

Lij. 21



**Universidad Nacional Autónoma
de México**

FACULTAD DE QUIMICA

**PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE FLUIDOS
CON PUENTES DE HIDROGENO**



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

QUIMICO

P R E S E N T A :

Gabriel Sánchez Zarza



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

INTRODUCCION	PAG. 2
CAPITULO I	
AGUA-EL DISOLVENTE UNIVERSAL	PAG. 5
CAPITULO II	
ENLACE PUENTE DE HIDROGENO	PAG. 16
CAPITULO III	
MODELOS DE AGUA LIQUIDA QUE TRATAN DE PREDECIR SUS PROPIEDADES Y ELUCIDAR SU ESTRUCTURA	PAG. 46
CAPITULO IV	
FORMALISMO, RESULTADOS Y CONCLUSIONES	PAG. 55
BIBLIOGRAFIA	PAG. 79

INTRODUCCION.

Aunque el agua es el líquido más corriente, no es el de estudio más sencillo. Estudiada desde hace más de doscientos años, a menudo se pregunta uno qué puede descubrirse de nuevo acerca del agua, ya que tiene en su haber más publicaciones y análisis teóricos que cualquier otra sustancia, no importa cual sea esta. Por otra parte la experiencia demuestra que tras haber creído agotado un tema, se revela un aspecto desconocido del mismo, que a la vez conlleva planteamientos inéditos. En el caso del agua, dada su importancia natural e industrial, los nuevos descubrimientos son frecuentes. Por ejemplo desde el punto de vista químico, es interesante constatar que el agua puede comportarse como un ácido fuerte y disolver el oro y el platino cuando interactúa con ciertas especies químicas. También el comportamiento físico del agua es hoy foco de interés y las conclusiones más pertinentes se deducen dando un nuevo significado a antiguas observaciones. Aparecen así nuevos fenómenos, cuya explicación requiere del descubrimiento de un concepto sintético global. Hablemos también del agua en un estado llamado vítreo, cuya existencia puede constatarse por la deposición de moléculas de agua a partir de la fase gaseosa. Estos trabajos reconocidos actualmente, constituyen un nuevo campo de investigación.

El agua presenta características interesantes entre 0° y 100°C ; así el agua es casi única desde el punto de vista de la variación de su densidad con respecto a la temperatura. Un experimento que prueba este comportamiento consiste en sumergir una bola de densidad superior a la del agua a 0°C . El hecho de que la esfera suba a la superficie del líquido cuando la temperatura aumenta de 0° a 4°C demuestra que la densidad del agua aumenta. Si la temperatura sobrepasa 4°C , la esfera retorna progresivamente al fondo del vaso: así, la densidad del

agua disminuye cuando la temperatura aumenta. Acabamos de poner de manifiesto la existencia de un máximo en la curva de variación de la densidad del agua en función de la temperatura. Como esta propiedad existen otras propiedades que tienen importantes consecuencias biológicas. Los investigadores han desarrollado una serie de teorías que tratan de describir tanto la estructura del agua, así como teorías que tratan de describir su comportamiento, algunos de ellos consideran al agua como una mezcla de dos o más componentes, donde varios de estos proponen que uno de los componentes son moléculas de agua que pueden formar puentes de hidrógeno intermoleculares. Los resultados de estas teorías se aproximan bastante al comportamiento experimental. Ya que estas teorías proponen que uno de los componentes de la mezcla sean moléculas de agua que pueden formar puentes de hidrógeno, es fundamental tener presente como los puentes de hidrógeno modifican las propiedades de las sustancias que pueden formarlos; así una de las modificaciones características debido a este tipo de enlaces es el de elevar el punto de ebullición, así como el punto de fusión de sustancias asociadas (sustancias que pueden formar puentes de hidrógeno intermoleculares) con respecto a las no asociadas. Con el estudio de los fenómenos físicos y químicos acerca del agua, los investigadores tienen respuestas más o menos elaboradas para explicar las propiedades del agua, pero queda una cuestión: ¿ por qué la naturaleza ha reservado las propiedades más raras a su elemento líquido más abundante ?

En este trabajo presentamos un modelo sencillo que nos permite predecir algunas de las propiedades del agua líquida. En el capítulo I se hace una breve revisión de las propiedades anómalas del agua y en el capítulo II se habla de como el enlace de hidrógeno modifica las propiedades fisicoquímicas de sustancias que pueden formar enlaces de hidrógeno con respecto a las que no lo pueden formar. En el

capítulo III se muestran los diferentes modelos que han tratado de describir el comportamiento anómalo del agua, mientras que en el capítulo IV se presenta el modelo de este trabajo, para describir al agua, así como los resultados obtenidos a partir de él.

No obstante que las referencias citadas no son recientes, algunas de ellas son trabajos experimentales que se considera que ya no requieren modificación alguna, las citas restantes son el pilar de estudios recientes acerca del agua, y de las sustancias no asociadas.

CAPITULO I

AGUA

La vida empezó en el agua³ hace unos 3000 millones de años y continúa ininterrumpidamente en ella. De hecho, el agua es el compuesto más abundante en cualquier organismo vivo, y representa aproximadamente las dos terceras partes de su peso total. No es mero accidente el surgimiento de la vida en nuestro planeta. El agua es abundante, tiene un punto de congelación bajo y un punto de ebullición alto.

Puesto que la tierra no es extremadamente fría ni caliente, la vida ha podido desarrollarse en un sistema líquido a una temperatura moderada. En el esquema del estado vivo el papel básico del agua es solamente el de aportar un sistema fluido en el cual puedan ocurrir los procesos fisicoquímicos de la vida. En otras palabras, es el disolvente biológico o, el disolvente del estado vivo. Como tal, es un nutriente esencial para todas las formas de vida. Examinaremos ahora las propiedades particulares del agua que apoyan sus funciones de disolvente y otras funciones biológicas.

Los iones existen solamente si el disolvente en el cual se forman evita su recombinación. Arrhenius fue el primero que estableció este concepto en defensa de su teoría de la ionización. El sugirió que un disolvente adecuado debería mantener muy bien la existencia de partículas con carga opuesta, minimizando las fuerzas de atracción entre ellas. Esta capacidad de un sistema para aislar partículas con carga opuesta de sus atracciones mutuas se denomina constante dieléctrica D . La relación de la constante dieléctrica y la fuerza de atracción (F) entre dos partículas que llevan una carga negativa y positiva (Q^- y Q^+ , respectivamente) separadas por una distancia r , está dada por la ley de Coulomb, la cual establece que

$$F = Q^-Q^+/Dr^2$$

Nótese que la fuerza de atracción se reduce en un medio con una constante dieléctrica grande. La tabla 1-1 muestra las constantes dieléctricas de algunos líquidos.

Tabla 1-1 Lista parcial de constantes dieléctricas de algunos líquidos³.

Sustancia	Constante dieléctrica
Agua	80.4
Metanol	33.6
Etanol	24.6
Amoniaco	17.3
Acido Acético	6.15
Cloroformo	4.81
Eter Etilico	4.34
Benceno	2.28
Tetracloruro de	2.24
Carbono	

Obsérvese que el agua tiene el valor más alto de todos. Existen de hecho pocas sustancias que poseen valores mayores que los de agua. El agua tiene otras propiedades que contribuyen a su importancia biológica. Debido a su alto calor de vaporización (540 cal/g cuando la temperatura es de 373.6 K), un organismo puede disipar gran cantidad de calor con la evaporación de pequeñas cantidades de agua. Dada su alta capacidad calorífica (se requiere 1 caloría para elevar la temperatura de 1 gramo de agua en 1 grado centígrado), un organismo puede absorber gran cantidad de calor sin un correspondiente cambio grande en su temperatura interna. De esta manera, ambas propiedades contribuyen al mantenimiento de una biotemperatura relativamente constante. La densidad del agua líquida tiene un valor máximo a 3.98 °C, y es mayor que la de hielo. En consecuencia, el hielo flota y preserva un medio ambiente capaz de permitir la existencia de incontables organis-

mos acuáticos. El agua es un buen conductor de la electricidad y de esta manera, contribuye a la transmisión eficiente del impulso nervioso, fenómeno básicamente eléctrico.

Todas estas propiedades son únicas para el agua. La explicación de este comportamiento reside por un lado en la estructura altamente polar de la molécula de agua, y esta es la base de su alta constante dieléctrica y también directamente responsable de su conductividad dieléctrica; por otro lado la explicación de las otras propiedades del agua residen en la interacción de sus moléculas a través del fenómeno denominado enlace de hidrógeno.

Se sabe que el enlace de hidrógeno² no está limitado sólo al agua. Por el contrario, es común a muchos sistemas, con el único requerimiento de que posean dipolos permanentes. Así pues, se tiene el ejemplo de los hidruros, en donde el enlace de hidrógeno juega un papel importante en las anomalías presentadas por NH_3 , H_2O , y HF , en los calores de sublimación y de fusión (fig 1-1) y también en el calor interno de vaporización (fig 1-2). El cociente del calor de vaporización entre el calor de fusión no presenta un comportamiento anómalo (fig 1-3), probando que las fuerzas del enlace de hidrógeno afectan a ambas cantidades en la misma forma, y que el orden de magnitud de

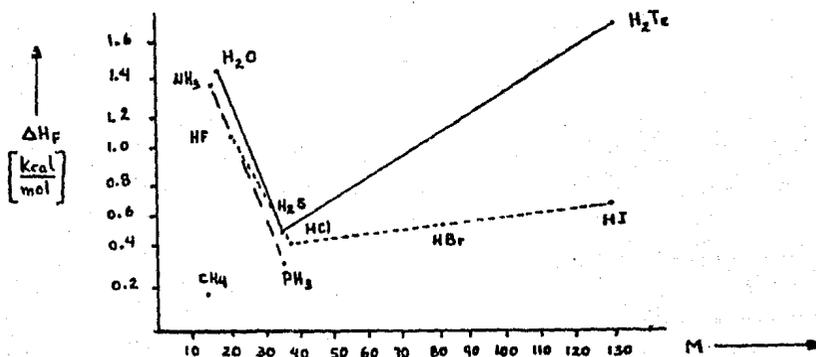


Fig. 1-1. Calor de fusión ΔH_F como función del peso molecular M , muestra anomalías en moléculas con enlace de hidrógeno².

este cociente para sustancias que forman enlaces de hidrógeno (NH_3 , H_2O , y HF) no se ve modificado apreciablemente por el calor de fusión.

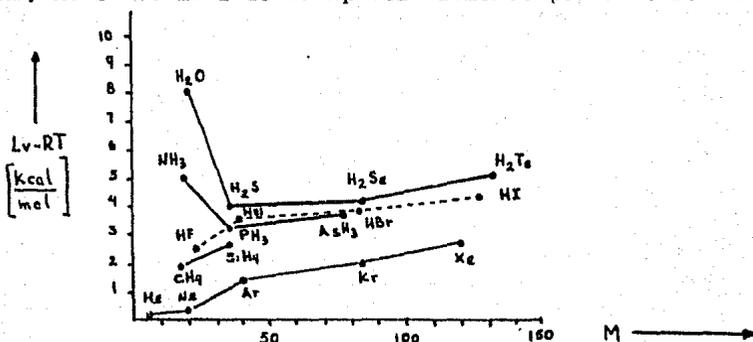


Fig. 1-2. El calor de vaporización interno ($L_v - RT$) a 760 mm de Hg como función del peso molecular es anormal en compuestos con enlace de hidrógeno².

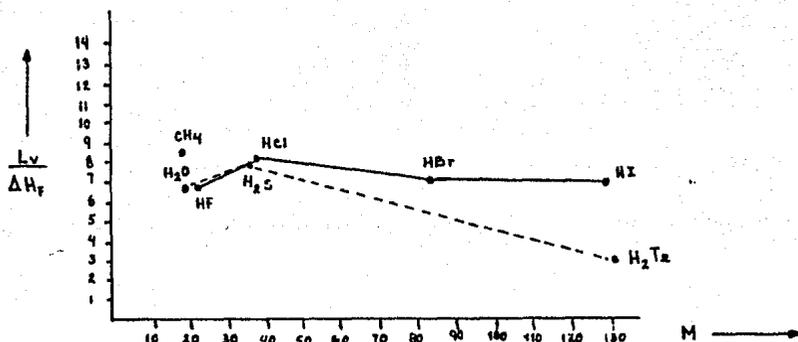


Fig. 1-3. El cociente del calor de vaporización entre el calor de fusión como función del peso molecular muestra pocas anomalías².

Por otro lado, las sustancias que pueden formar enlaces de hidrógeno (como H_2O , alcoholes, aminas primarias y secundarias) pueden variar la longitud de la cadena. En la fig. 1-4, se grafica la temperatura de ebullición de las sustancias como una función del número n de átomos de C, O, N, y F; en ella se observa que los hidrocarburos incapaces de formar enlaces de hidrógeno, aumentan su temperatura de ebullición T_b cuando aumenta el número de átomos de carbono C, mientras

que el aumento en la temperatura de ebullición T_b de los halogenuros de alquilo se debe a la presencia del halógeno y al aumento del número de átomos de carbono (ya que también son incapaces de formar enlaces de hidrógeno entre ellos). Para éteres se presenta un comportamiento similar al anterior, esto es, la T_b aumenta a causa del aumento en el número de átomos de carbono. Por último se observa que sustancias como el agua, alcoholes, aminas primarias y secundarias presentan una T_b alta; esto se debe a que entre ellos si es posible la formación de enlaces de hidrógeno. De tal figura vemos que los alcoholes tienen puntos de ebullición entre 50° y 165° , más altos que aquellos de las parafinas correspondientes. El agua, sin embargo, tiene un punto de ebullición 260° más alto que el metano (CH_4), no obstante que tiene el mismo peso molecular. Este efecto diferencial comparado con los alcoholes deriva del hecho que cada molécula de agua posee dos grupos aceptores, así como dos grupos donadores para enlazar átomos de hidrógeno en donde todos pueden estar saturados en una malla molecular. Por otro lado, vemos que el amoniaco tiene tres posibilidades de funcionar como un donador, pero sólo una como un aceptor. Esto hace imposible a los tres protones del amoniaco formar enlaces de hidrógeno.

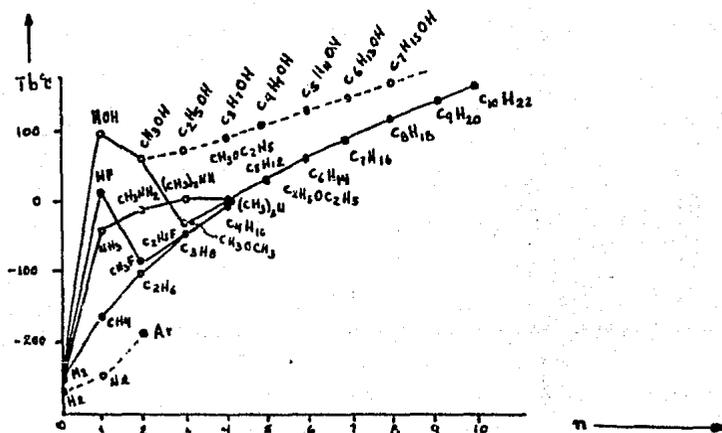


Fig. 1-4. Puntos de ebullición T_b como función de la suma de átomos de O, N, y C; claramente se observa la influencia de los enlaces de hidrógeno².

El HF posee tres funciones aceptoras, pero solamente una función donadora por molécula. Esto hace imposible saturar todas las funciones aceptoras.

Otras propiedades anómalas que presenta el agua⁴ son:

Temperatura de Máxima Densidad. A presión atmosférica, la temperatura de máxima densidad, esto es, la temperatura en que

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P = 0 \quad (1.1)$$

es de 3.98°C. A presiones más altas, la temperatura de máxima densidad se mueve hacia temperaturas más bajas, con una dependencia dada por

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{\rho \text{ máx}} = \frac{\left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T\right]_P}{\left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial T^2}\right)_P} \quad (1.2)$$

Kell⁵ estimó esta expresión a partir de la dependencia en la temperatura de la compresibilidad y de la expansividad térmica, y encontró que $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{\rho \text{ máx}} = -0.0200 \pm 0.0003$ grado/bar. Esta línea alcanza el equilibrio hielo-líquido a 4°C y 400 bars.

Al igual que el volumen a presión atmosférica, la compresibilidad isotérmica K_T ,

$$K_T = - \left[\frac{\partial (\ln V)}{\partial P} \right]_T = \left[\frac{\partial (\ln \rho)}{\partial P} \right]_T \quad (1.3)$$

pasa a través de un mínimo, que en este caso es cercano a 46.5°C.

Las determinaciones directas de cambios de volumen, si son causadas por temperatura o presión, son realizadas relativas a un vaso, y el cambio de volumen del vaso debe ser determinado en un experimento por separado. La compresibilidad isotérmica de fluidos puede ser obtenida de la velocidad del sonido U (u) por la relación

$$K_T = (V/u^2) + (T/VC_p) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2$$

La velocidad del sonido puede ser determinada con alta precisión, pero para la mayoría de los fluidos, los errores en $(\partial V/\partial T)_P^2/VC_p$, son más grandes que los errores en la determinación de la compresibilidad

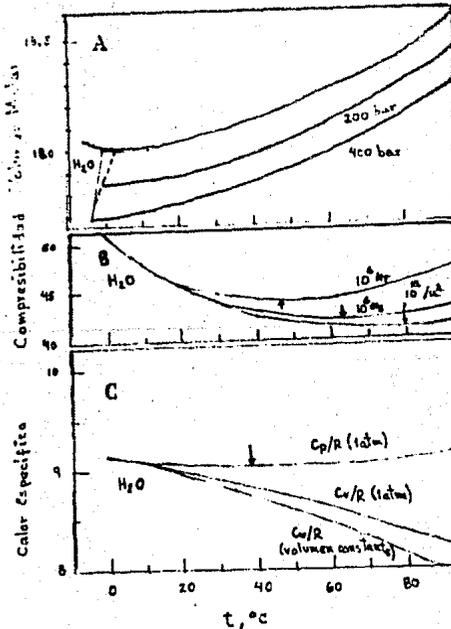


Fig. 1-5 Propiedades termodinámicas de agua líquida⁶. Las flechas verticales indican la temperatura extrema. (A) El volumen molar del agua a presión atmosférica y a bajas presiones. La línea punteada inferior izquierda muestra la temperatura de máxima densidad como una función de la presión. La línea fuerte a su izquierda marca la línea de enfriamiento a hielo Ih. (B) Funciones relacionadas a la compresibilidad isotérmica e isentrópica (B_T y B_S respectivamente). La unidad para B_S y B_T es bar^{-1} , y para $10^{12}/u^2$ es $\text{cm}^{-2}\text{seg}^2$. (C) Calor específico a presión constante C_p de H_2O a presión atmosférica, calor específico a volumen constante C_v a presión atmosférica, C_v a una densidad de 1000.0 Kg m^{-3} ; las tres coinciden a la temperatura de máxima densidad.

de un vaso y es por ello que el método directo es más utilizado. Sin embargo, como $(\partial V/\partial T)_P^2$ es cero a la temperatura de máxima densidad, la velocidad del sonido es el método preferido para agua a temperaturas no demasiado lejos del máximo de densidad. La compresibilidad isotérmica K_T tiene su mínimo en 46.5°C , pero no debe inferirse que esta temperatura tenga algún significado profundo en las propiedades del agua; por transformaciones simples podemos obtener otras funciones de contenido físico equivalente con extremo a otras temperaturas. Por ejemplo, la velocidad del sonido en agua que se determina por la ecuación $(\partial \rho/\partial P)_S = 1/u^2$, presenta un máximo a 74°C , mientras que la compresibilidad isentrópica K_S que es determinada por la expresión $K_S = [\partial(\ln V)/\partial P]_S$, presenta una temperatura extrema a 64°C ; ambas temperaturas difieren de 46.5°C que es el extremo para K_T . La existencia de estas temperaturas está relacionada al máximo en densidad pero es claro que no hay una temperatura única arriba de la cual el agua es un líquido normal y abajo de ella es peculiar.

La fig. 1-5 muestra el comportamiento experimental de la compresibilidad isotérmica, volumen molar, calor específico a presión constante, y calor específico a volumen constante con respecto a la temperatura, para agua.

