada molécula.



FIGURA 2-3  
Carácter direccional de los enlaces de hidrógeno. (Arriba) Cuando el enlace O-H es lineal respecto al átomo aceptor, el enlace de hidrógeno formado tendrá la máxima estabilidad. (Abajo) Cuando el oxígeno aceptor no se halla sobre el vector eléctrico del enlace O-H, se forma un enlace de hidrógeno más débil.



es máxima cuando los dos grupos que interaccionan se hallan orientados de modo que proporcionen el máximo de atracción electrostática (fig. 2-3). También los enlaces de hidrógeno poseen una longitud de enlace característica, la cual difiere de un tipo de enlace de hidrógeno a otro, que depende de la geometría estructural y de la distribución electrónica en las moléculas unidas. En el hielo, por ejemplo, todas las moléculas de agua se hallan unidas mediante enlaces de hidrógeno; la longitud del mencionado enlace es de 0,177 nm (fig. 2-2).

### Estructura del agua líquida

El establecimiento de puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua no sucede solamente en estado líquido, sino también en el hielo y en la fase de vapor. En la forma cristalina más corriente del hielo, conocida como hielo I, cada molécula de agua se halla unida mediante enlaces de hidrógeno a exactamente las cuatro moléculas de agua más próximas, constituyendo una red regular, y la distancia media oxígeno-oxígeno es de 0,276 nm. En el agua líquida cada molécula de agua a 0 °C se halla unida en cualquier momento dado, por término medio, a otras 3,6 moléculas de agua; la distancia media oxígeno-oxígeno es sólo ligeramente mayor que en el hielo, cerca de 0,29 nm a 15 °C y 0,305 nm a 83 °C. Se ha calculado, a partir del calor de fusión del hielo, que cuando éste se funde para producir agua a 0 °C solamente se rompen el 10 % de los enlaces de hidrógeno del hielo. Así el agua líquida presenta una ordenación considerable en un radio pequeño aunque esta estructuración no se extiende a gran distancia. El agua líquida está aún altamente ligada por puentes de hidrógeno a 100 °C, como se desprende de sus altos calor de vaporización y constante dieléctrica.

La pequeña diferencia que existe entre el agua líquida y el hielo en cuanto a la proporción de enlaces de hidrógeno puede parecer sorprendente si se considera la rigidez del hielo y la fluidez del agua. Parte de la explicación reside en la muy elevada velocidad con que se forman y se escinden los enlaces de hidrógeno en el agua líquida. Aunque en un instante dado la mayor parte de las moléculas del agua líquida se hallan unidas mediante enlaces de hidrógeno, la vida media de cada uno de los enlaces de hidrógeno es solamente de  $10^{-11}$  s. La estructura de corto radio del agua líquida es, por tanto, estadística, ya que es promediada tanto en el espacio como en el tiempo. Por consiguiente el agua líquida, a la vez que es fluida, se halla también altamente dotada de enlaces de hidrógeno.

Se han propuesto muchos modelos para la estructura del agua líquida, aunque ninguno de ellos ha sido comprobado experimentalmente. Los modelos más sencillos sugieren que el agua líquida está constituida por agrupaciones de moléculas de agua semejantes al hielo, en equilibrio lábil con moléculas de agua libres. Otros modelos proponen que el agua líquida contiene tres o más tipos de componentes unidos por enlaces de hidrógeno. Un nuevo tipo, el *modelo continuo*, sugiere que aunque la gran mayoría de los enlaces de hidrógeno existentes entre las moléculas de agua en el hielo a 0 °C permanecen sin romperse cuando se funde el hielo, experimentan, sin embargo, distorsiones; es decir, propenden a diferentes ángulos desde la configuración lineal más estable mostrada en la fi-



0,0965 nm (fig. 2-1). Esta disposición de electrones en la molécula del agua le comunica asimetría eléctrica. El átomo de oxígeno, más electronegativo, tiende a atraer los electrones no compartidos del átomo de hidrógeno, y deja desnudos los núcleos de hidrógeno. El resultado es que cada uno de los dos átomos de hidrógeno posee una carga local parcial positiva (designada por  $\delta^+$ ). El átomo de oxígeno, a su vez, posee una carga local parcial negativa (designada por  $\delta^-$ ), situada en la zona de los orbitales no compartidos. Así, aunque la molécula de agua no posee una carga neta, es un dipolo eléctrico.