El calor específico será considerado a presión constante, $C_p = (\partial H/\partial T)_P$, o a volumen constante, $C_v = (\partial U/\partial T)_V$; C_v es siempre menor que C_p , y la relación entre ellos involucra solamente la compresibilidad isotérmica y la expansión térmica isobárica, que dependen únicamente del volumen

$$C_p = C_v + T \frac{(\partial V/\partial T)_P}{(\partial V/\partial P)_T} \quad (1.5)$$

Los cambios isotérmicos de entalpía con presión, o de energía interna con volumen, al igual que los cambios isotérmicos de cualquier cantidad, también dependen solamente de propiedades de volumen

$$dH = C_p dT + \left[V - T (\partial V/\partial T)_P \right] dP \quad (1.6a)$$

$$dU = C_v dT + \left[T (\partial P/\partial T)_V - P \right] dV \quad (1.6b)$$

$$(\partial C_p / \partial P)_T = -T (\partial^2 V / \partial T^2)_P \quad (1.6c)$$

$$(\partial C_v / \partial V)_T = T (\partial^2 P / \partial T^2)_V \quad (1.6d)$$

Es así posible combinar a) un cálculo de entalpía o calor específico en el vapor diluido por métodos mecánico-estadísticos aplicados a datos espectroscópicos, con b) un cálculo del cambio de entalpía a partir de las ecuaciones de estado de vapor y líquido, más c) medidas de la entalpía de cambio de fase, para llegar a los valores de entalpía a presión alta. Esto puede ser preferible a medidas directas en algunos casos.

Por otro lado, el calor específico disminuye con el incremento de presión por una cantidad que puede ser calculada por la ecuación (1.6c). Se han efectuado pocas determinaciones para el líquido bajo presión a bajas temperaturas, y la mayoría de los valores obtenidos han sido de ecuaciones de estado basadas en medidas de volumen. Stimson⁷ ha presentado una serie de valores de C_p versus Temperatura a 1 atmósfera de presión para agua.

La velocidad del sonido⁸ en un medio depende de la densidad y de la compresibilidad, y así de la temperatura y presión. La velocidad del sonido en agua pura como función de la temperatura en el intervalo

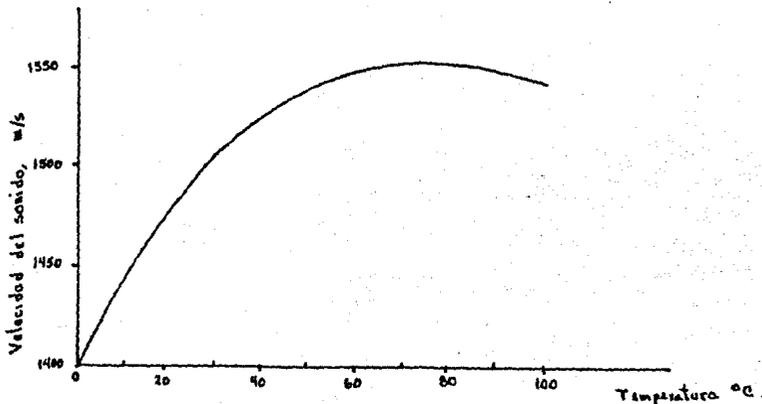


Fig. 1-6 Velocidad del sonido en agua pura como función de la temperatura⁸.

de 0° a 100°C se muestra en la figura 1-6. En agua marina, además de la influencia de la densidad y compresibilidad, la salinidad también es un factor para determinar la velocidad del sonido. Una absorción anómala encontrada en agua marina, pero no en agua dulce, es causada por la fuerte absorción de los electrólitos, especialmente por $MgSO_4$, un importante constituyente del agua marina. El efecto de este complejo hidratado en la viscosidad del agua es muy pronunciado. La conductividad térmica del agua⁴ es aproximadamente lineal entre 20° y 60°C, de acuerdo a la ecuación

$$\lambda = \lambda_0 (1 + \alpha t) \quad (1.7)$$

que es una ecuación general que describe la conductividad térmica de los líquidos. La conductividad térmica del agua pasa a través de un máximo cerca de 130°C (agua sobrecalentada). La figura 1-7 muestra la conductividad térmica de H_2O . Para la mayoría de los líquidos, la conductividad térmica decae con el incremento en la temperatura, pero para el agua, este comportamiento ocurre sólo arriba de 150°C. La conductividad térmica es otra propiedad en la cual el agua muestra un comportamiento anormal.

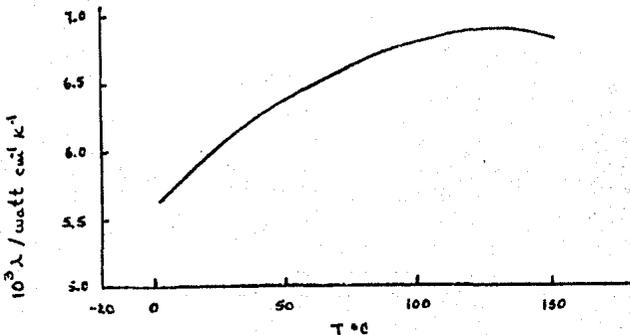


Fig. 1-7 Conductividad térmica λ de H_2O a presión atmosférica⁴.

Estudios estructurales para agua líquida.

Se ha intentado describir la estructura del agua líquida por tres funciones de distribución de pares atómicos $\epsilon_{OO}(r)$, $\epsilon_{OH}(r)$, y $\epsilon_{HH}(r)$; estas funciones han sido derivadas de datos de difracción de neutrones ^{8a}, y ellas proporcionan una prueba crucial y sensible a los modelos propuestos de agua líquida. Se ha encontrado que estudios de rayos x y de difracción de neutrones proporcionan datos que son consistentes con la descripción de que cada molécula de agua está rodeada por otras cuatro ^{8b}, la cual se mantiene unida por los enlaces de hidrógeno con una coordinación tetraédrica.

Hielo.

El hielo a 0°C tiene una estructura hexagonal. A temperaturas abajo de -80°C puede obtenerse una estructura cúbica, hay otras estructuras de cristal para hielo que se hacen más estables a altas presiones figura 1-8. En la forma hexagonal cada átomo de oxígeno ocupa el centro de un tetraedro formado por sus cuatro átomos de oxígeno más cercanos, como lo muestra la figura 1-9. Se propone que los átomos de hidrógeno permanezcan en cada una de las líneas que conectan el átomo central de oxígeno a sus cuatro vecinos más cercanos. Así el enlace

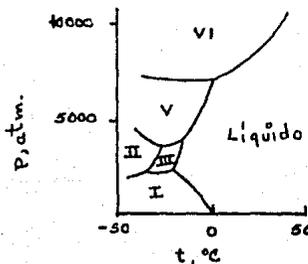


Fig. 1-8 Diagrama de fases para el agua a altas presiones ⁵⁴.

tetraédrico proporciona el máximo número de enlaces de hidrógeno, el arreglo espacial dá una estructura abierta (con respecto a agua líquida) con canales paralelos al eje C, estos vacíos ofrecen una explicación de por qué el hielo es menos denso que el agua líquida a 0°C .

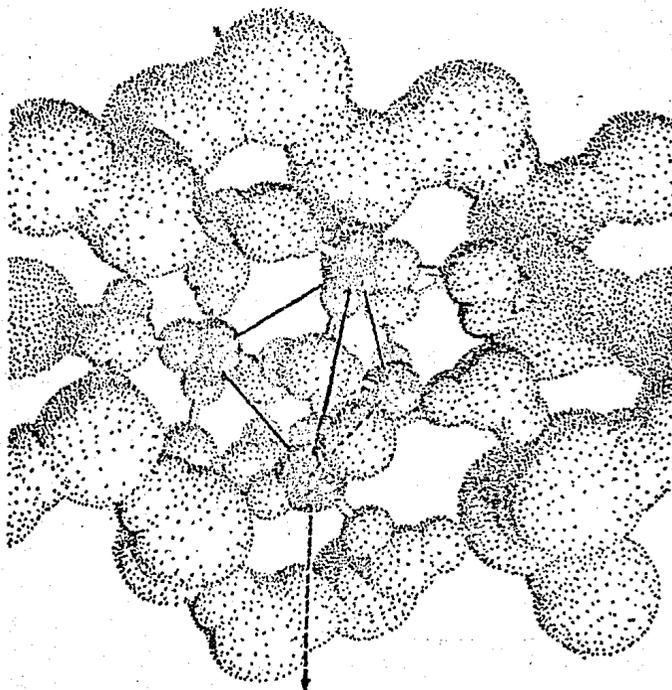


Fig. 1-9 Estructura del cristal de hielo: se enfatiza el arreglo tetraédrico de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo de oxígeno, (El eje C del cristal se indica por la línea punteada).

En el siguiente capítulo se examina como el enlace de hidrógeno modifica las propiedades físicas y químicas de compuestos que contienen grupos funcionales que pueden formar enlaces de hidrógeno.

CAPITULO II

PUENTE DE HIDROGENO

Introducción.

Se sabe que el agua es una sustancia que forma enlaces de hidrógeno y que las anomalías que presenta en sus propiedades se deben a este tipo de enlace; sabemos que el enlace de hidrógeno juega un papel importante en el comportamiento de las disoluciones acuosas, en propiedades como la presencia de temperaturas de consolubilidad superior e inferior, la elevación de la temperatura de ebullición, en el aumento de la densidad de la mezcla y en la disminución de su volumen molar. En este capítulo revisaremos que sustancias son capaces de formar este tipo de enlace, y cuales son sus propiedades más importantes.

¿ Que grupos forman enlaces de hidrógeno ?

Antes de dar una definición del enlace puente de hidrógeno con la ayuda de un criterio operacional, es conveniente tener presente el significado de la definición del enlace químico dada por Pauling . Pauling notó que los químicos hablan de enlaces cuando la conveniencia dicta identificar un grupo de átomos como una identidad, como un agregado estable. En este contexto entonces, es completamente correcto llamar al enlace puente de hidrógeno un "enlace", ya que la conveniencia dicta reconocer la existencia de agregados tales como dímeros de ácido fórmico y polímeros de etanol. Así la definición operacional debe estar basada en parte en un criterio para detectar agregados moleculares. La palabra "hidrógeno" en el nombre enlace puente de hidrógeno deja implícito que al menos un átomo de hidrógeno en el agregado tiene un papel único y específico. El enlace puente de hidrógeno involucra un átomo de hidrógeno enlazado a otro átomo. Se dice que existe un enlace de hidrógeno o enlace puente de hidrógeno entre un grupo

funcional A-H y un átomo o grupo de átomos B en la misma o en otra molécula cuando:

- 1) Hay evidencia de la formación de enlace (asociación o quelatación).
- 2) Hay evidencia de que este nuevo enlace entre A-H y B involucra específicamente al átomo de hidrógeno enlazado a A.

Algunos de los métodos clásicos que evidencian el criterio 1) son: crioscopia, presión de vapor, y densidad de vapor. Por supuesto algunas determinaciones que pueden satisfacer el criterio 2), pueden también ser suficientes para el criterio 1). Así para especificar el criterio 2), debemos apelar a una área de estudio más limitada, a datos espectroscópicos y de difracción. Los datos más definitivos son, sin duda, aquellos que indican posiciones de los átomos en el agregado molecular. Así, la difracción de rayos X, difracción de neutrones, y ciertos estudios de resonancia nuclear de sólidos, pueden proporcionar más o menos evidencia directa que hay átomos de hidrógeno que ocupan posiciones de proximidad cercana a otros átomos. El espectro de difracción de electrones puede proporcionar la misma información para especies gaseosas. Sin embargo, se obtienen más fácilmente los espectros de infrarrojo y Raman, que revelan el involucramiento específico de los átomos de hidrógeno por peculiaridades en sus grados de libertad vibracionales en el agregado molecular. Finalmente los estudios de resonancia magnética nuclear de alta resolución proporcionan una indicación del medio electrónico de los átomos de hidrógeno.

Ahora debemos examinar brevemente los sistemas con enlace puente de hidrógeno reconocidos universalmente; luego trataremos con los enlaces puente de hidrógeno menos reconocidos.

Sistemas con enlaces puente de hidrógeno reconocidos universalmente.

El enlace puente de hidrógeno, A-H...B, es usualmente considerado un enlace puente de hidrógeno en el cual un átomo de hidrógeno queda entre dos átomos electronegativos A y B, cercanamente espaciados. Los átomos A y B son usualmente átomos de Oxígeno, Nitrogeno o de

Flúor, y ocasionalmente de Cloro. Los compuestos generalmente aceptados como ácidos o bases con enlaces de hidrógeno son mostrados en la tabla 2-1. Así compuestos como H_2O que pueden actuar como un ácido o como una base, pueden formar enlaces de hidrógeno entre dos moléculas de agua (intermoleculares); el mismo tipo de enlace se presenta en HF, alcoholes alifáticos, NH_3 , en algunas aminas, y en p-fenoles. Compuestos como o-,m-fenoles, algunos éteres, y ácidos carboxílicos pueden formar enlaces de hidrógeno dentro de la misma molécula (intramoleculares).

Tabla 2-1. Compuestos con enlace puente de hidrógeno reconocido universalmente¹.

Acidos con enlace puente de hidrógeno		Bases con enlace puente de hidrógeno	
<u>A</u>	<u>Ejemplos</u>	<u>B</u>	<u>Ejemplos</u>
F	HF	F	F, HF
O	Ac. Carboxílicos	O	Ac. Carboxílicos
	Agua		Agua
	Alcoholes		Alcoholes
	Fenoles		Fenoles
	Oximas		Amidas
			Cetonas
			Aldehídos
			Eteres
			Esteres
N	Amidas	N	Aminas
	Pirrol		Piridinas
	Aminas		Amoniacó
	Amonio		Pirrol ^{9,10,11}

Criterio Operacional para determinar la formación de enlaces puente de hidrógeno.

En estos sistemas que presentan enlaces puente de hidrógeno reconocido universalmente, la formación de uno de estos enlaces $A-H \cdots B$ está acompañado por algunos efectos medibles: ocurren cambios en el espectro vibracional de $A-H$ y B ; la resonancia magnética de los protones se mueve a campos más bajos; la distancia $A \cdots B$ es corta, comparada con la suma de los radios de Van der Waals; las transiciones electrónicas del ácido o la base pueden cambiar; el peso molecular es mayor que el peso fórmula, como muestran los datos crioscópicos, de presión de vapor y densidad de vapor; y varias propiedades indican la asociación como el comportamiento dieléctrico, la solubilidad, el calor de mezclado, el volumen molar y la viscosidad.

De estos efectos, los espectroscópicos como son la intensidad del infrarrojo y la resonancia magnética protónica son los que determinan mejor la formación del enlace de hidrógeno, mientras que la frecuencia de infrarrojo es probablemente la más fácil de medir.

Existe una serie de sistemas que no están aceptados universalmente como sistemas que contengan enlaces de hidrógeno; sin embargo, haciendo uso de una tabla de electronegatividades o utilizando los criterios definidos para identificar al enlace de hidrógeno, podemos saber si estos sistemas lo presentan.

Por ejemplo, existen evidencias proporcionadas por Dulmage y Lipscomb¹² referentes a la estructura cristalina del HCN, que muestra cadenas lineales infinitas y distancias cortas entre $C \cdots N$ a lo largo de la dirección $C-H \cdots N$. Por otro lado Hoffman y Horning¹³ encontraron cambios poco usuales en el espectro del infrarrojo del HCN en la solidificación del vapor, y concluyeron que los cambios estructurales acompañan la formación del enlace de hidrógeno en el cristal. También existen determinaciones dieléctricas¹⁴, así como datos PVT¹⁵ que proporcionan evidencias de asociación.

Otro ejemplo lo encontramos en el acetileno, en el cual la evidencia

de enlace de hidrógeno acetilénico C-H es buena. Standford y Gordy^{15, 17, 18} encontraron cambios en el espectro vibracional del C-H acetilénico del fenilacetileno disuelto en distintas bases. Otro tipo de evidencias se refiere a la solubilidad de los compuestos acetilénicos en varias bases. McKinnis¹⁹, por ejemplo supone que la solubilidad está dominada por la interacción del enlace puente de hidrógeno, y es posible correlacionarla con la electronegatividad del átomo base^{19, 20}.

Existe incertidumbre referente al enlace de hidrógeno en el enlace C-H aldehídico; Schneider y Berstein¹ no encontraron evidencia de hidrógeno enlazado en el espectro de infrarrojo del formaldehído sólido y del acetaldehído. En contraste, el dato de infrarrojo ha sido citado como evidencia de enlace puente de hidrógeno por Pinchas²¹. Zellhofer, Marwell y Copley²² midieron la solubilidad de varios metanos y etanos halogenados en disolventes que contienen oxígeno, e interpretaron la alta solubilidad de estos compuestos halogenados en los disolventes básicos como evidencia de enlaces puente de hidrógeno. Ellos sugirieron que un átomo de hidrógeno unido a un carbono, puede formar un puente de hidrógeno con algún átomo de oxígeno presente en el disolvente básico²³.

Varios investigadores han postulado que los enlaces C-H en las posiciones α a un éter, a un oxígeno o a un grupo carbonilo, pueden formar puentes de hidrógeno intramoleculares, por ejemplo: ácido butírico, ciclopentanona, dioxano, dimetiloxalato entre otros¹.

Los compuestos de azufre también pueden formar enlaces de hidrógeno, como los mercaptanos. Se ha encontrado que el grupo S-H muestra un comportamiento específico de asociación de puentes de hidrógeno con bases fuertes, y parece probable que este grupo S-H es relativamente débil cuando es donador de protones, lo que cuenta para la ausencia de enlaces puente de hidrógeno en algunos sistemas, como se muestra en el trabajo de Plant, Torbell y Whitemann²⁴.

Los compuestos aromáticos pueden formar enlaces puente de hidrógeno

cuando actúan como bases. Existe evidencia con referencia a la formación de estos enlaces para compuestos aromáticos, obtenida de estudios de espectros de infrarrojo y Raman. Entre ellos está el de Huggins y Pimentel²⁵ que muestra que el benceno, siendo una base débil, tiene un comportamiento que se correlaciona muy bien con el criterio operacional dado para sistemas con enlaces puente de hidrógeno reconocido universalmente. También existen datos de solubilidad que revelan asociación, en donde los compuestos aromáticos actúan como disolventes, como por ejemplo de HCl o de H₂O²⁶. En conclusión los datos apoyan fuertemente la existencia de complejos entre ácidos y compuestos aromáticos actuando como bases, donde las bases deben ser un buen donador de electrones, pero no necesariamente un grupo altamente electro-negativo para formar enlaces puente de hidrógeno.

El boro también puede formar puentes de hidrógeno¹, no obstante que tiene una electronegatividad de 2.0, menor que la del hidrógeno de 2.1, asignadas por Pauling, y no cumple con los requisitos de una buena base. Evidencia de que el boro puede formar enlaces puente de hidrógeno se muestra en los espectros de infrarrojo de varios alquilboranos presentados por Shapiro, Wilson y Lehman²⁷, así como las determinaciones de resonancia protónica presentada por Ogg²⁸. Se ha encontrado que la mayoría de la evidencia disponible, está en favor de la llamada interacción de enlace puente de hidrógeno en un puente borano: las estructuras de borano involucran átomos de hidrógeno múltiplemente enlazado los enlaces B-H son largos, la frecuencia de alargamiento disminuye, y su intensidad es alta comparada a los enlaces normales B-H; la resonancia protónica proporciona la conclusión de que el protón puente está específicamente involucrado en una situación de enlace poco usual. Todas estas evidencias concuerdan con el criterio operacional dado para la formación de enlaces puente de hidrógeno.

Hasta el momento se ha dado una definición operacional del puente de hidrógeno, así como una clasificación de compuestos o grupos de átomos que pueden formarlos; sin embargo no se han definido las dos clases

de puente de hidrógeno que son: enlace puente de hidrógeno intermolecular y enlace puente de hidrógeno intramolecular.

El enlace puente de hidrógeno intermolecular involucra la asociación de dos moléculas de la misma o diferente especie. Tales asociaciones no están limitadas a uniones dimericas, sino que ocurren en múltiples arreglos, como en el caso del agua y HF líquido, y estos arreglos se presentan comunmente en alcoholes, fenoles, amidas, proteínas, polipeptidos y en materiales polihidroxiorgánicos e inorgánicos. El enlace puente de hidrógeno intermolecular puede producir cadenas, anillos o redes tridimensionales.

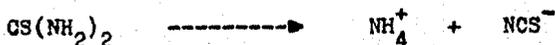
Por otro lado, el enlace de hidrógeno intramolecular se forma entre grupos pertenecientes a la misma molécula. Este proceso fue primero llamado quelatación ya que en algunas moléculas la formación de un anillo por un puente de hidrógeno es como la acción de una tenaza o pinza de cangrejo. Una gran parte de este pintoresco modelo se pierde en proteínas y en otras moléculas grandes que forman enlaces puente de hidrógeno intramolecular. Se usará el término quelato y enlace puente de hidrógeno intramolecular indistintamente.

Puente de Hidrógeno como Enlace Químico.

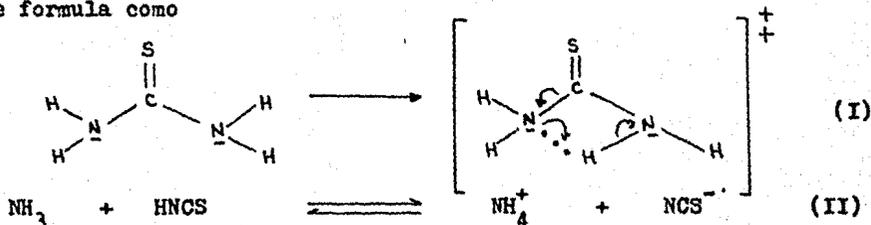
Las propiedades de cualquier combinación de un compuesto de la columna de los ácidos con alguna base de la tabla 2-1, se ven afectadas por la formación del enlace puente de hidrógeno. Esto es, cualquier enlace de hidrógeno intra o intermolecular puede ser un factor importante en la determinación de la velocidad y del mecanismo de reacción.

En seguida consideramos reacciones en donde el enlace de hidrógeno entre moléculas puede afectar la velocidad de reacción tomando parte en la reacción o alterando las propiedades de un reactivo. Por ejemplo Shaw y colaboradores²⁹ han desarrollado una serie de artículos sobre la descomposición de las tioureas; la descomposición es de primer orden, es independiente de la fuerza iónica y de la concentración de protones en un amplio intervalo de concentraciones. La reacción de

descomposición es



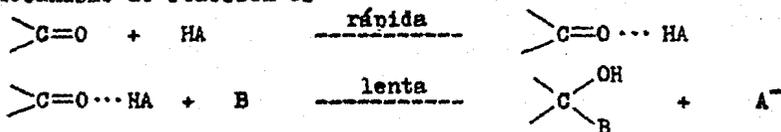
El posible mecanismo de reacción para la descomposición de la tiourea se formula como



La formación del complejo activado en la etapa (I) involucra la transferencia intramolecular de un ión hidrógeno de un átomo de nitrógeno al siguiente. Esta etapa puede entenderse suponiendo una atracción del protón de N por el par electrónico libre del otro átomo N'. Cuando se trata de metil, dimetil o trimetiltioureas³⁰ el mecanismo de reacción es similar, y se obtienen como productos de reacción metilamina, dimetilamina, y trimetilamina. En el caso de tetrametiltioureas no se observa descomposición, lo cual establece que es necesario que haya un átomo de hidrógeno enlazado a un átomo de nitrógeno para que la descomposición se lleve a cabo. Ello proporciona una fuerte evidencia para concluir que los grupos metilo no migran y que la descomposición se lleva a cabo por la transferencia intramolecular de hidrógeno y la disociación del complejo activado.

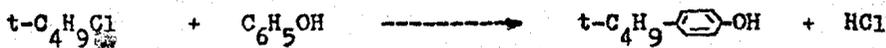
Otro ejemplo lo encontramos en la cinética de formación de la cianhidrina a partir de acetaldehído, propionaldehído y acetona³¹. Se ha encontrado que las reacciones de estos compuestos carbonilo con HCN a 25°C siguen una ecuación de segundo orden, y el efecto salino en la cinética es muy pequeño. El acetaldehído y el propionaldehído reaccionan cuantitativamente con HCN, mientras que la acetona no lo hace.

El mecanismo de reacción es

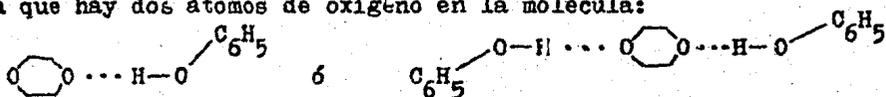


donde HA es cualquier ácido y B un agente nucleofílico, por ejemplo CN^- .

Un último ejemplo lo encontramos en la inhibición de la reacción de alquilación de fenol por dioxano³². Se ha observado que la reacción de alquilación de fenol por cloruro de terbutilo es inhibida cuando el fenol contiene cerca del 21% en mol de dioxano:



Hay por lo menos tres hipótesis que se refieren a la función del dioxano. Puede servir sólo para diluir los reactivos, o puede formar complejos con el fenol, via enlace de hidrógeno; tales complejos evitan que el fenol participe en la reacción de alquilación. En el caso del dioxano, el complejo puede ser 1:1, o 2:1 (fenol a dioxano) ya que hay dos átomos de oxígeno en la molécula:



Enlace de Hidrógeno Intramolecular.

Muchas sustancias importantes como proteínas, polipéptidos, azúcares, ligninas y otras sustancias de tejidos vivos tienen estructura y propiedades que están determinadas por enlaces de hidrógeno intramolecular. Aunque este enlace de hidrógeno tiene algunas características en común con el enlace de hidrógeno intermolecular, hay diferencias apreciables que son:

- 1.- Los enlaces de hidrógenos intramoleculares ocurren común y generalmente en anillos de 5, 6 o 7 átomos.
- 2.- La formación de un enlace de hidrógeno intramolecular no causa comportamiento anormal, tal como desviaciones de las leyes ideales de los gases y soluciones. Esta diferencia del enlace de hidrógeno intermolecular es debida a la ausencia de asociación.
- 3.- La generalización del punto 2 proporciona un criterio para iden-

tificar enlaces de hidrógeno intramoleculares. Cuando grupos que enlazan hidrógeno están presentes, pero falta la evidencia usual de asociación, podemos inferir que la capacidad de enlazamiento de hidrógeno ha sido utilizada internamente. Esta prueba es aún más convincente si son observados los cambios característicos del espectro de infrarrojo, pero no están acompañados por indicaciones de asociación.

- 4.- Las pruebas más directas y fácilmente obtenibles para distinguir enlaces de hidrógeno intramoleculares de la asociación, es la observación de los cambios en los espectros de infrarrojo y Raman a bajas concentraciones y presiones. El enlace de hidrógeno intermolecular (y sus características espectrales) desaparecen a bajas concentraciones de disolventes inertes, mientras el enlace de hidrógeno intramolecular no desaparece bajo estas condiciones.

Puente de Hidrógeno como Enlace de Asociación.

A continuación se presentan una serie de propiedades físicas y químicas de sustancias que contienen grupos funcionales que pueden formar enlaces puente de hidrógeno. Estas propiedades se ven modificadas por los enlaces puente de hidrógeno intermoleculares.

Punto de Fusión y de Ebullición.

Los enlaces puente de hidrógeno intermoleculares son los causantes de puntos de fusión y de ebullición elevados, siendo probablemente el punto de ebullición del agua la evidencia más citada de presencia de enlace puente de hidrógeno intermolecular. La tabla 2-2 presenta una comparación de los puntos de fusión y de ebullición de sustancias asociadas (+) con compuestos de tamaño similar que no presentan tal asociación.

Tabla 2-2. Comparación de los puntos de fusión y de ebullición de las sustancias con enlace puente de hidrógeno intermolecular (+) con compuestos de tamaño similar no asociados.

Compuesto	Punto de Fusión (K)	Punto de Ebullición (K)
H ₂ O (+)	273	373
H ₂ S	190	211
Ac. Acético (+)	290	391
Isobutano	128	263
p-Xileno	286	411
Etanol (+)	156	351
Dimetiléter	135	249
Propano	83	231
Hexano	179	342
Metilamina (+)	181	267
Etano	101	185

El estudio de líquidos puros y de soluciones ha recibido mayor atención desde el punto de vista experimental por métodos no espectroscópicos de detección. Los principales métodos de estudio de la fase líquida son las determinaciones de presión de vapor, crioscopia, solubilidad y estudios de reparto. Se han aplicado en menor grado estudios de índices de refracción, paracoro, conductividad térmica, velocidad acústica, presión osmótica y medidas de susceptibilidad magnética a sustancias con enlace puente de hidrógeno. Una manera de determinar la existencia de enlace puente de hidrógeno en soluciones es como la descrita para gases, en la que las propiedades son comparadas con valores calculados de las leyes ideales. Desviaciones de tales relaciones como la ley de Raoult pueden ser causadas por la presencia de enlaces puente de hidrógeno y otros factores como la diferencia en presión interna, polaridad, o tamaño molecular de los componentes.

Presión de Vapor, Puntos de Ebullición y Azeótropos.

En las disoluciones la interacción o interferencia entre moléculas puede observarse en gráficas composición versus presión de vapor o versus temperatura de ebullición. Desviaciones del comportamiento ideal producen curvas con extremos. Esto es, las desviaciones positivas dan un máximo en las curvas de presión de vapor, un mínimo en la temperatura de ebullición y un azeótropo con un mínimo en la temperatura de ebullición. La interpretación molecular de las desviaciones con respecto a la ley de Raoult es la siguiente. Si las atracciones intermoleculares A-B son más débiles que las A-A y B-B, la vaporización de las moléculas A y B en la disolución será más fácil que en los líquidos puros y las presiones parciales de vapor serán más altas que las dadas por la ley de Raoult (la cual está basada en que las interacciones A-A, A-B, y B-B son iguales). Si las atracciones A-B son más fuertes que las A-A y B-B, obtenemos desviaciones negativas respecto a la ley de Raoult. Si las atracciones A-B son más fuertes que las A-A pero más débiles que las B-B, el componente A presentará desviaciones negativas respecto a la ley de Raoult y B las tendrá positivas.

Las mezclas de sustancias con enlaces puente de hidrógeno pueden mostrar desviaciones positivas o negativas a la ley de Raoult, dependiendo de la fuerza relativa del enlace puente de hidrógeno entre moléculas diferentes. Por ejemplo, el sistema acetona-cloroformo forma un azeótropo con máximo en la temperatura de ebullición; por el contrario el sistema agua-acetona no presenta comportamiento azeotrópico. En el primer caso no hay enlaces de hidrógeno presentes en los componentes puros y los puentes de hidrógeno se forman en la mezcla. Esto da una desviación negativa a la ley de Raoult y un azeótropo máximo. En el segundo caso, la asociación en el agua causa una competencia entre el enlace puente de hidrógeno agua-agua y la formación del puente de hidrógeno agua-acetona, y esencialmente no resultan desviaciones a la ley de Raoult.

Ewell, Harrison y Berg³³ dispusieron una clasificación compacta basada en la posibilidad de enlace puente de hidrógeno de clases genéricas de compuestos orgánicos. Ella permite una predicción cualitativa de la formación (o ausencia) de azeótropos y sus tipos; sin embargo, debe tenerse en mente que es útil correlacionar otras propiedades. La tabla 2-3 clasifica a los compuestos por el tipo de enlace de hidrógeno, y proporciona ejemplos de sistemas que lo contienen.

Tabla 2-3 Clasificación de los compuestos por el tipo de enlace puente de hidrógeno.¹

Clase de Compuestos	Moléculas que lo contienen	Ejemplos	
	Donador de Protones (Grupos Acidos)	Donador de Electrones (Grupos Básicos)	
A	Si	No	Principalmente compuestos halogenados con suficientes halógenos para activar los hidrógenos: CHCl_3 , C_2HCl_5 , etc. y posiblemente protones del C_2H_2 .
AB	Si	No	H_2O , Alcoholes, Ac. Carboxílicos, Aminas primarias y secundarias.
B	No	Si	Cetonas, Aldehídos, Eteres, Aminas terciarias, Esteres, Olefinas.
N	No	No	Hidrocarburos saturados, CS_2 , CCl_4 .

La tabla 2-4 describe los cambios del enlace puente de hidrógeno en el mezclado, y el tipo de desviación, junto con algunos ejemplos¹.

Tabla 2-4 Efecto de mezclar líquidos con enlaces puente de hidrógeno en el punto de ebullición¹.

Clases de Mezclas	Desviación de la ley de Raoult	Cambio del enlace de hidrógeno en la mezcla	Ejemplos
1.- AB + N	Siempre +	Enlaces de hidrógeno rotos solamente	Ac. butírico + o, m, ó p-Xileno (mín). hexanol + 2,7 dimetilooctano (mín).
2.- B + A	Siempre -	Solamente se forman enlaces de hidrógeno	Acetona + Cloroformo (máx), pentaclo-roetano + ciclohexa-nona (máx), Butóxido + Cloroformo (máx).
3.- AB + A	Casi siem-pre +	Ruptura y formación de enlaces de hidrógeno- romviendose usualmente los más importantes	Metanol + Cloroformo (mín), pentaclo-roetano + Ac. butírico (mín), 1,1,2, 2-tetraclorometano + glicol (mín).
4.- AB + AB	Usualmente +	Ruptura y formación de enlaces de hidrógeno	Etanol + Agua (mín), Agua + Hidracina (máx) Agua + Ac. Fórnico (máx), Agua + Alcohol Alílico (mín).

continuación de la tabla 2-4.

Clases de Mezclas	Desviación de la ley de Raoult	Cambio del enlace de hidrógeno en la mezcla	Ejemplos
5.- AB + B	Usualmente +	Ruptura y formación de enlaces de hidrógeno	Dioxano + Agua (mín), Ac. Fórmico + Dioxano (máx), Metanol + Acetona (mín), 2-butanona + butilamina (mín), Ac. Acético + Piridina (máx), Metilamina + 1,3-butadieno (mín), Metanol + Formiato de etilo (mín), Metanol + Benceno (mín).
6.- B + B A + A N + N A + N B + N	Cuasi ideal	Ningún enlace de hidrógeno involucrado	Acetona + n-hexano (mín), Benceno + metilciclohexano (mín), Propiléter + Trimetilamina (mín), Metilmercaptano + Butano (mín), 2-butanona + Benceno (mín).

La tabla 2-5 muestra el poder predictivo moderadamente bueno de la clasificación de Ewell et. al.³³ cuando se aplicó a 182 soluciones binarias.

Tabla 2-5 Comparación del comportamiento binario predicho por Ewell et. al.³³ y el comportamiento observado experimentalmente.¹

En las cuatro columnas del centro, la línea superior muestra el comportamiento predicho; le sigue el número de casos encontrados en acuerdo con la predicción; el último es el número de casos opuestos a la predicción.

Componente 1	Comportamiento Azeótropico con el componente 2 de				Número predicho dividido por el total.
	Clase A mín	Clase B Usualmente mín	Clase AB mín o NA	Clase N mín	
Clase AB (H ₂ O)	11 0	39 3	29 4	6 0	85/92= 0.92
	mín	Usualmente mín	mín o NA	mín	
Clase AB (Ac. Fórmico)	6 0	10 6	0 2	23 0	39/47= 0.83
	mín o NA	máx	mín	mín o NA	
Clase A (CHCl ₃)	0 0	10 5	3 1	5 1	18/25= 0.72
	máx	mín o NA	Usualmente	mín o NA	
Clase B (Acetona)	1 1	5 0	2 4	5 0	13/18= 0.72
			mín		

NA= no azeótropico

Solubilidad ¹

El enlace de hidrógeno juega varios papeles en la determinación de la solubilidad, al igual que influye en las curvas de presión de vapor y en el comportamiento azeótropico. La solubilidad puede clasificarse en el mismo orden que en la tabla 2-4; se obtienen seis tipos de mezclas con solubilidades mutuas que son:

Solubilidad	Mezcla	Ejemplos
1) Baja	AB + N	H ₂ O + CS ₂
2) Alta	B + A	Acetona + CHCl ₃
3) Intermedia (dependiendo de la fuerza relativa de ruptura y formación de los enlaces)	AB + A	CH ₃ OH + CHCl ₃
4) Intermedia	AB + AB	Etanol + Agua
5)	AB + AB	Ac. Fórmico + Dioxano
6) No determinada por los enlaces de hidrógeno (variable, dependiendo de la polaridad y de las fuerzas de dispersión)	B + B	Eter etílico + n-hexano
	A + A	CHCl ₃ + CH ₂ Cl ₂
	N + N	CCl ₄ + n-pentano
	A + N	Butano + Metilmercaptano
	B + N	Acetona + Butano

El efecto general del enlace de hidrógeno en la solubilidad puede ser expresado como sigue:

- 1.- Sustancias disociadas que tienen grupos con hidrógeno enlazable (Clase A y B) tienden a ser solubles en un disolvente que puede

suplir al otro elemento del par en una interacción de enlace de hidrógeno.

- 2.- La asociación entre moléculas de un componente en una mezcla (Clase AB), tiende a causar baja solubilidad en disolventes de la clase N, mientras que en otras clases la solubilidad puede ser alta o baja. Si la interacción soluto-disolvente es relativamente fuerte a la atracción mutua la solubilidad es alta, y es baja para la relación inversa.
- 3.- Los compuestos con enlace de hidrógeno intramolecular no se comportan como las especies AB, no obstante que tienen ambos grupos ácidos y básicos. Ellos pueden comportarse como clase N o clase B, y tienden a mostrar comportamiento normal.

Como un ejemplo, considérese dietiléter y cloroformo; estos compuestos son miscibles uno con otro, pero su solubilidad en agua no es alta (7.5% para éter, menos de 1% para cloroformo), estos compuestos no pueden competir con el fuerte enlace de hidrógeno en agua.

La formación de los puentes de hidrógeno por el hidrógeno del enlace C-H no está bien aceptada, como en el caso de los enlaces O...H y N...H. El trabajo de Zellhofer, Marwell y Copley³⁴ sobre solubilidad parcial de hidrocarburos clorados, contiene las siguientes conclusiones:

- 1.- El protón del grupo C-H puede enlazar hidrógeno, al menos cuando está activado por un halógeno.
- 2.- Los éteres, aldehídos, cetonas y trialkilaminas como bases, forman fuertes enlaces de hidrógeno y son los mejores disolventes para compuestos que contienen hidrógenos lábiles.
- 3.- Los ácidos, alcoholes, amidas y oximas forman fuertes complejos entre moléculas de disolvente, y como resultado, no son buenos disolventes.

Otro fenómeno de solubilidad que puede depender parcialmente del enlace de hidrógeno es la temperatura de consolubilidad o la temperatura de solución crítica en mezclas que presentan una región de composi-

ción en la que se observa inmiscibilidad. Arriba de la temperatura de consolubilidad inferior, los componentes son miscibles en el intervalo completo de composición. La figura 2-1 muestra tales curvas para soluciones acuosas de 2,4- y 2,5-dimetilpiridina, como fue reportado por Andon y Cox³⁵.

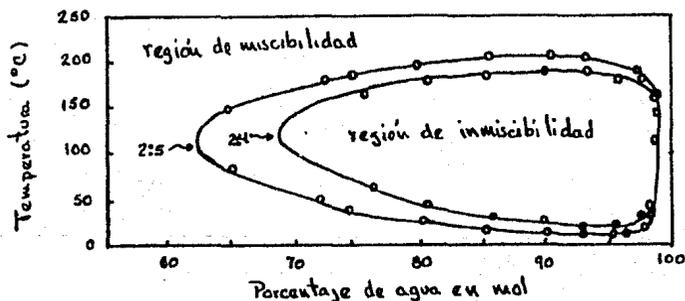


Fig. 2-1. Curvas de solubilidad para algunas dimetilpiridinas en agua³⁵.

Los valores de los puntos críticos superiores han podido explicarse por diferentes teorías, como la teoría de soluciones regulares, pero los puntos críticos inferiores son más difíciles de tratar. Copp y Everett¹ han discutido los factores termodinámicos y estructurales necesarios para el comportamiento de la solución en la región crítica, y concluyeron que una condición necesaria para la existencia de los puntos críticos inferiores, es que los componentes se pueden "asociar".