Cuando dos moléculas de agua se aproximan mucho, se establece una atracción electrostática entre la carga parcial negativa situada sobre el átomo de oxígeno de la molécula de agua y la carga parcial positiva situada sobre un átomo de hidrógeno de una molécula de agua adyacente. Ello va acompañado por una redistribución de las cargas electrónicas en ambas moléculas, lo cual exalta en gran medida su interacción. Una unión electrostática compleja de esta clase se llama *enlace de hidrógeno*. Debido a la ordenación casi tetraédrica de los electrones alrededor del átomo de oxígeno, cada molécula de agua es potencialmente capaz de unirse mediante enlaces de hidrógeno con cuatro moléculas de agua vecinas (fig. 2-2). Esta propiedad es la responsable de la elevada cohesión interna del agua líquida.

Los enlaces de hidrógeno son relativamente débiles comparados con los enlaces covalentes. Se calcula que los enlaces de hidrógeno en el agua líquida poseen solamente una energía de enlace de unas 4,5 kcal mol<sup>-1</sup>, en comparación con las 110 kcal mol<sup>-1</sup> de los enlaces covalentes H—O de la molécula de agua (téngase en cuenta que la energía de enlace es la energía necesaria para romper un enlace). Otra propiedad importante de los enlaces de hidrógeno es que su fortaleza

FIGURA 2-1  
Molécula de agua. El bosquejo del modelo espacial representa el confín en el que las atracciones de van der Waals están equilibradas por las fuerzas de repulsión. Se muestra más abajo un modelo cristalográfico, o de bolas y varillas, de la molécula de agua con el ángulo de valencia y la longitud.

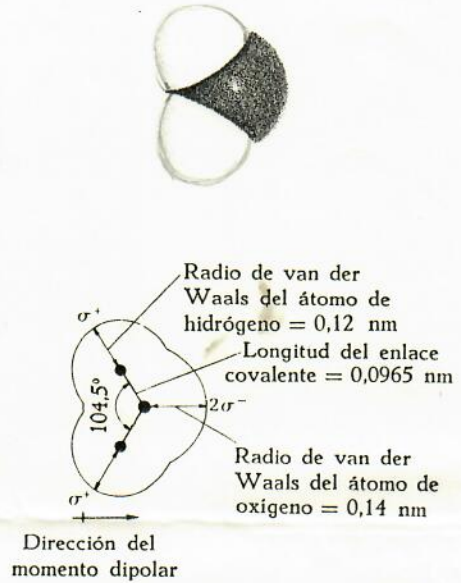
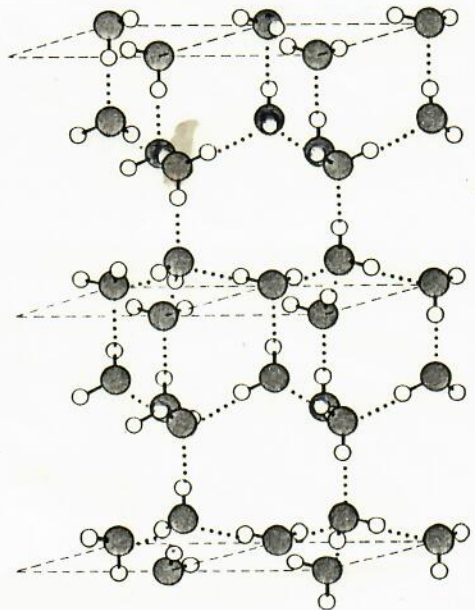
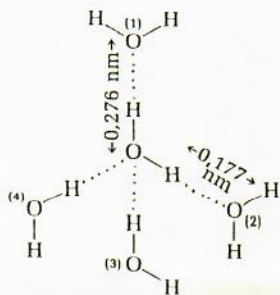
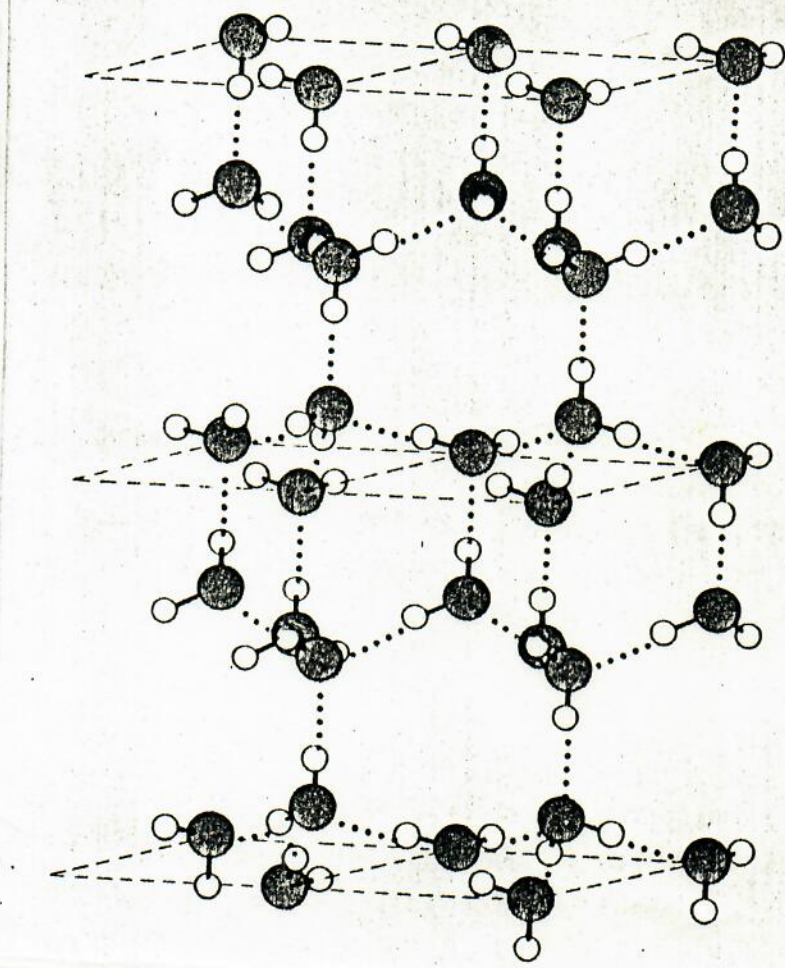


FIGURA 2-2  
(Abajo) Enlace tetraédrico de hidrógeno alrededor de una molécula de agua en el hielo. Las moléculas 1 y 2 y la molécula central se hallan en el plano del papel; la molécula 3 se halla por encima de él, y la molécula 4, detrás del plano. (Derecha) Diagrama esquemático del retículo de moléculas de agua en el hielo.







(Abp  
 Figu  
 imp  
 ene  
 la  
 110  
 de  
 de  
 par  
 I  
 coh  
 (fig  
 enl  
 cul  
 de  
 enl  
 cio  
 en  
 acc  
 de  
 de  
 ne  
 est  
 cul  
 la  
 ca  
 (de  
 at  
 nu  
 no  
 ox  
 m  
 0,0  
 PAR

alrededor de una molecula de agua



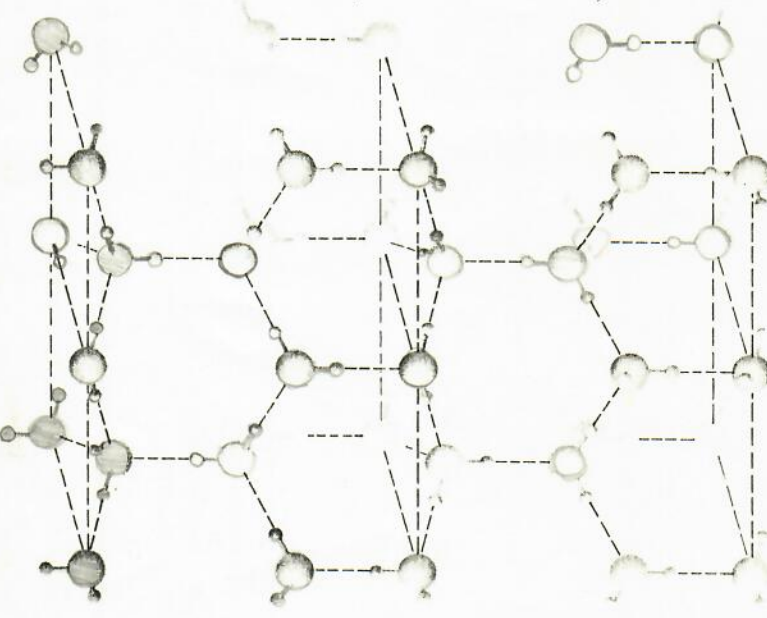


Fig. 12-7. Estructura esquemática de una porción de un cristal de hielo. Las moléculas están dibujadas con el tamaño aproximado que corresponde a las distancias interatómicas. Obsérvense los enlaces de hidrógeno y la estructura abierta, que dan al hielo su baja densidad.