El enlace de hidrógeno es un tipo importante de asociación, y las sustancias con hidrógeno enlazable dominan la lista de sustancias conocidas para formar soluciones críticas inferiores. Ellas son comúnmente mezclas de la clase AB (H_2O , alcoholes, glicoles) con la clase B (aminas, cetonas, éteres)^{35a}. Andon, Cox y Herrington¹ concluyeron que el enlace de hidrógeno y la ionización tienen un papel importante en la producción de las temperaturas de consolubilidad inferior.

Calor de Mezclado.

Cuando en una mezcla se forman enlaces de hidrógeno, el calor de mezclado es un número negativo más grande que el de los componentes individuales. Al igual que en el caso de la solubilidad, al mezclar dos compuestos que se encuentran clasificados en la tabla 2-3 se romperá un equilibrio y debe alcanzarse otro en donde coexistan los compuestos que forman la mezcla; esto implica un cambio en el ΔH de mezclado pudiendo ser éste más alto o más bajo que el de las soluciones disociadas. La tabla 2-6 muestra el calor de mezclado relacionado al tipo de enlaces de hidrógeno para mezclas y también incluye una comparación de la tendencia real del calor de mezclado con aquella predicha por la tabla 2-4.

Tabla 2-6 Calor de mezclado relacionado al tipo de enlace de hidrógeno¹.

Clase de Mezcla	Cambio de Temperatura	
	Predicción de la tabla 2-4	Experimental
		Disminuye Aumenta
1.- AB + N	Disminuye	87M 0
2.- B + A	Aumenta	10 56G
3.- AB + A	Usualmente	
4.- AB + AB	disminuye	98 48
5.- AB + B		
6.- B + B		
A + A	Ningún efecto	
N + N	o disminuye	215P 116P
A + N		
B + N		

Efecto promedio medio (M), grande (G), pequeño (P) para cada tipo de mezcla.

En general, las predicciones son lo suficientemente buenas para ser utilizadas, y el éxito predictivo es alto para los dos tipos de mezclas listados en 1 y 2, que involucran solamente la formación o ruptura de enlaces de hidrógeno.

Reparto.

Otro fenómeno relacionado a la solubilidad y también afectado por el enlace de hidrógeno es el reparto o distribución de una sustancia entre dos líquidos. El coeficiente de reparto, k , es la razón de concentraciones de equilibrio necesaria para producir un potencial químico igual del soluto en los dos líquidos. Por ejemplo, la razón será alta si el enlace de hidrógeno aumenta la solubilidad en el numerador de k . Es importante indicar que hay varias características que han restringido la utilidad del método. Entre ellas está la asociación de un tercer componente con uno o ambos disolventes, el cambio en solubilidad mutua de los disolventes que el soluto puede causar, y la ionización en uno o en ambos disolventes. Así resulta que las interpretaciones cuantitativas confiables son posibles solamente para sistemas más simples. Está bien establecido que k varía para diferentes combinaciones de disolventes de una manera generalmente predecible a partir de la solubilidad del soluto en los disolventes. La tabla 2-7 muestra valores de k de la distribución de unos cuantos miembros de una serie de ácidos grasos entre varias combinaciones de disolventes orgánicos y agua. Valores altos de k reflejan concentraciones relativamente grandes de la capa acuosa, y valores bajos de la concentración de soluto en la fase orgánica.

Hay varias implicaciones a los estudios de reparto, la presencia de al menos tres componentes implica muchas posibilidades de interacción, la más importante es el efecto de las solubilidades mutuas de dos fases disolventes. Ninguno de los dos disolventes son perfectamente inmiscibles, y por tanto, el dato siempre se refiere a la distribución de un componente entre dos líquidos binarios. El efecto de una peque-

La cantidad de disolvente disuelto puede ser grande. Por ejemplo, una prueba útil para distinguir enlaces de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares es la determinación de los puntos de fusión "seco" y "mojado". Una pequeña cantidad de agua que se disuelve en

Tabla 2-7 Coeficientes de Reparto (k) de algunos ácidos grasos en sistemas de disolventes orgánicos y agua¹.

$$k = \frac{\text{concentración de ácido en agua}}{\text{concentración de ácido en el disolvente orgánico}}$$

$$T = 25 \pm 2^{\circ}\text{C}$$

Acido Disolventes orgánicos y clases de enlaces de hidrógeno

	Butanol	Acetato de etilo	Eter	CCl ₄	CHCl ₃
	AB	B	B	N	A
Fórmico	1.2	1.7	3.1	-	-
Acético	0.91	1.5	2.3	50	-
Propiónico	0.36	0.45	0.67	1.8	5.6
Butírico	0.14	0.18	0.19	0.39	1.2

Tabla 2-8 Puntos de fusión "seco" y "mojado" utilizados para distinguir entre enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares¹.

Compuesto	Punto de Fusión (°C)		p.f.	Tipo de enlace
	"Seco"	"Mojado"		
o-Acetoamidoacetofenona	78	63	15	intra
p-Acetoamidoacetofenona	167	117	50	inter
N-(o-nitrofenil)benzamida	93	85	8	intra
N-(p-nitrofenil)benzamida	196	167	29	inter

la fase líquida tiene un efecto pronunciado en el punto de fusión de sustancias con enlace de hidrógeno intermolecular como se ve en la tabla 2-8 para algunos compuestos que pueden formar enlace de hidrógeno.

Crioscopía.

Los estudios crioscópicos han sido útiles en la descripción de la estructura de sólidos; también ha sido aplicada en el estudio del enlace de hidrógeno en gran parte como una medida cualitativa del tipo y existencia de asociación. Un ejemplo importante es la determinación de la estructura de la molécula de agua en fase sólida (hielo), la cual presenta una estructura tetraédrica dentro de una estructura hexagonal en la que la molécula de agua se encuentra unida por puentes de hidrógeno a otras moléculas de agua.

Hay muchas otras propiedades fisicoquímicas que muestran la presencia de los enlaces de hidrógeno. Ellas son de menor importancia, principalmente debido a la dificultad de interpretarlas cuantitativamente. Se analizan brevemente algunos de estos métodos utilizados con menor frecuencia para el estudio de estos enlaces.

Se ha observado que en general las sustancias con enlaces de hidrógeno intermolecular tienen densidades más altas con respecto a compuestos sin enlace de hidrógeno, y que ocurre lo mismo para la viscosidad y tensión superficial.

Volumen Molar y Densidad.

En general la presencia del enlace de hidrógeno produce el aumento de la densidad y la disminución del volumen molar; este comportamiento refleja la distancia interatómica corta del enlace de hidrógeno poco usual, como se muestra en los datos de la tabla 2-9. Los primeros tres pares indican que cada uno de los compuestos con enlaces de hidrógeno tienen un volumen molar alrededor del 10% menor que el de sustancias no asociadas de tamaño comparable. Uno de los ejemplos en el cuarto grupo, N,N'-dimetilacetamida, sugiere que el menor volumen molar de las amidas no es del todo debido al enlace de hidrógeno; esto indica que el volumen molar y la densidad se ven afectadas por otros factores estructurales además del enlace de hidrógeno.

Tabla 2-9 Densidad y Volumen Molar de compuestos con enlace de hidrógeno (+) comparado a sustancias no asociadas de tamaño similar¹.

Compuestos	Peso Molecular	Densidad 20°C (g/cc)	Volumen Molar (cc/mol)
Fenol (+)	94	1.07 (25°C)	87.5
Anisol	108	0.99 (22°C)	109.2
Propanol (+)	60	0.804	74.8
Metiletiléter	60	0.697	86.0
Ac. Propiónico (+)	74	0.992	74.5
Acetato de Metilo	74	0.933	79.4
n-Butiramida	87	1.032	84.2
N-Etilacetamida	87	0.942	92.3
N,N'-Dimetilacetamida	87	0.943	92.3
N-Metilpropiónamida	87	0.930 (25°C)	93.5
2-Metilpenteno	86	0.654	132.0
H ₂ O (+)	18	0.99987 (0°C)	18.0
NH ₃	17	0.817 (-79°C)	20.8
HF (+)	20	0.988 (13.6°C)	20.2
CH ₄	16	0.47 (-184°C)	34.0
H ₂ O ₂ (+)	34	1.71 (-0.43°C)	19.9
H ₂ S	34	1.22 (-194°C)	27.9
SiH ₄	32	0.68 (-185°C)	45.8

Los dos últimos compuestos de la tabla 2-9 ilustran la misma tendencia para moléculas inorgánicas. Ellas siguen el mismo patrón que los compuestos orgánicos. Los valores para el agua son especialmente interesantes, ya que ellos indican que el agua tiene un arreglo empaçado de moléculas. Este hecho es contrario a la estructura abierta para hielo. Primero el hielo tiene una estructura abierta relativa al agua líquida, per ésta está todavía completamente empaçada en comparación a una sustancia no asociada. Segundo, el agua presenta una disminución de volumen poco usual cuando se congela. Este efecto es único en el agua y sólo ocurre a bajas presiones para formar hielo I, aún cuando existen otras formas de hielo a altas presiones, las cuales son más densas que el agua a las mismas condiciones.

Todos los efectos de presión, generalmente pequeños, que incrementan el número de enlaces de hidrógeno formados, pueden ser entendidos como un cambio de volumen molar. El principio de Le Chatelier requiere que los enlaces de hidrógeno reduzcan el espacio ocupado por las moléculas, tal que su formación se vea aumentada por un proceso que produzca menos espacio disponible por molécula. Así la relación termodinámica

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial P}\right)_T = \Delta V_m = -RT \left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_T$$

muestra la relación directa entre K y el cambio de volumen.

En las soluciones con enlace de hidrógeno, la densidad es con frecuencia mayor que el valor del promedio aritmético calculado a partir de los componentes puros. Aquí otra vez debe tenerse en cuenta el tipo de asociación existente en los dos componentes antes del mezclado y lo que es posible después de la combinación. Podemos esperar que la densidad siga el mismo tipo de patrón que el calor de mezclado; la densidad decrece conforme se rompen los enlaces de hidrógeno y se hace mayor conforme ellos son formados. Algunas veces las limitaciones estéricas impiden la aplicación de esta regla. Este cambio de densidad ha sido empleado para detectar la asociación.

Conductividad Térmica.

Se ha observado en general que los compuestos asociados conducen mejor el calor que las sustancias sin enlaces de hidrógeno (incluyendo los compuestos que forman puente de hidrógeno intramolecular). La tabla 2-10 muestra el coeficiente de conductividad térmica para algunos líquidos con enlace de hidrógeno (+) y para líquidos no asociados.

Tabla 2-10 Coeficiente de conductividad Térmica para líquidos con enlace de hidrógeno (+) y para líquidos no asociados.

Compuesto	$k \times 10^6$ a 30°C (cal cm ² /seg °C)	Tipo de enlace de hidrógeno
n-Butanol (+)	365	Intermolecular
Pentano	322	Ninguno
Anilina (+)	412	Intermolecular
Tolueno	364	Ninguno
H ₂ O (+)	1480	Intermolecular
CS ₂	382	Ninguno

k es el coeficiente de conductividad térmica para el líquido.

Tensión Superficial.

Se ha encontrado¹ que las sustancias con enlace de hidrógeno intramolecular tienen tensiones superficiales menores que los isómeros que tienen interacción intermolecular. Por ejemplo, a 131°C las tensiones superficiales del o-, m-, y p-metoxifenoles son: 28.8, 33.6, y 34.2 dinas/cm, respectivamente. Para los tres dimetoxifenoles, los valores son: 26 ± 0.5 dinas/cm. Este mismo efecto "orto" en la tensión superficial (también en la viscosidad, la densidad, y el punto de ebullición) se presenta en muchos tipos de compuestos. Varios trabajos han dirigido su atención a la capa superficial y a la asociación en ella. Así se han estudiado ácidos, amidas, y esterres, y se encontró que el enlace de hidrógeno influye en la estabilidad y formación de la capa superficial, y que es un efecto principal en el área ocupada por cada molécula. Se ha observado que se forman dos capas sólidas bidimensionales sólo cuando está presente una gran cadena de átomos o cuando se forman enlaces de hidrógeno, tales hallazgos son de interés en detergencia. Estas pruebas fueron hechas con agua como sustrato. En efecto, esencialmente no hay medidas en otros líquidos, así que la habilidad de formación de enlaces de hidrógeno en agua puede ser una parte del comportamiento observado. Se ha utilizado el coeficiente de temperatura de tensión superficial para estudiar el enlace de hidrógeno en mezclas. Las curvas de éste coeficiente contra la concentración de un componente normal muestra un mínimo, pero para soluciones con enlaces de hidrógeno las curvas presentan un máximo. A partir de estas investigaciones se han estudiado hidratos de alcoholes, cetonas y algunos compuestos misceláneos.

Las tensiones interfaciales también deben reflejar el enlace de hidrógeno en líquidos, ya que la asociación influye en el equilibrio que debe existir en la interfase. Girifalco y Good³⁶ propusieron una función (I) que relaciona la energía libre de adhesión entre fases al promedio geométrico de las energías libres de cohesión. De acuerdo

a su interpretación, $\bar{\Gamma}$ es menor que 1 si no hay interacción entre fases, y $\bar{\Gamma}$ es mayor que 1 cuando los enlaces de hidrógeno (u otras interacciones) operan entre fases. En la notación de clases de enlaces de hidrógeno:

$\bar{\Gamma} > 1$ para AB-AB, AB-A, AB-B, o mezclas A-B.

$\bar{\Gamma} < 1$ para todas las otras clases (ver tabla 2-4)

Ellos encuentran que $\bar{\Gamma} \geq 1$ para soluciones de agua con alcohol, ácidos, aldehídos, cetonas, éteres, nitrilos; $\bar{\Gamma} < 1$ para agua con hidrocarburos alifáticos, aromáticos, e hidrocarburos halogenados (incluyendo benceno y cloroformo que se localizan en la clase B). En general, se obtiene una concordancia cualitativamente buena, pero el método requiere de más pruebas antes de asegurar que puede predecir tensiones interfaciales o superficiales.

En resumen, se establecen las siguientes conclusiones:

- 1.- El enlace de hidrógeno intermolecular ocurre en los tres estados de la materia, aunque ellos son menos comunes conforme se incrementa la temperatura y así se encuentran poco en gases.
- 2.- El enlace de hidrógeno intermolecular puede ser detectado con mayor o menor facilidad prácticamente por cualquier método fisicoquímico de prueba. Las pruebas aplicadas al estado líquido son de mayor interés, pero sufren de un tratamiento teórico incompleto. En el presente, y no considerando estudios espectroscópicos, las mediciones dieléctricas y de imperfecciones de gases, y líquidos, se utilizan con mayor frecuencia y dan más información. Las mediciones crioscópicas y de solubilidad, y la multitud de los otros métodos, son de menor importancia.
- 3.- La fuerza del enlace de hidrógeno es tal que el equilibrio del puente de hidrógeno está delicadamente balanceado bajo condiciones normales de laboratorio. Grandes cambios en estos equilibrios pue-

den provocar cambios relativamente moderados en las variables experimentales comunes.

- 4.- Hay unos cuantos disolventes verdaderamente inertes, y algunas veces es necesario un estudio extra para separar disolventes con enlaces de hidrógeno de aquellos que están siendo examinados.
- 5.- El sistema de clasificación de la tabla 2-3 da una división directa y útil de compuestos por su función de enlazar hidrógenos. Sirve como una base para predicciones cualitativas acerca de mezclas que están de acuerdo con muchos hechos experimentales. Es más precisa en casos donde los enlaces de hidrógeno son solamente formados o rotos. Donde existen cambios de mezclado, nuevas adiciones, o equilibrio de enlaces de hidrógeno, la clasificación es útil pero tiene menor valor predictivo.

En el siguiente capítulo se describen algunos modelos que han intentado predecir el comportamiento y estructura del agua líquida.

CAPITULO III

MODELOS DE AGUA LIQUIDA QUE TRATAN DE PREDECIR SUS PROPIEDADES Y ELUCIDAR SU ESTRUCTURA.

En este capítulo se describen brevemente algunos de los modelos de agua líquida que tratan de explicar y predecir sus propiedades, así como de elucidar su estructura.

En general existen dos modelos principales de agua líquida que son:

- 1.- Modelos Uniformistas, en los cuales todas las moléculas de agua tienen una estructura única.
- 2.- Modelos de Mezcla, que describen al agua como una mezcla de dos o más especies.

Ver al agua como una mezcla de dos o más especies en equilibrio químico ha sido utilizado por muchos años. La mayoría de los modelos tipo mezcla suponen la existencia de dos estados:

- a) Estructura tipo hielo con coordinación tetraédrica.
- b) Arreglo densamente empacado de monómeros.

El hecho de que el agua puede formar enlaces de hidrógeno con otras cuatro moléculas, permite una estructura tetraédrica en el líquido. Tal hecho ha sido ampliamente utilizado en diversos modelos que pueden ser clasificados en dos grupos principales: modelos intersticiales de mezcla y modelos con enlace de hidrógeno distorsionado o continuos.

En el primer modelo se supone que el agua es una mezcla de dos componentes, básicamente un componente tipo hielo y el otro un líquido menos denso que el líquido normal. A este tipo de modelos pertenecen el modelo de Némethy y Scheraga³⁹, en el que se propone un modelo de cinco estados, esto es, de cúmulos y de agua enlazada; se considera al agua como una mezcla de monómeros y cúmulos con enlaces de hidrógeno de tamaño uniforme, donde hay cinco especies de moléculas de agua (con 0,1,2,3, y 4 enlaces de hidrógeno). Para este modelo se escribe

una función de partición con varios parámetros ajustables, el cual ha sido útil para entender la naturaleza de soluciones de proteínas y su estabilidad. Hagler modificó esta teoría proponiendo una distribución continua de cúmulos de varios tamaños en el que están en equilibrio unos con otros. Los resultados obtenidos son cualitativamente buenos para la función de distribución radial, para el comportamiento P-V-T y para el espectro de infrarrojo. Este modelo es inexacto para cúmulos pequeños y temperaturas mayores de 60°C.

El modelo intersticial de Bell y Lavis⁴⁰ es un modelo de malla triangular plana para fluidos enlazados, donde existe competencia entre la estructura abierta con todos los sitios intersticiales vacíos y cada molécula con tres enlaces, y la estructura densamente empacada con todos los sitios ocupados. Los cálculos se realizan usando una aproximación estadística de primer orden sobre sitios ocupados por grupos triangulares. Los resultados que se obtienen son: separación líquido-vapor abajo de una presión crítica P_c ; una presión P_0 de tal manera que $P_0 > P_c$, y la densidad presenta un máximo entre P_0 y P_c .

En el modelo de molécula orientable de Bell y Lavis⁴¹, se estudia el caso de una malla triangular plana de un fluido enlazado. Cada molécula tiene tres direcciones de enlace a ángulos de 120° y dos posibles orientaciones en los que la dirección apunta a tres de los seis primeros vecinos, en el que si las moléculas de pares de vecinos tienen direcciones de enlace apuntando una hacia otra entonces se forma un enlace, cuya energía de interacción es $-(\epsilon + \omega)$. Para pares no enlazados la energía es $-\epsilon$, ($\epsilon > 0, \omega > 0$). Se realizaron dos cálculos, $\epsilon/\omega = 0$, $\epsilon/\omega = 1/4$, cuyos resultados predicen el comportamiento Q vs T del agua cuando $\epsilon/\omega = 1/4$.

El otro tipo de modelos está basado en la idea de que el agua forma cadenas que tienen más o menos por completo todos los hidrógenos enlazados y la temperatura tiene el efecto de distorsionar los enlaces en vez de romperlos. A este tipo de modelos pertenece el modelo de Bernal y Fowler³⁷, donde se propone un modelo para agua líquida basado en la

ruptura de la estructura del hielo, con la mayoría de los enlaces de hidrógeno aún en existencia. Sin embargo, ellos reemplazaron el arreglo molecular encontrado en hielo por uno más denso, aunque aún está enlazado tetraédricamente con estructura similar a aquella del cuarzo y permite al enlace de hidrógeno romperse gradualmente con el incremento de temperatura, causando que el líquido se aproxime a una estructura empacada.

Otras aproximaciones que han sido utilizadas para describir las propiedades del agua son:

El modelo de Bell⁴², que estudia el fluido de malla unidimensional en el que se pueden formar enlaces entre pares de moléculas como segundos vecinos. Se utiliza una expresión matricial para la función de partición gran canónica, y se encuentra que la densidad y la coordinación efectiva son funciones de la temperatura absoluta y de la presión unidimensional p . A bajas temperaturas y presiones existe competencia entre configuraciones locales abiertas y configuraciones locales más empacadas de mayor energía. Los resultados que se obtienen con este modelo son:

Existe una presión P_0 tal que para

- $P < P_0$ la configuración abierta es estable a $T=0$ y la densidad presenta un máximo cuando T aumenta.
- $P > P_0$ la configuración densamente empacada es estable a $T=0$ y la densidad disminuye monótonamente con T .

Usando la función de partición gran canónica a presión constante, se utilizan los modelos continuos; el enlace se representa por un pozo de potencial separado de la esfera dura. Cuando se considera un pozo con forma parabólica se obtienen resultados similares al modelo de malla. Para pozo cuadrado la curva Q vs T muestra un mínimo y máximo para $P < P_0$.

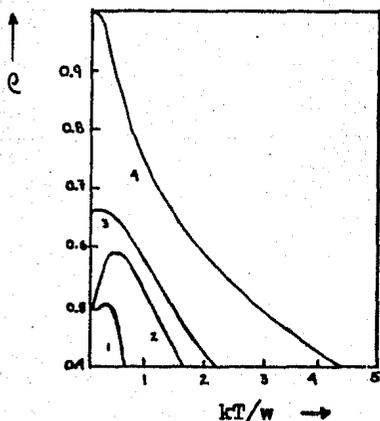


Fig. 3-1. Modelo de Malla, densidad contra temperatura reducida para $\epsilon/w=0$. Cada curva es para un valor particular de presión reducida: (1) $p_{l_0}/w=0.25$, (2) $p_{l_0}/w=0.75$, (3) $p_{l_0}/w=p_{l_0}l_0=1$, (4) $p_{l_0}/w=2$.

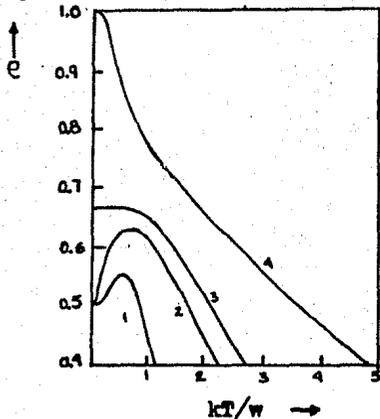


Fig. 3-2. Pozo Cuadrado. Densidad contra temperatura reducida para $\epsilon/w=2$. Cada curva es para un valor particular de presión reducida: (1) $p_{l_0}/w=0.25$, (2) $p_{l_0}/w=0.75$, (3) $p_{l_0}/w=1$, (4) $p_{l_0}/w=2$.

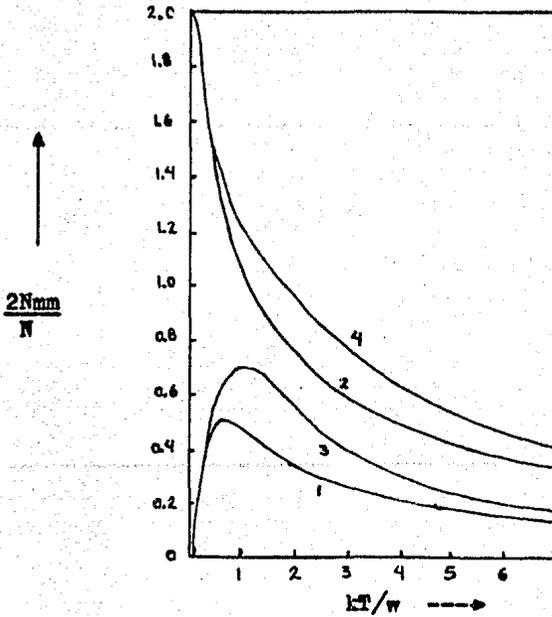


Fig. 3-3. Pozo Parabólico. Cada curva es para un valor particular de presión reducida y de el radio ϵ/w : (1) $p_0/w = 0.5$, $\epsilon/w = 0$, (3) $p_0/w = 0.5$, $\epsilon/w = 2$, (2) $p_0/w = 1.5$, $\epsilon/w = 0$, (4) $p_0/w = 1.5$, $\epsilon/w = 2$.

Stanley y Teixeira⁴³ han examinado el comportamiento del agua a baja temperatura usando un modelo basado en los conceptos de conectividad a partir de la teoría de percolación con correlación por sitios. El modelo predice la dependencia en temperatura y presión de la compresibilidad isotérmica a volumen constante y la expansividad térmica para el agua sobreenfriada, a continuación se presentan algunos resultados a partir de este modelo.

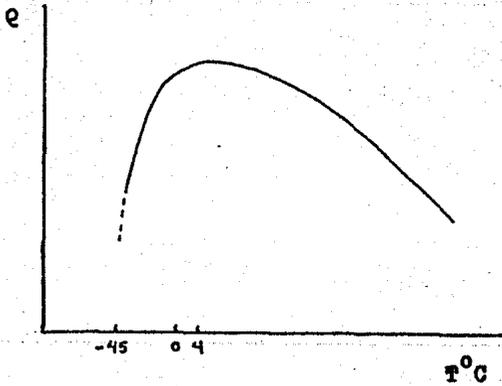


Fig. 3-4. Curva de densidad contra temperatura para agua sobreenfriada, modelo de Stanley y Teixeira⁴³.

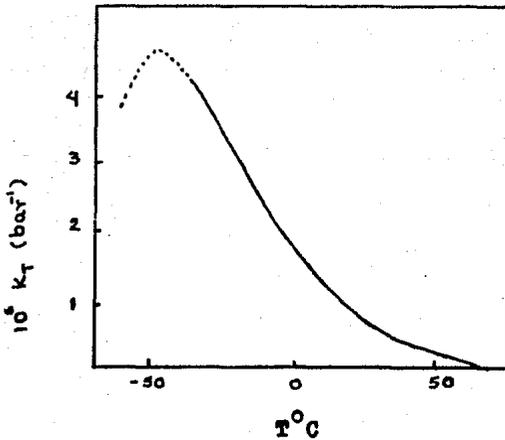


Fig. 3-5. Curva de compresibilidad isotérmica contra temperatura para agua sobreenfriada, modelo de Stanley y Teixeira⁴³.

La teoría de cúmulos de fluidos con enlace de hidrógeno es extendida para describir el agua líquida⁴⁴. Para modelos clásicos sin vibración se muestra que el potencial intermolecular puede separarse en un potencial de referencia y un potencial de enlace de hidrógeno y que este último puede separarse en partes que corresponden a los cuatro grupos funcionales del enlace sobre la molécula. Estas separaciones están acompañadas por la definición de un conjunto de funciones características, una para cada uno de los ocho tipos de enlaces de hidrógeno. Se puede definir el número promedio de enlaces por grupo funcional en términos de la función de correlación de pares, como función de la temperatura y la densidad.

Dahl y Andersen⁴⁵ presentan una teoría de las propiedades termodinámicas anómalas del agua líquida. La teoría esta basada en un modelo simple de potencial intermolecular que contiene repulsiones de largo alcance. Las aproximaciones de la teoría de cúmulos de fluidos con enlace de hidrógeno son utilizadas para calcular la energía termodinámica y la energía libre para fluidos como una función de la temperatura y la densidad. El modelo de fluido presenta muchas propiedades anómalas del agua real, tales como máximo en densidad a bajas presiones, un mínimo en compresibilidad y alta capacidad calorífica. El modelo no es cuantitativamente exacto para el agua real, ni tiene las propiedades anómalas observadas para el agua sobreenfriada. Los resultados que se obtienen son: máximo en densidad ρ , mínimo en \bar{v} a bajas presiones P , también existe un mínimo a bajas temperaturas. Si P crece el máximo en densidad (ρ) se desplaza a temperaturas menores y el máximo y mínimo se acercan. A altas presiones la densidad (ρ) disminuye monótonamente con la temperatura. La compresibilidad isotérmica K_T , presenta un mínimo, a altas presiones el mínimo no es tan pronunciado.

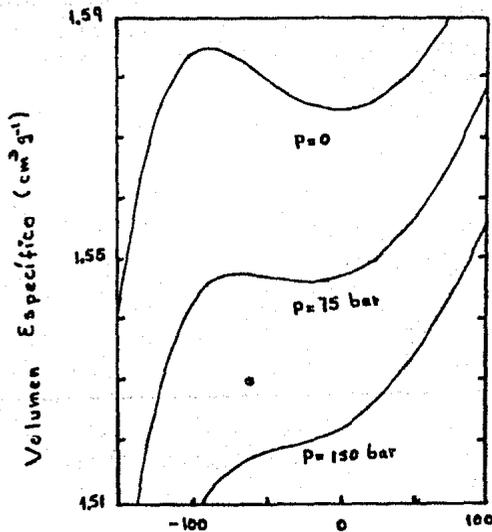


Fig. 3-6. Volumen específico del modelo de fluido de Dahl y Andersen como una función de la temperatura para tres isobaras en la vecindad del máximo en densidad a bajas presiones⁴⁵.

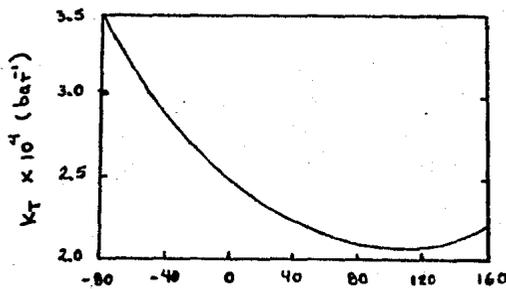


Fig. 3-7. Compresibilidad isotérmica del modelo de Dahl y Andersen para agua líquida como una función de la temperatura sobre una curva de coexistencia líquido-vapor en la vecindad del mínimo en compresibilidad⁴⁵.

La capacidad calorífica a presión constante presenta un mínimo; el valor alto de C_x ($x=p,v$) se debe a la conversión de enlaces de hidrógeno fuertes a enlaces débiles cuando aumenta la temperatura. Por otro lado, el volumen en el espacio de configuraciones en el que dos moléculas forman un enlace débil es mayor que cuando forman un enlace de hidrógeno fuerte.

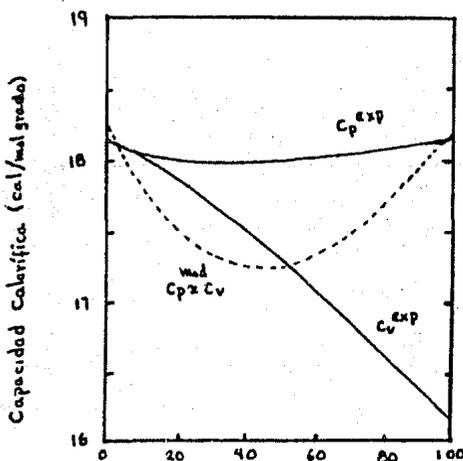


Fig. 3-8. Capacidades caloríficas del modelo de fluido de Dahl y Andersen y del agua real como funciones de la temperatura sobre una curva de coexistencia líquido-vapor.⁴⁵

De los modelos antes mencionados el más exitoso es el de Dahl y Andersen⁴⁵.

En el siguiente capítulo se desarrolla el formalismo y se presentan los resultados de nuestro trabajo.

CAPITULO IV FORMALISMO

La base física de la diferencia entre el agua y otros fluidos puede ser explicada por el hecho de que las moléculas de agua pueden formar enlaces de hidrógeno (o enlaces puente de hidrógeno).

En el agua este enlace de hidrógeno es intermolecular, esta interacción es fuertemente atractiva y puede modificar la estructura y propiedades de los fluidos, como se ha discutido en los capítulos II y III.

Se propone un modelo de agua muy simple, el cual predice propiedades anómalas del agua líquida como: máximo en densidad, mínimo en compresibilidad isotérmica, mínimo en capacidad calorífica a presión constante contra temperatura, así como un descenso del calor específico a volumen constante y un incremento de la expansividad térmica con la temperatura.

El modelo considera al agua como una mezcla binaria de Van der Waals en la aproximación de campo medio, donde uno de los componentes representa moléculas que no pueden formar enlaces puente de hidrógeno y el otro moléculas que sí pueden formar enlaces puente de hidrógeno. Además las moléculas que forman enlaces de hidrógeno excluyen más volumen que aquellas que no lo forman, debido a que se genera una estructura abierta por la coordinación tetraédrica.

Modelo.

La mezcla de dos componentes que se ha utilizado para modelar al agua, se describe por medio de la función de energía libre para una mezcla de Van der Waals ^{50,51,52,53}

$$\beta f(\rho_i) = \rho \ln(1 - \sigma \rho) + \sum_i \rho_i (1 - \ln \rho_i) + \beta \sum_{i,j} u_{ij} \rho_i \rho_j, \quad \text{con } i,j = 1,2 \quad (1)$$

donde α_{ij} son los parámetros de interacción, β el inverso de la temperatura, y σ es el término que incluye los diámetros moleculares, calculada como $\sigma(x) = \sigma_{11}(1-x)^2 + \sigma_{12}x(1-x) + \sigma_{22}x^2$ con σ_{ij} el diámetro del par i_j y la composición x , como $x = (e_1/(e_1+e_2))$, donde e_1 , y e_2 son las densidades numerales del componente 1 y del componente 2 respectivamente. Las expresiones de potencial químico para cada especie se escriben como

$$\beta \mu_1 = \ln(e_1/(1-\sigma e)) + e/(1-\sigma e) d(\sigma e)/de_1 - 2\beta(\alpha_{11}e_1 + \alpha_{12}e_2)$$

$$\beta \mu_2 = \ln(e_2/(1-\sigma e)) + e/(1-\sigma e) d(\sigma e)/de_2 - 2\beta(\alpha_{12}e_1 + \alpha_{22}e_2)$$

donde μ es el potencial químico.

Para modelar al agua se decidió que los parámetros σ_{ij} y α_{ij} cumplan con las siguientes condiciones $\sigma_{11} = \sigma_{22} < \sigma_{12}$ y $\alpha_{11} = \alpha_{22} < \alpha_{12}$ lo que indica que el enlace de hidrógeno tiene el efecto de aumentar el tamaño y la interacción entre las moléculas, donde tales condiciones son válidas sólo entre moléculas del tipo 2 (moléculas de agua que pueden formar enlaces de hidrógeno). De esta forma podemos describir al agua líquida como una muestra binaria de dos especies intercambiables. La temperatura y presión condicionan el número de enlaces de hidrógeno presentes en la mezcla.

Para encontrar los valores de densidad (e_1, e_2) de la mezcla, para los cuales se tiene un líquido estable, y además que éste sea rico en componente 2, se minimiza la función de energía libre (1), con la restricción de tener $\beta \mu_1 = \beta \mu_2$, esto es, los potenciales químicos de las dos especies deben ser iguales, a una temperatura y presión dadas. Luego se calcula la densidad como

$$e = e_1 + e_2 \quad (2)$$

Otra propiedad que se calculó es el calor específico a volumen constante (o a densidad constante) de acuerdo a la siguiente expresión

$$c_e = -\beta^2 \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_e = -\beta \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_e \left(\frac{\partial x}{\partial \beta} \right)_e \quad (3)$$

Partimos de las expresiones de potencial químico de cada especie

$$\beta \mu_1 = \ln \frac{e_1}{1-\sigma e} + \frac{e}{1-\sigma e} \frac{d(\sigma e)}{de_1} - 2\beta (\alpha_{11} e_1 + \alpha_{12} e_2)$$

$$\beta \mu_2 = \ln \frac{e_2}{1-\sigma e} + \frac{e}{1-\sigma e} \frac{d(\sigma e)}{de_2} - 2\beta (\alpha_{12} e_2 + \alpha_{22} e_2)$$

donde

$$\sigma e = \frac{1}{e} (\sigma_1 e_1^2 + 2\sigma_{12} e_1 e_2 + \sigma_2 e_2^2)$$

$$e = e_1 + e_2 \quad ; \quad x = \frac{e_1}{e} \quad , \quad (1-x) = \frac{e_2}{e}$$

derivando σe con respecto a e_1 se tiene

$$\frac{d(\sigma e)}{de_1} = \frac{\sigma_1 e_1^2 + 2\sigma_{12} e_1 e_2 + 2\sigma_{12} e_1^2 - \sigma_2 e_2^2}{(e_1 + e_2)^2}$$

escribiendo la derivada en términos de x se tiene

$$\frac{d(\sigma e)}{de_1} = \sigma_1 x + 2\sigma_{12} x(1-x) + 2\sigma_{12} (1-x)^2 - \sigma_2 (1-x)^2 = dy_1$$

derivando σe con respecto a e_2 se tiene

$$\frac{d(\sigma e)}{de_2} = \frac{\sigma_2 e_2 + 2\sigma_{12} e_1 e_2 + 2\sigma_{12} e_1^2 - \sigma_1 e_1^2}{(e_1 + e_2)^2}$$

escribiendo la derivada en términos de x se tiene

$$\frac{d(\sigma e)}{de_2} = \sigma_2 (1-x)^2 + 2\sigma_{12} x(1-x) + 2\sigma_{12} x^2 - \sigma_1 x^2 = dy_2$$

Escribiendo $\beta \mu_1(x, e)$, $\beta \mu_2(x, e)$

$$\beta \mu_1 = \ln \frac{x e}{1-\sigma e} + \frac{e}{1-\sigma e} dy_1 - 2\beta (\alpha_{11} x e + \alpha_{12} (1-x) e)$$

$$\beta \mu_2 = \ln \frac{(1-x) e}{1-\sigma e} + \frac{e}{1-\sigma e} dy_2 - 2\beta (\alpha_{12} x e + \alpha_{22} (1-x) e)$$

Aplicando la condición

$$\mu_1(x, e, \beta) = \mu_2(x, e, \beta)$$

$$\frac{d\mu_1}{dx} dx + \frac{d\mu_1}{d\beta} d\beta = \frac{d\mu_2}{dx} dx + \frac{d\mu_2}{d\beta} d\beta \quad \text{con } e = \text{cte.}$$

agrupando términos se tiene

$$\left(\frac{d\mu_1}{dx} - \frac{d\mu_2}{dx} \right) dx = \left(\frac{d\mu_2}{d\beta} - \frac{d\mu_1}{d\beta} \right) d\beta$$

luego

$$\left(\frac{dx}{d\beta} \right) e = \left(\frac{\frac{d\mu_2}{d\beta} - \frac{d\mu_1}{d\beta}}{\frac{d\mu_1}{dx} - \frac{d\mu_2}{dx}} \right)$$

que es una de las cantidades necesarias para calcular C_q en la ec (3) Sin embargo, no conocemos los términos que aparecen en el paréntesis de la derecha, entonces escribimos μ_1 y μ_2 y efectuamos las derivadas correspondientes

$$\mu_1 = \frac{1}{\beta} \left(\ln \frac{x e}{1 - \sigma e} + \frac{e}{1 - \sigma e} dy_1 \right) - 2 (\alpha_{11} x e + \alpha_{12} (1-x) e)$$

$$\mu_2 = \frac{1}{\beta} \left(\ln \frac{(1-x) e}{1 - \sigma e} + \frac{e}{1 - \sigma e} dy_2 \right) - 2 (\alpha_{12} x e + \alpha_{22} (1-x) e)$$

derivando μ_1 con respecto a β se tiene

$$\frac{d\mu_1}{d\beta} = -\frac{1}{\beta^2} \left(\ln \frac{x e}{1 - \sigma e} + \frac{e}{1 - \sigma e} dy_1 \right)$$

derivando μ_2 con respecto a β se tiene

$$\frac{d\mu_2}{d\beta} = -\frac{1}{\beta^2} \left(\ln \frac{(1-x) e}{1 - \sigma e} + \frac{e}{1 - \sigma e} dy_2 \right)$$

derivando μ_1 y μ_2 con respecto a x se tiene

$$\frac{d\mu_1}{dx} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{1}{x} + \frac{dy/dx}{1 - \sigma e} + \frac{e}{1 - \sigma e} \frac{dy_1}{dx} + dy_1 \frac{e}{(1 - \sigma e)^2} \frac{dy}{dx} \right) - 2e (\alpha_{11} - \alpha_{12})$$

$$\frac{d\mu_2}{dx} = \frac{1}{\beta} \left(-\frac{1}{(1-x)} + \frac{dy/dx}{1 - \sigma e} + \frac{e}{1 - \sigma e} \frac{dy_2}{dx} + dy_2 \frac{e}{(1 - \sigma e)^2} \frac{dy}{dx} \right) - 2e (\alpha_{12} - \alpha_{22})$$

donde

$$dy/dx = e (2x\sigma_1 + 2\sigma_{12} - 4\sigma_{12}x - 2(1-x)\sigma_2)$$

$$dy_1/dx = 2\sigma_1 x + 2\sigma_1 - 4\sigma_1 x - 4\sigma_{12}(1-x) + 2\sigma_2(1-x)$$

$$dy_2/dx = -2(1-x)e^2 - 2\alpha_{12}e^2 + 4\alpha_{12}xe^2 + 2\alpha_{22}(1-x)e^2$$

La densidad de energía interna es

$$U = -(\alpha_{11} e_1^2 + 2\alpha_{12} e_1 e_2 + \alpha_{22} e_2^2) = -(\alpha_{11} x^2 e^2 + 2\alpha_{12} x(1-x) e^2 + \alpha_{22} (1-x)^2 e^2)$$

$$\left(\frac{dU}{dx}\right)_e = -2\alpha_{11} x e^2 - 2\alpha_{12} e^2 + 4\alpha_{12} x e^2 + 2\alpha_{22} (1-x) e^2$$

que es el otro término para calcular G_e . Por lo que ya podemos calcular G_e .