trones no compartidos y, por consiguiente, puede formar cuatro enlaces de hidrógeno. La disposición tetraédrica de los pares electrónicos compartidos y solitarios (no compartidos) da lugar a que estos cuatro enlaces se dirijan en el espacio según las cuatro direcciones tetraédricas y originen la estructura cristalina característica del hielo (Fig. 12-7). Esta estructura, en la que cada molécula está únicamente rodeada por otras cuatro inmediatas, es muy abierta, por lo que el hielo es una sustancia con una densidad anormalmente pequeña. Cuando el hielo funde, esta estructura tetraédrica se destruye en parte y las moléculas de agua se empaquetan más compactamente, lo cual explica que el agua tenga una densidad mayor que el hielo. Quedan, sin embargo, muchos de los enlaces de hidrógeno, y los agregados de moléculas con estructura tetraédrica abierta persisten en el agua, en el punto de congelación. Al aumentar la temperatura se rompen algunos de estos agregados, dando lugar a un nuevo aumento en la densidad del líquido; solo a 4°C la dilatación normal,

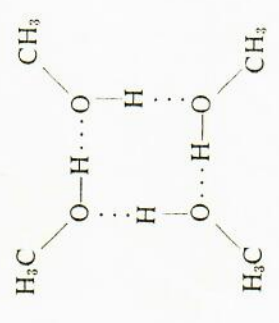
debida a un aumento en la agitación molecular, vence este efecto, y el agua comienza a mostrar la usual disminución de densidad que acompaña al aumento de temperatura.

La anormalmente grande constante dieléctrica del agua, responsable de su notable capacidad para disolver las sustancias iónicas, se debe a su facultad de formar enlaces de hidrógeno. Dos moléculas dipolares separadas tienen un poder para neutralizar un campo eléctrico aplicado mucho menor que el del complejo de las dos, con el momento dipolar duplicado. Las únicas sustancias con constantes dieléctricas superiores a 40 y con gran poder para disolver electrólitos son el agua, el fluoruro de hidrógeno líquido, el peróxido de hidrógeno y el cianuro de hidrógeno líquido (HCN). Todas ellas se polimerizan por formación de enlaces de hidrógeno.

La distancia O—H...O vale en el hielo 2,76 Å. Las investigaciones sobre el óxido de deuterio, hechas con difracción de neutrones, han dado el valor 1,00 Å para O—H, y 1,76 Å para H...O. En algunas sustancias con enlaces de hidrógeno más fuertes la distancia O—H...O solo mide 2,40 Å, y el átomo de hidrógeno parece estar a igual distancia entre los dos de oxígeno.

El calor de sublimación del hielo es de 51 kJ mol<sup>-1</sup>. Con los métodos descritos en la sección 11-4 podemos calcular que las fuerzas electrónicas de Van der Waals contribuyen con solo 11 kJ mol<sup>-1</sup>, con lo cual quedan 40 kJ mol<sup>-1</sup> para la energía de los dos enlaces de hidrógeno por molécula. Vemos, pues, que la energía del enlace de hidrógeno O—H...O, en el hielo, mide 20 kJ mol<sup>-1</sup>, solamente el 4,3% de la energía del enlace covalente O—H. Sin embargo, es suficientemente grande para que esta característica estructural ejerza un influjo importante sobre las propiedades del agua y otras sustancias.

En el vapor de metanol, CH<sub>3</sub>OH, se establece un equilibrio entre el monómero y el tetramero, (CH<sub>3</sub>OH)<sub>4</sub>. La estructura de este último es:



La entalpía de formación corresponde al valor 26 kJ mol<sup>-1</sup> para la energía del enlace del hidrógeno, algo mayor que para el hielo.

En general, la energía del enlace de hidrógeno es (en kJ mol<sup>-1</sup>) unas 15 a 20 veces la diferencia de electronegatividades entre el átomo electronegativo y el hidrógeno. Esta regla da la serie siguiente: de 28 a 38 kJ mol<sup>-1</sup> para F—H...F (valor experimental, 28 en (FH)<sub>6</sub>); de 21 a 28 kJ mol<sup>-1</sup> para el O—H...O (valor experimental, 28 en el dímero del ácido acético), y de 13 a 18 kJ mol<sup>-1</sup> para el N—H...N (valores experimentales en diversas sustancias,