Otra propiedad que se calculo fue la compresibilidad isotérmica K_T de acuerdo a la siguiente expresión

$$K_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{e} \left(\frac{\partial e}{\partial P}\right)_\beta \quad (4)$$

Partimos de la siguiente ecuación

$$P = P(x, e, \beta)$$

$$dP = \frac{dP}{dx} dx + \frac{dP}{de} de \quad \beta = cte$$

tomando en cuenta la condición $\mu_1(x, e, \beta) = \mu_2(x, e, \beta)$

$$\frac{d\mu_1}{dx} dx + \frac{d\mu_1}{de} de = \frac{d\mu_2}{dx} dx + \frac{d\mu_2}{de} de \quad \beta = cte.$$

despejando dx se tiene

$$dx = \left(\frac{\frac{d\mu_2}{de} - \frac{d\mu_1}{de}}{\frac{d\mu_1}{dx} - \frac{d\mu_2}{dx}} \right) de$$

luego

$$dP = \left(\frac{dP}{dx}\right)_{e, \beta} \left(\frac{\frac{d\mu_2}{de} - \frac{d\mu_1}{de}}{\frac{d\mu_1}{dx} - \frac{d\mu_2}{dx}} \right) de + \left(\frac{dP}{de}\right)_{x, \beta} de$$

dividiendo por de se tiene

$$\left(\frac{dP}{d\epsilon}\right)_{\beta} = \left(\frac{dP}{dx}\right)_{\epsilon} \left(\frac{\frac{d\mu_2}{d\epsilon} - \frac{d\mu_1}{d\epsilon}}{\frac{d\mu_1}{dx} - \frac{d\mu_2}{dx}} \right) + \left(\frac{dP}{d\epsilon}\right)_x$$

cuyo inverso es la expresión que buscamos

$$\left(\frac{d\epsilon}{dP}\right)_{\beta} = \frac{1}{\left(\frac{dP}{dx}\right)_{\epsilon} \left(\frac{\frac{d\mu_2}{d\epsilon} - \frac{d\mu_1}{d\epsilon}}{\frac{d\mu_1}{dx} - \frac{d\mu_2}{dx}} \right) + \left(\frac{dP}{d\epsilon}\right)_x}$$

no obstante ello, nos falta conocer algunos términos que aparecen del lado derecho de la ecuación, entonces escribimos los potenciales químicos como

$$\mu_1 = \frac{1}{\beta} \left(\ln \frac{x\epsilon}{1-\sigma\epsilon} + \frac{\epsilon}{1-\sigma\epsilon} dy_1 \right) - 2(\alpha_{11}x\epsilon + \alpha_{12}(1-x)\epsilon)$$

$$\mu_2 = \frac{1}{\beta} \left(\ln \frac{(1-x)\epsilon}{1-\sigma\epsilon} + \frac{\epsilon}{1-\sigma\epsilon} dy_2 \right) - 2(\alpha_{12}x\epsilon + \alpha_{22}(1-x)\epsilon)$$

derivando μ_1 y μ_2 con respecto a ϵ tenemos

$$\frac{d\mu_1}{d\epsilon} = \frac{1}{\beta} \left[\frac{1}{\epsilon} + \frac{dy_1/d\epsilon}{1-\sigma\epsilon} + \frac{\epsilon}{1-\sigma\epsilon} \frac{dy_1}{d\epsilon} + dy_1 \left\{ \frac{(1-\sigma\epsilon) + \epsilon dy_1/d\epsilon}{(1-\sigma\epsilon)^2} \right\} \right] - 2(\alpha_{11}x + \alpha_{12}(1-x))$$

$$\frac{d\mu_2}{d\epsilon} = \frac{1}{\beta} \left[\frac{1}{\epsilon} + \frac{dy_2/d\epsilon}{1-\sigma\epsilon} + \frac{\epsilon}{1-\sigma\epsilon} \frac{dy_2}{d\epsilon} + dy_2 \left\{ \frac{(1-\sigma\epsilon) + \epsilon dy_2/d\epsilon}{(1-\sigma\epsilon)^2} \right\} \right] - 2(\alpha_{12}x + \alpha_{22}(1-x))$$

donde

$$dy_1/d\epsilon = x^2\sigma_1 + 2(1-x)x\sigma_{12} + (1-x)^2\sigma_2$$

y

$$dy_1/d\epsilon = 0 = dy_2/d\epsilon$$

Para calcular las derivadas de P con respecto a ϵ y a x , escribimos la presión P como

$$P = \frac{1}{\beta} \left[\frac{\epsilon}{1-\sigma\epsilon} \right] - (\alpha_{11}x^2\epsilon^2 + 2\alpha_{12}(1-x)x\epsilon^2 + \epsilon_2\alpha_{22}(1-x)^2)$$

entonces

$$\left(\frac{dP}{de}\right)_x = \frac{1}{\beta} \left[\frac{(1-\sigma e) + e \frac{dy}{de}}{(1-\sigma e)^2} \right] - 2e (\alpha_{11} x^2 + 2 \alpha_{12} (1-x)x + \alpha_{22} (1-x)^2)$$

$$\left(\frac{dP}{dx}\right)_e = \frac{1}{\beta} \left[\frac{e}{(1-\sigma e)} \frac{dy}{dx} \right] - e^2 (\alpha_{11} x + 2 \alpha_{12} - 4 \alpha_{12} x - 2 \alpha_{22} (1-x))$$

con estos términos ya podemos calcular K_T .

Otra propiedad que se calculo fue la expansividad térmica V de acuerdo a la siguiente expresión

$$V = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{\beta^2}{e} \left(\frac{\partial e}{\partial \beta}\right)_p \quad (5)$$

Partimos de la ecuación

$$\beta = \beta(x, e, P)$$

$$d\beta = \frac{d\beta}{dx} dx + \frac{d\beta}{de} de \quad P = \text{cte}$$

tomando en cuenta la condición

$$\beta \mu_1(x, e, P) = \beta \mu_2(x, e, P)$$

$$\frac{d\mu_1}{dx} dx + \frac{d\mu_1}{de} de = \frac{d\mu_2}{dx} dx + \frac{d\mu_2}{de} de$$

despejando dx se tiene

$$dx = \left(\frac{\frac{d\mu_2}{de} - \frac{d\mu_1}{de}}{\frac{d\mu_1}{dx} - \frac{d\mu_2}{dx}} \right) de$$

substituyendo dx en la ecuación

$$d\beta = \left(\frac{d\beta}{dx}\right)_e \left(\frac{\frac{d\mu_2}{de} - \frac{d\mu_1}{de}}{\frac{d\mu_1}{dx} - \frac{d\mu_2}{dx}} \right) de + \left(\frac{d\beta}{de}\right)_x de$$

dividiendo por de obtenemos

$$\left(\frac{d\beta}{de}\right)_p = \left(\frac{d\beta}{dx}\right)_e \left(\frac{\frac{d\mu_2}{de} - \frac{d\mu_1}{de}}{\frac{d\mu_1}{dx} - \frac{d\mu_2}{dx}} \right) + \left(\frac{d\beta}{de}\right)_x$$

cuyo inverso es la expresión que buscamos

$$\left(\frac{d\rho}{d\beta}\right)_P = \frac{1}{\left(\frac{d\beta}{dx}\right)_\rho \left(\frac{\frac{d\mu_1}{d\rho} - \frac{d\mu_1}{d\rho}}{\frac{d\mu_1}{dx} - \frac{d\mu_2}{dx}}\right) + \left(\frac{d\beta}{d\rho}\right)_x}$$

Para calcular las derivadas de β con respecto a x y a ρ , escribimos β como

$$\beta = \frac{z}{(1-\sigma\rho)} \frac{z}{\alpha_{11}x^2\rho^2 + 2\alpha_{12}(1-x)x\rho^2 + \alpha_{22}(1-x)^2\rho^2 + P}$$

Ahora derivando β con respecto a x y a ρ respectivamente obtenemos

$$\left(\frac{d\beta}{dx}\right)_\rho = \frac{[(\alpha_{11}x^2\rho^2 + 2\alpha_{12}(1-x)x\rho^2 + \alpha_{22}(1-x)^2\rho^2 + P)\left(\frac{\rho}{1-\sigma\rho} \frac{d(\sigma\rho)}{dx}\right) - \left(\frac{\rho}{1-\sigma\rho}\right)\{2\alpha_{11}x\rho^2 + 2\alpha_{12}\rho^2 - 4\alpha_{12}\alpha\rho^2 - 2\alpha_{22}(1-x)\rho\} + \left(\frac{dP}{dx}\right)]}{(\alpha_{11}x^2\rho^2 + 2\alpha_{12}(1-x)x\rho^2 + \alpha_{22}(1-x)^2\rho^2 + P)^2}$$

y

$$\left(\frac{d\beta}{d\rho}\right)_x = \frac{[(\alpha_{11}x^2\rho^2 + 2\alpha_{12}(1-x)x\rho^2 + \alpha_{22}(1-x)^2\rho^2 + P)\left(\frac{1-\sigma\rho + \rho \frac{d(\sigma\rho)}{d\rho}}{1-\sigma\rho}\right) - \left(\frac{\rho}{1-\sigma\rho}\right)\{2\alpha_{11}x^2\rho + 4\alpha_{12}(1-x)x\rho + 2\alpha_{22}(1-x)^2\rho\} + \left(\frac{dP}{d\rho}\right)]}{(\alpha_{11}x^2\rho^2 + 2\alpha_{12}(1-x)x\rho^2 + \alpha_{22}(1-x)^2\rho^2 + P)^2}$$

Con estas expresiones ya podemos calcular V

Finalmente la última propiedad que se calculó fue la capacidad calorífica a presión constante (o calor específico a presión constante), C_p de acuerdo a la siguiente expresión

$$C_p = C_v + \frac{V^2}{k_T \rho \beta} = C_\rho + \frac{V^2}{k_T \rho \beta} \quad (6)$$

RESULTADOS

Mediante el formalismo descrito en la sección anterior, se obtuvieron los siguientes resultados:

Se calcularon las densidades de la mezcla, con los parámetros $\alpha_{11}=1$, $\alpha_{12}=1$ y $\alpha_{21}=1.5$, $\sigma_{11}=\sigma_{12}=1$ y $\sigma_{21}=1.2$, para temperaturas reducidas ($T_r=T/T_c$) de 0.2-2.0 manteniendo la presión constante, ésta es una presión reducida ($P_r=P/P_c$). Los cálculos se efectuaron para presiones reducidas de 0.2-1.0, el comportamiento de Q versus T_r a presión P_r constante se muestra en la fig 4-1. De dicha gráfica se observa que se obtiene un máximo en densidad, así como un mínimo a presiones intermedias (0.6-0.8), y que éste máximo se desplaza a bajas temperaturas conforme aumenta la presión; dicho comportamiento no es obtenido por otros modelos. Este comportamiento concuerda bastante bien con los resultados experimentales para agua real. Por otro lado, se quiso saber cuál de los dos factores tamaño (σ_2) o interacción (α_2) de la molécula de agua, tenía mayor influencia en la formación del máximo en densidad, o si ambos contribuían a ella. Entonces lo que se hizo fue mantener el parámetro σ_2 constante e ir variando α_2 a una presión constante $P_r=0.8$. El comportamiento observado para Q versus T_r se muestra en la fig 4-2, que presenta un máximo en densidad para α_2 pequeñas y desaparece cuando α_2 aumenta con respecto a nuestro parámetro $\alpha_2=1.5$. Luego se mantuvo el parámetro α_2 constante y se varió σ_2 a una presión constante $P_r=0.8$. Los resultados se presentan en la fig 4-2, que presenta un máximo en densidad que se hace más pronunciado conforme σ_2 aumenta y desaparece cuando σ_2 disminuye, con respecto a nuestro parámetro $\sigma_2=1.2$.

De los comportamientos mostrados en la fig 4-2, se concluye que ambos factores influyen en la formación del máximo en densidad.

Por otro lado, en las fig 4-1 y 4-2, se observa que el máximo en densidad se desplaza a bajas temperaturas cuando aumenta la presión,

cuando α_2 se hace más pequeña, y cuando σ_2 se hace más grande, respectivamente. Por ello se quiso saber como influían α_2 , σ_2 , y Pr, en este desplazamiento del máximo en densidad hacia bajas temperaturas. Para ello se obtuvieron los gráficos para α_2 , manteniendo σ_2 constante a Pr=0.6, y σ_2 , manteniendo α_2 constante a Pr=0.6. Así en la gráfica 4-4 se muestra el comportamiento ρ versus Tr para agua líquida con parámetros $\alpha_{11} = \alpha_{12} = 1$ y $\sigma_{22} = 1.2$, $\alpha_{11} = \alpha_{12} = 1$ y $\alpha_{22} = x$, para la presión Pr=0.6 y Pr=0.8.

La fig 4-5, muestra el comportamiento ρ versus Tr para agua líquida con parámetros $\alpha_{11} = \alpha_{12} = 1$ y $\alpha_{22} = 1.5$, $\sigma_{11} = \sigma_{12} = 1$ y $\sigma_{22} = x$, para Pr=0.6 y Pr=0.8. La interpretación de estas dos figuras es que el máximo en densidad se desplaza hacia bajas temperaturas como resultado de un aumento en la presión.

Otra propiedad que se obtuvo fue el comportamiento de la compresibilidad isotérmica (k_T) versus Tr, a presión constante, para temperaturas reducidas de 0.2-2.0, y presiones reducidas de 0.2-1.0, con los parámetros $\alpha_{11} = \alpha_{12} = 1$ y $\alpha_{22} = 1.5$, $\sigma_{11} = \sigma_{12} = 1$ y $\sigma_{22} = 1.2$. Los resultados se muestran en la fig 4-6. De donde se observa que conforme aumenta la presión se obtiene un mínimo en k_T , éste se encuentra a temperaturas mayores a las cuales aparece el máximo en densidad, así como un máximo a temperaturas menores, como aquel encontrado por el modelo de Stanley y Texeira para agua sobreenfriada, para la cual no hay datos experimentales disponibles.

Otras dos propiedades que se calcularon fueron Calor específico a presión constante y Calor específico a volumen constante, C_p y C_v . El comportamiento obtenido para C_p y C_v versus Tr, para los mismos parámetros de interacción y tamaño, e intervalos de temperatura y presión, se muestra en la fig 4-7 y fig 4-8 respectivamente.

Se obtiene un mínimo en C_p a temperaturas mayores que la del máximo en densidad, y el C_v decrece monótonamente con Tr, pero siempre siendo menor que C_p . El mínimo en C_p se hace más pronunciado conforme

aumenta la presión, dicho comportamiento concuerda con los hechos experimentales observados para agua real.

La fig 4-9, muestra el comportamiento de ρ , k_T , C_p , y C_e versus T_r a $Pr=0.8$ donde $T_{m\acute{a}x}$ es la temperatura del máximo en densidad.

La fig 4-10, muestra el comportamiento de \bar{v} , k_T , C_p , y C_e versus T_r a $Pr=0.8$, donde $T_{m\acute{a}x}$ es la temperatura del máximo en densidad.

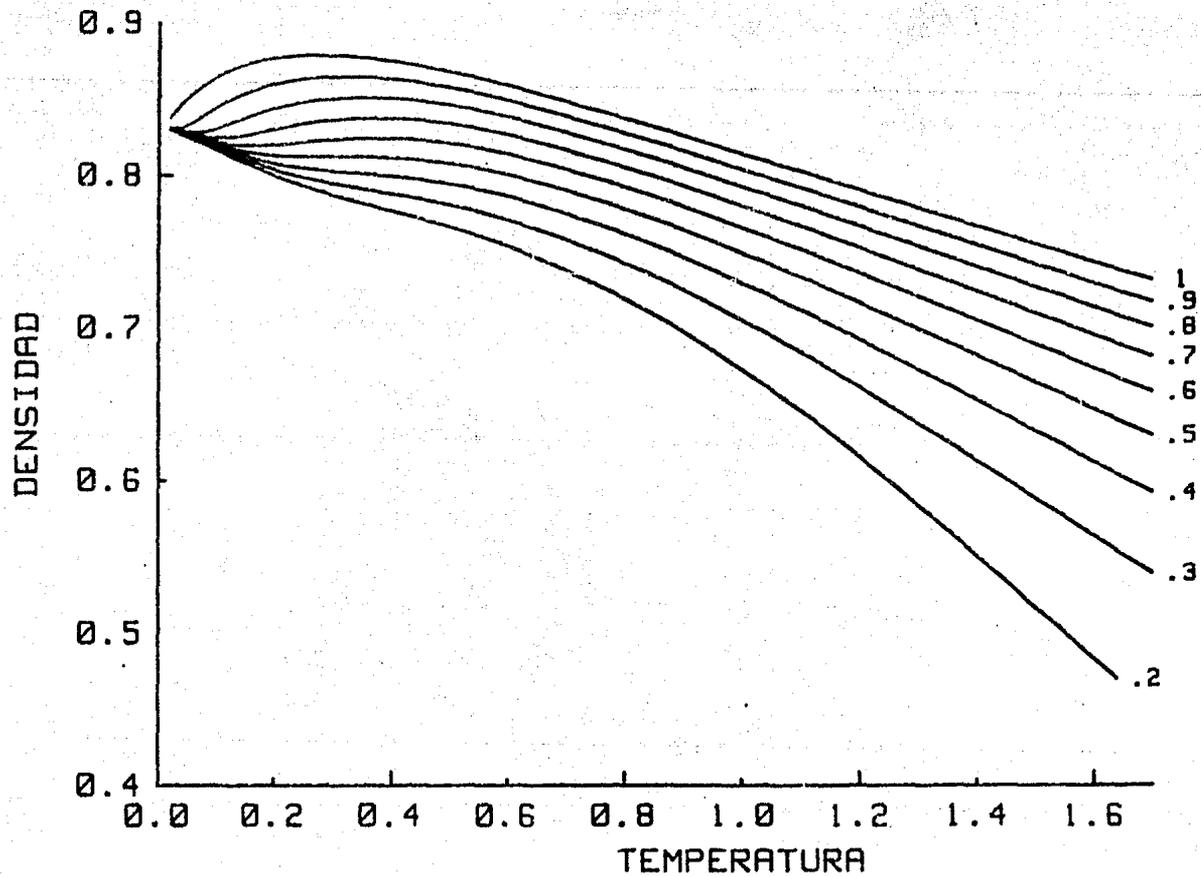


Fig 4-1. Predice la dependencia de densidad con la temperatura reducida para varias presiones reducidas. La temperatura del máximo en densidad decrece con la presión reducida.

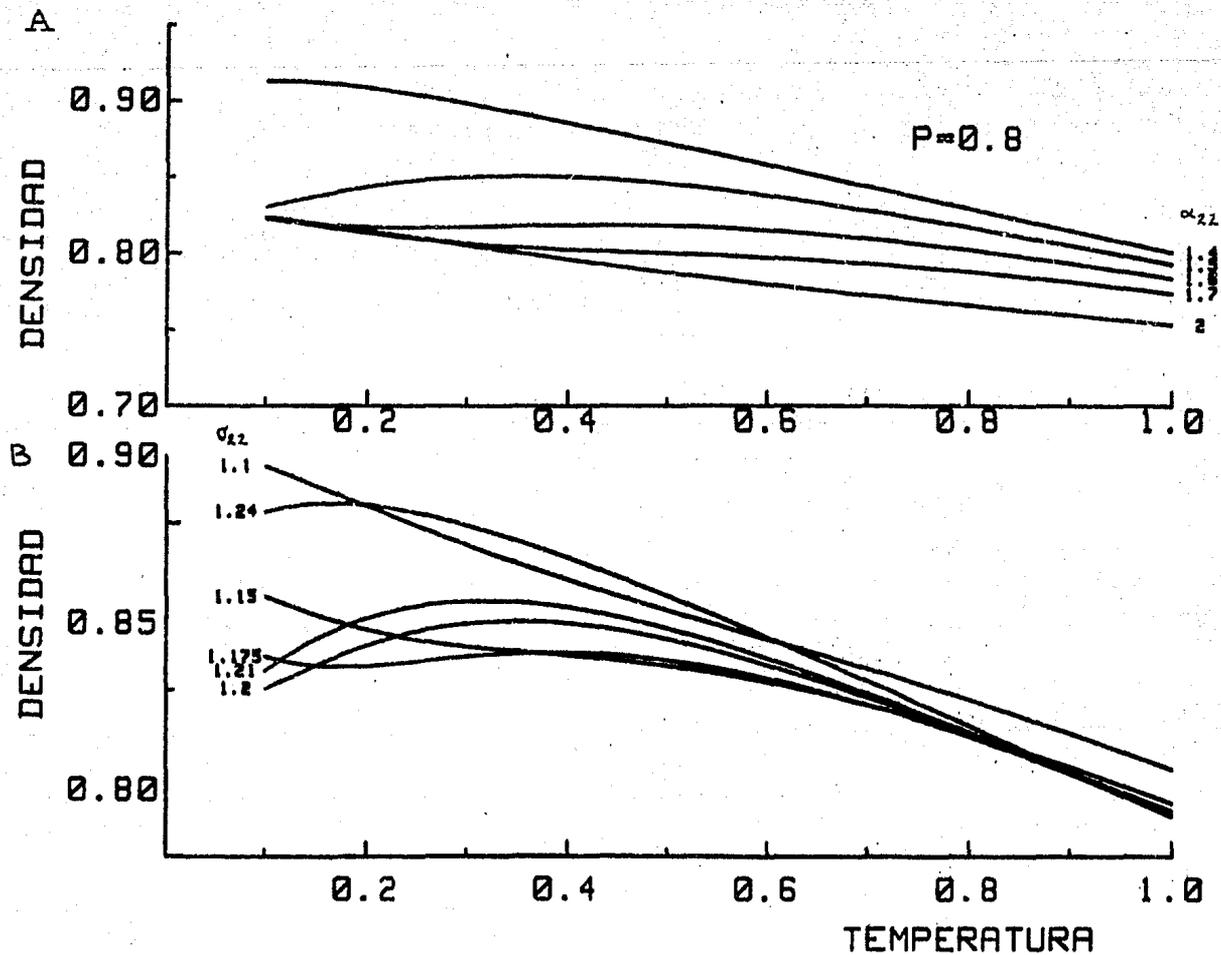


Fig 4-2. Curva q vs Tr para agua líquida con parámetros (A) $\sigma_{11} = \sigma_{12} = 1$, $\sigma_{22} = 1.2$, $\alpha_{11} = \alpha_{12} = 1$ y $\alpha_{21} = x$, (B) $\alpha_{11} = \alpha_{12} = 1$, $\alpha_{21} = 1.5$, $\sigma_{11} = \sigma_{12} = 1$, y $\sigma_{21} = x$ para $Pr=0.8$.

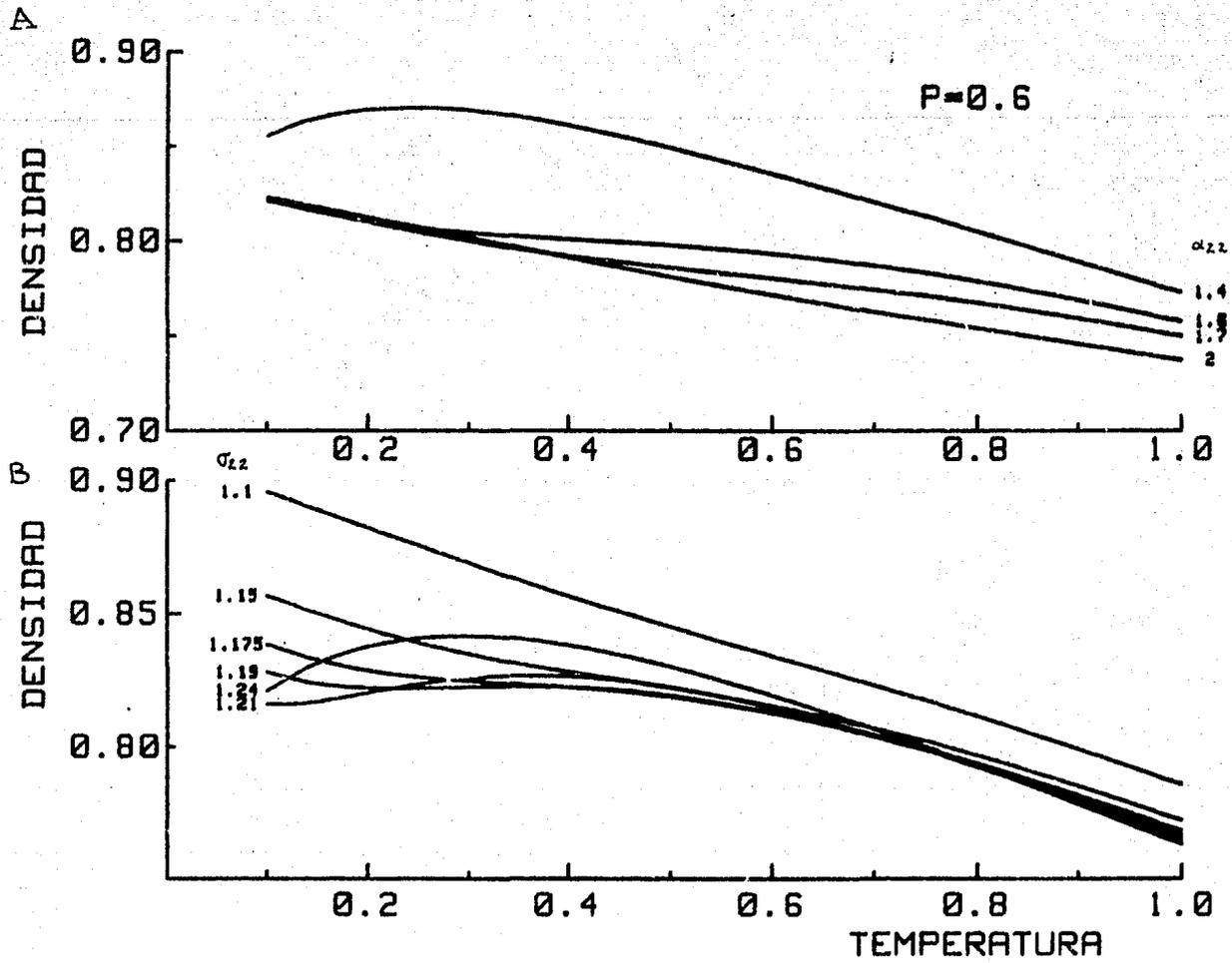


Fig 4-3. Curva ρ vs Tr para agua líquida con parámetros (A) $\sigma_{11} = \sigma_{12} = 1$, $\sigma_{22} = 1.2$, $\alpha_{11} = \alpha_{12} = 1$ y $\alpha_{22} = x$, (B) $\alpha_{11} = \alpha_{12} = 1$, $\alpha_{22} = 1.5$, $\sigma_{11} = \sigma_{12} = 1$, y $\sigma_{22} = x$ para $Pr = 0.6$.

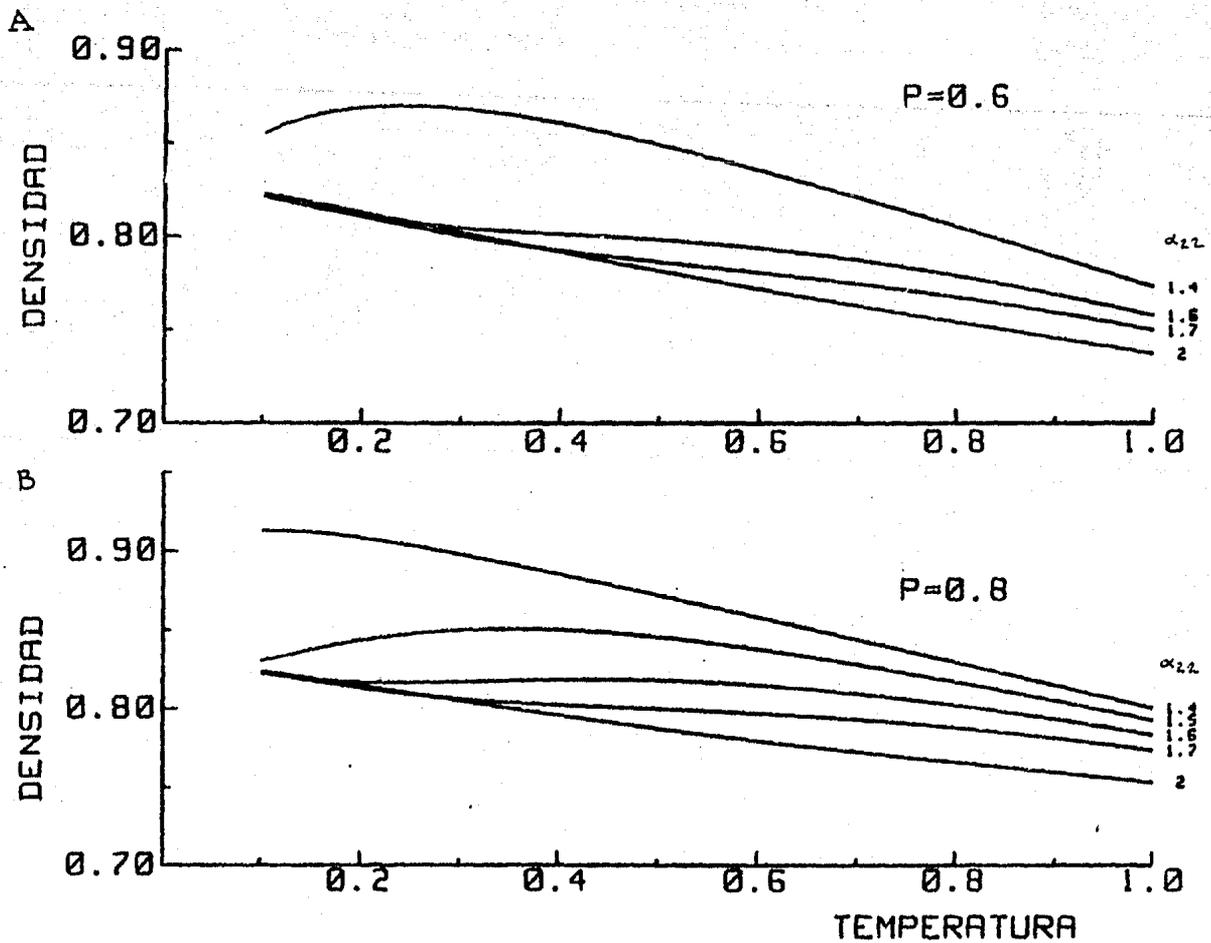


Fig 4-4. Curva ρ vs T_r para agua líquida con parámetros $\sigma_{11} = \sigma_{12} = 1$, $\sigma_{21} = 1.2$, $\alpha_{11} = \alpha_{12} = 1$, y $\alpha_{22} = x$, para (A) $Pr=0.6$, y (B) $Pr=0.8$.

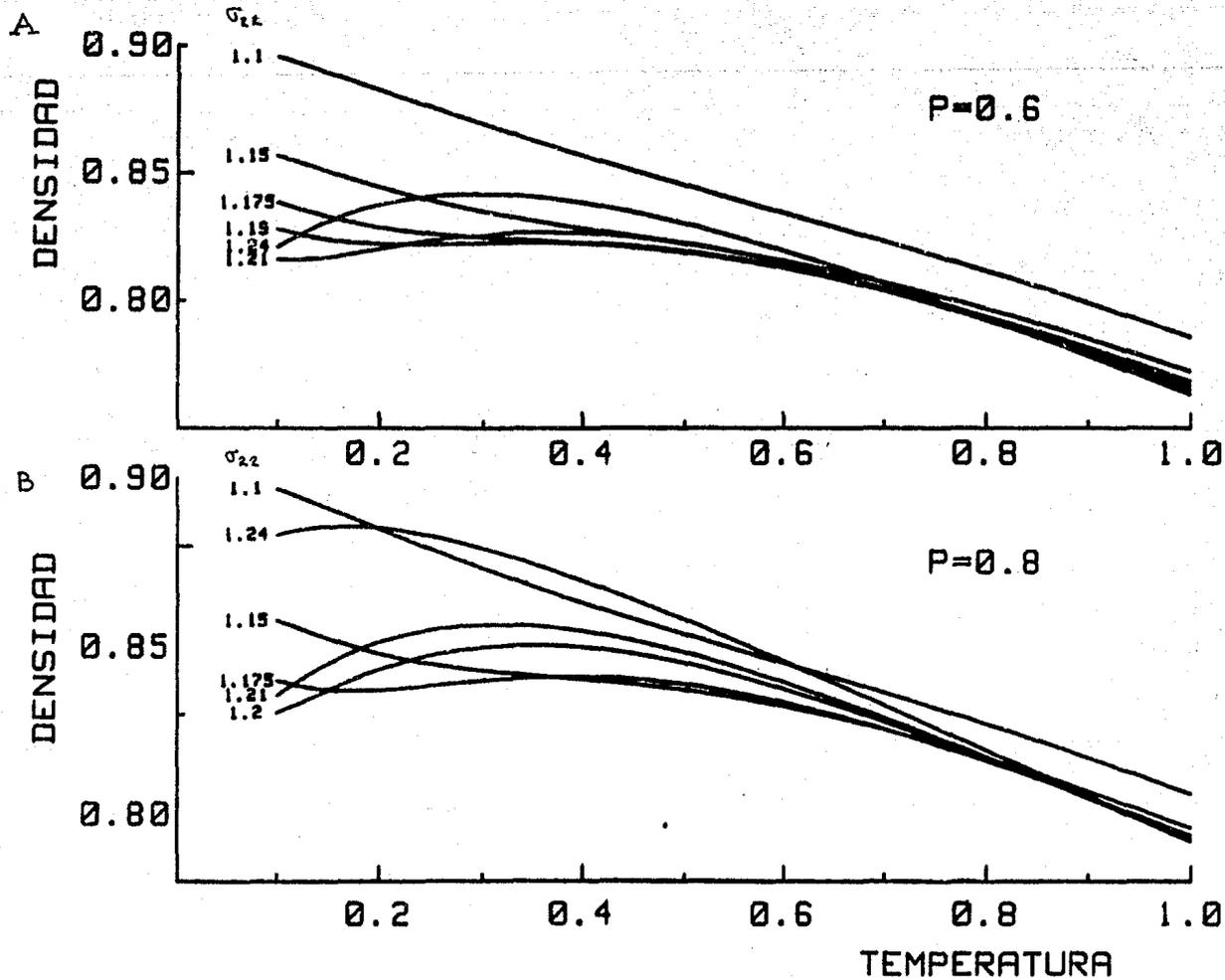


Fig 4-5. Curva ρ vs T_r para agua líquida con parámetros $\alpha_{11} = \alpha_{12} = 1$, $\alpha_{21} = 1.5$, $\sigma_{11} = \sigma_{12} = 1$, y $\sigma_{22} = x$, para (A) $Pr=0.6$, y (B) $Pr=0.8$.

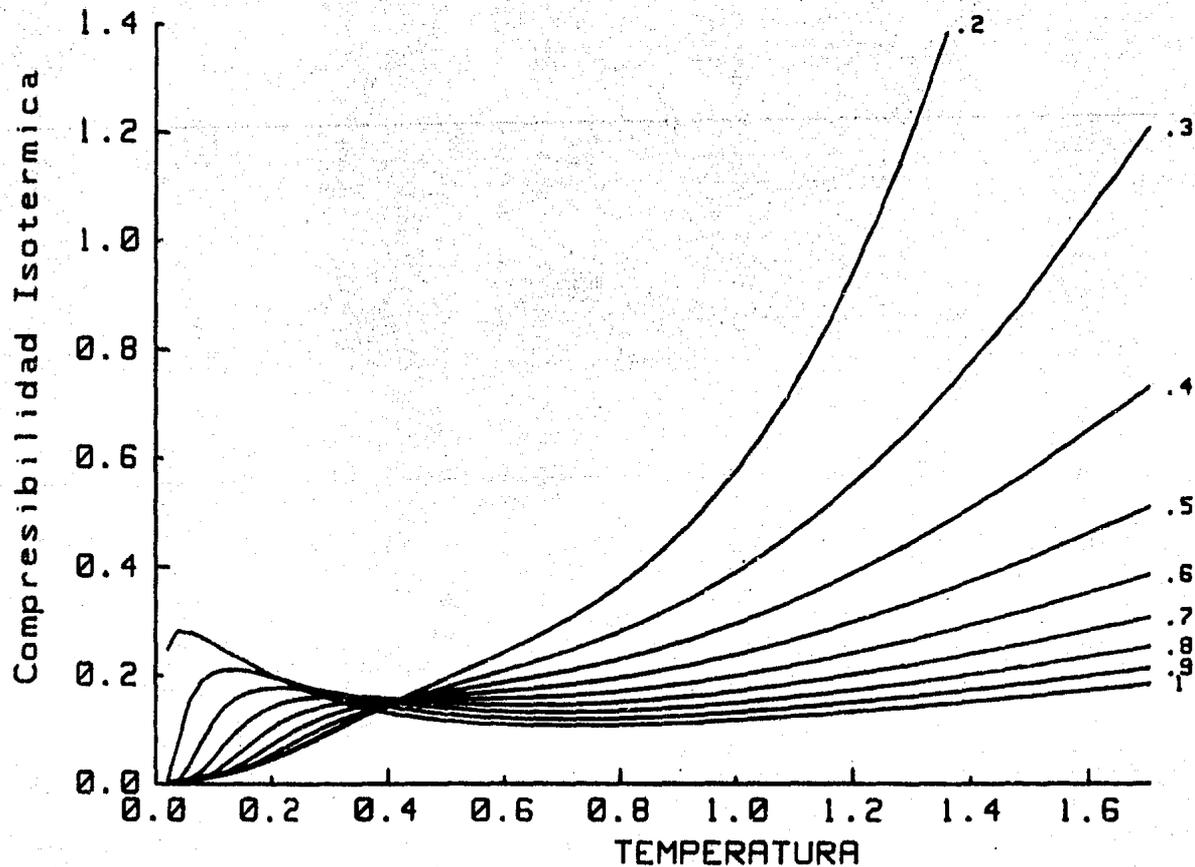


Fig 4-6. Muestra la dependencia de K_T con la temperatura para varias presiones reducidas. El mínimo de la compresibilidad isotérmica se hace más pronunciado con la presión.

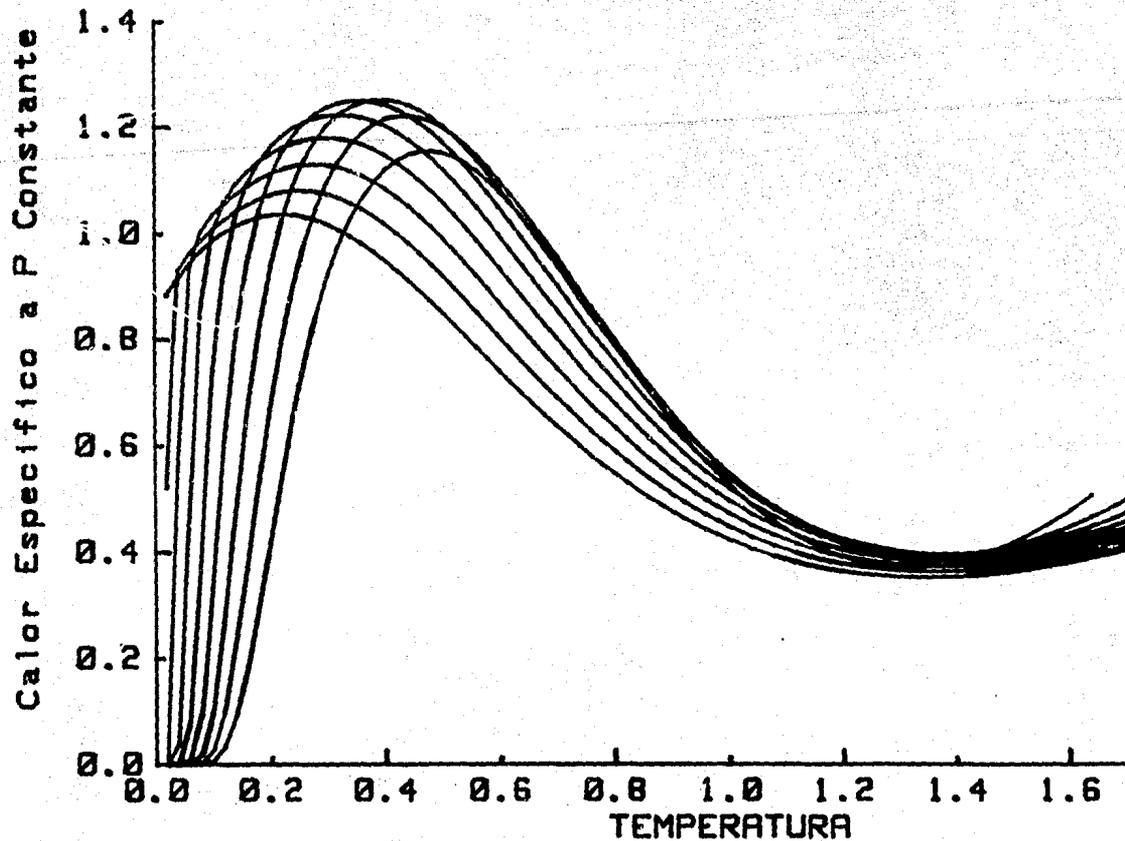


Fig 4-7 Muestra la dependencia de C_p con la temperatura para varias presiones reducidas. El mínimo en C_p se hace más pronunciado con la presión.

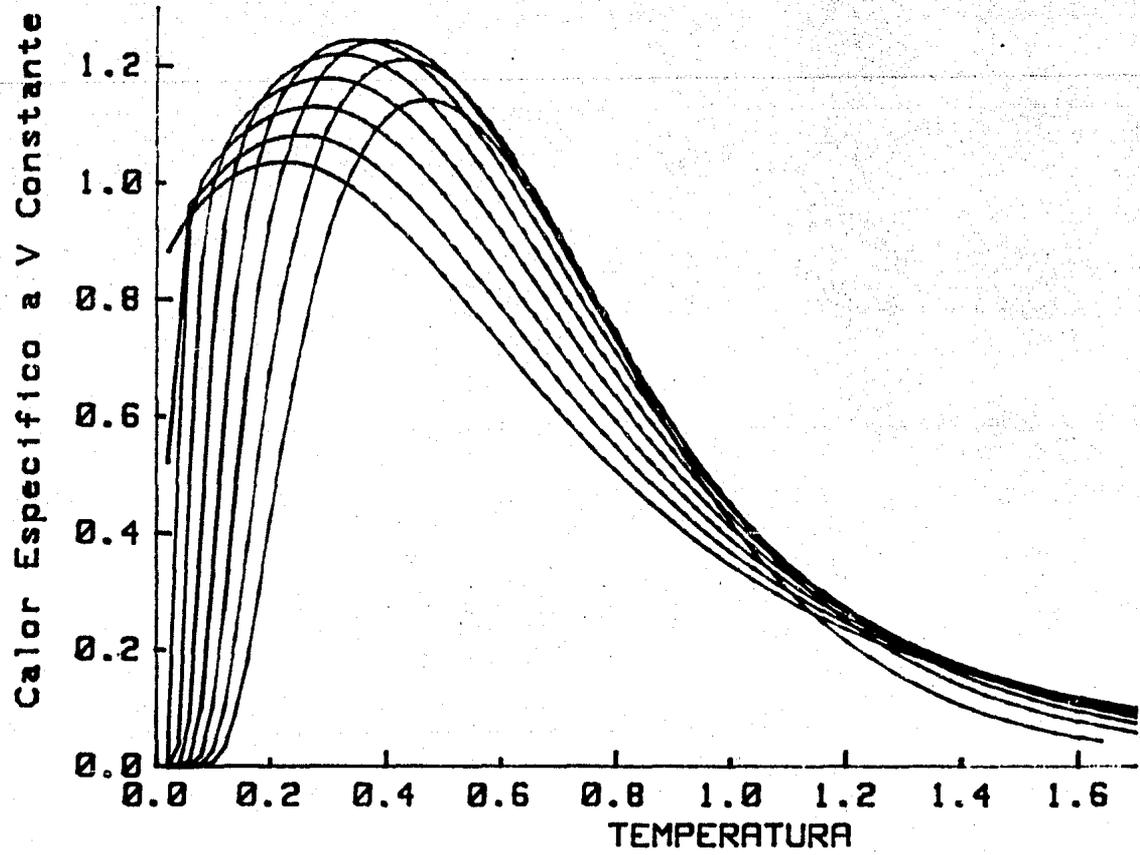


Fig 4-8. Muestra la dependencia de C_v con la temperatura para varias presiones reducidas.

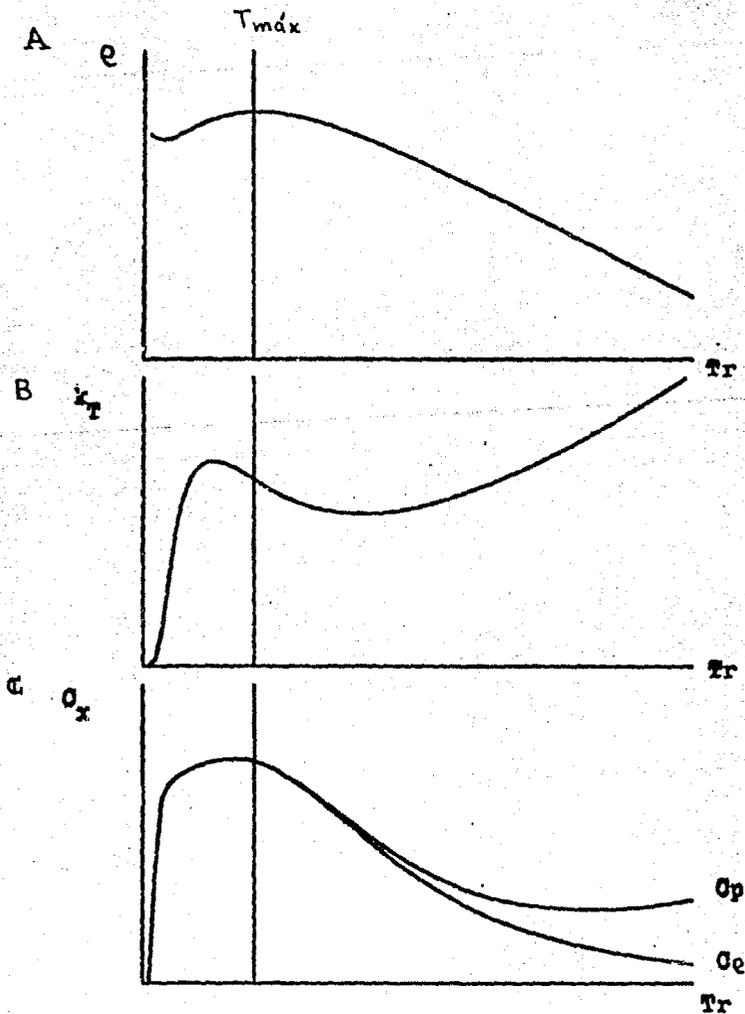


Fig 4-9. Propiedades termodinámicas de agua líquida. (A) Densidad del agua. (B) Compresibilidad isotérmica. (C) Calor específico a presión constante C_p y Calor específico a volumen constante C_v para H_2O . A presión reducida $P_r=0.8$.

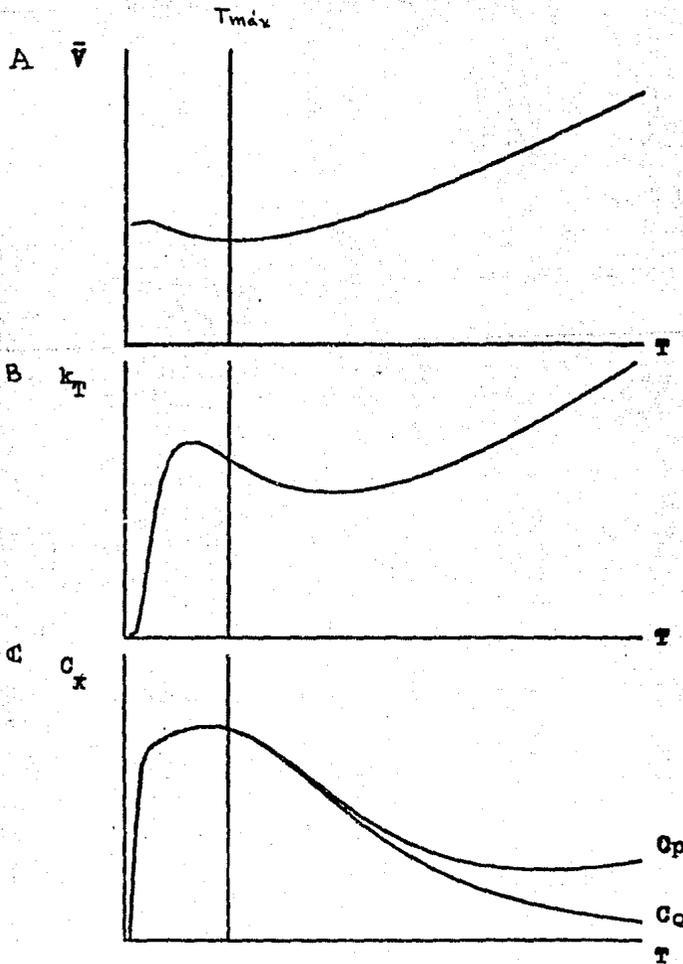


Fig 4-10. Propiedades termodinámicas de agua líquida. (A) Volumen Molar del agua. (B) Compresibilidad isotérmica. (C) Calor específico a presión constante C_p y Calor específico a volumen constante C_v para H_2O . A presión reducida $P_r=0.8$.

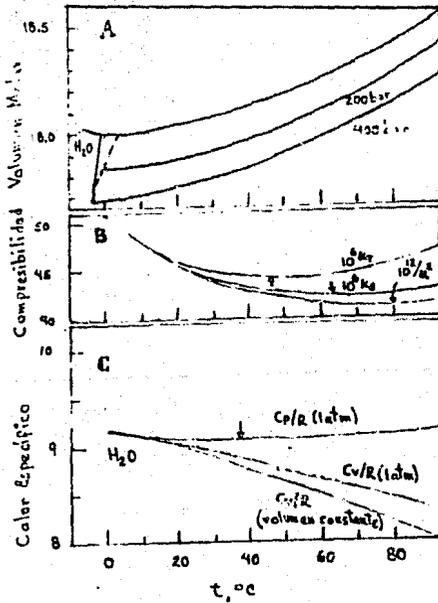


Fig. 1-5 Propiedades termodinámicas de agua líquida⁶. Las flechas verticales indican la temperatura extrema. (A) El volumen molar del agua a presión atmosférica y a bajas presiones. La línea punteada inferior izquierda muestra la temperatura de máxima densidad como una función de la presión. La línea fuerte a su izquierda marca la línea de enfriamiento a hielo Ih. (B) Funciones relacionadas a la compresibilidad isotérmica e isentrópica (B_T y B_S respectivamente). La unidad para B_S y B_T es bar^{-1} , y para $10^{12}/u^2$ es $\text{cm}^{-2}\text{seg}^2$. (C) Calor específico a presión constante C_p de H_2O a presión atmosférica, calor específico a volumen constante C_v a presión atmosférica, y C_v a una densidad de 1000.0 Kg m^{-3} ; las tres coinciden a la temperatura de máxima densidad.

Conclusiones.

En este trabajo se ha presentado un modelo sencillo que describe las propiedades termodinámicas del agua líquida, considerando que la formación de enlaces de hidrógeno entre moléculas de agua es el factor principal al cual debe su comportamiento anómalo en sus propiedades con respecto a los hidruros que pueden formar los elementos de la familia del oxígeno.

Este modelo considera al agua como una mezcla binaria de Van der Waals en la aproximación de campo medio, donde uno de los componentes representa moléculas que sí pueden formar enlaces de hidrógeno y el otro moléculas que no pueden formar enlaces de hidrógeno.

La diferencia de los modelos de mezcla propuestos por Némethy y Scheraga³⁹, Hagler, Eyring et. al.⁴⁵, radica en que ellos utilizan la teoría de estructura significativa de líquidos donde se supone que el agua está compuesta de dos o más especies tipo sólido que se encuentran en equilibrio mutuo. En estos modelos, no obstante que se obtiene el máximo en densidad cercano al real, el mínimo en capacidad calorífica a presión constante está bastante alejado del valor real para el agua, y no predicen mínimo en compresibilidad isotérmica para agua, y los cálculos se llevan a cabo a una sola presión.

La diferencia de nuestro modelo con respecto a los modelos de Bell et. al.^{40,41,42}, radica en que estos modelos no predicen el mínimo en compresibilidad isotérmica, ni el mínimo en la capacidad calorífica a presión constante, pero sí predicen el máximo en densidad, así como su comportamiento con respecto al aumento de presión, con excepción del modelo unidimensional que no lo predice.

Como se mostró en los resultados, nuestro modelo predice un mínimo en compresibilidad isotérmica y también un máximo, como lo hacen Stanley y Teixeira⁴³ con su modelo de percolación a bajas temperaturas (agua sobreenfriada), para el cual no hay datos experimentales.

No nos hemos esforzado en ajustar los parámetros del modelo a datos experimentales, pero si comparamos las curvas de las figuras 4-9 y 4-10 con las curvas de la figura 1-5 que provienen de datos experimentales obtenidos por Kell⁶, se puede concluir que el modelo presentado concuerda bastante bien con los hechos experimentales, al menos cualitativamente, además de que también presenta propiedades anómalas observadas para agua sobreenfriada.

Podemos decir que la presencia del enlace de hidrógeno es un factor determinante en el comportamiento del agua líquida ya que aumenta la atracción entre sus moléculas y este implica un alto grado de direccionalidad, ésta sólo aparece aquí a través de su efecto en el volumen excluido. Creemos que estas dos características nos permitirán estudiar la influencia de los enlaces de hidrógeno en la termodinámica de soluciones acuosas.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Pimentel; G.C. and McClellan; A.L., The Hydrogen Bond, W.H. Freeman and Co., San Francisco (1960).
- 1a. Water, a Comprehensive Treatise, Vols, 1-7, edited by F.Franks (Plenum N.Y., 1972-1982).
- 2.- Luck; W.A.P., Water a Comprehensive Treatise, edited by F.Franks (Plenum N.Y.) Vol.2 Cap.4, pp 235-321
- 3.- Bohinski; R.C., Bioquímica, 2nda ed., Fondo Educativo Interamericano, México (1978).
- 4.- Kell; G.S., Water a Comprehensive Treatise, edited by F.Franks (Plenum N.Y.) Vol.1 Cap.10, pp363-412 (1972).
- 5.- Kell; G.S., J.Chem.Eng.Data 15, No. 1 , 119-122 (1970).
- 6.- Kell; G.S., J.Chem.Eng.Data 12, 66 (1967).
- 7.- Stimson; H.F., Am.J.Phys 23, 614 (1955).
- 8.- Encyclopedia of Chemical Technology, Vol 24, pag. 276-294, edited by Kirk-Othmer 3rd. ed. (A Wiley-Interscience Publication, 1984).
- 8a. Narten; A.H., Thiessen; W.E., and Blum; L., Science 217, 1033-4 (1982).
- 8b. Berry; R.S., Rice; S.A., and Ross; J., Physical Chemistry, John Wiley and Sons, New York, (E.U.A) 1980, Cap.26, pag.982.
- 8c. Page; D.I., Water a Comprehensive Treatise, edited by F.Franks (Plenum N.Y.) Vol.1 Cap.9, pp 333-362 (1972).
- 9.- Tuomikoski; P., J.Chem.Phys 22, 2096 (1954).
- 10 - Josien; M.L. and Fuson; N., J.Chem.Phys 22, 1264 (1954).
- 11.- Huggins; C.M. and Pimentel; G.C., J.Phys.Chem 60, 1615 (1956).
- 12.- Dulmage; W.J. and Lipscomb; W.N., Acta Cryst. 4, 330 (1951).
- 13.- Hoffman; R.E. and Horning; D.F., J.Chem.Phys 17, 1163 (1949).
- 14.- Coates; G.E. and Coates; J.E., J.Chem.Soc 1944, 77.
- 15.- Curtis; C.F. and Hirschfelder; J.O., J.Chem.Phys 10, 491, (1942).
- 16.- Standford; S.C. and Gordy; W., J.Am.Chem.Soc 63, 1094 (1941).

- 17.- Copley; M.J. and Holley Jr; G.E., J.Am.Chem.Soc 61, 1599 (1939).
- 18.- Marvel; C.S. and Copley; M.J., J.Am.Chem.Soc 63, 1609 (1941).
- 19.- Mckinnis; A.C., Ind.Eng.Chem 47, 850 (1955).
- 20.- Dunitz; J.D. and Robertson; J.M., J.Chem.Soc 1947, 1145.
- 21.- Pinchas; S.,Anal.Chem 27, 2 (1955).
- 22.- Copley; M.J., Zellhoefer; G.F., and Marvel; C.S., J.Am.Chem.Soc 60, 2666 (1938).
- 22a. Marvel; C.S., Cpley; M.J., and Ginsberg; E., J.Am.Chem.Soc 62, 3263 (1940).
- 22b. idem. 62, 3109 (1940).
- 23.- Glasstone; S., Trans.Paraday.Soc 33, 200 (1937).
- 24.- Plant; D., Torbell; D.S. and Whiteman; G., J.Am.Chem.Soc 77, 1572 (1955).
- 25.- Huggins; C.M. and Pimentel; G.C., J.Phys.Chem 60, 1615 (1956).
- 26.- Brown; H.C. and Brady; J.D., J.Am.Chem.Soc 74, 3570 (1952).
- 27.- Shapiro; I., Wilson; C.O. and Lehmann; W.J., J.Chem.Phys 29, 237 (1958).
- 28.- Ogg; R.A., J.Chem.Phys 22, 1933 (1954).
- 29.- Shaw; W.H.R. and Walker; O.G., J.Am.Chem.Soc 78, 5769 (1956).
- 30.- Shaw; W.H.R. and Walker; D.G., J.Am.Chem.Soc 79, 4329 (1957).
- 31.- Svirbely; W.J. and Roth; J.F., J.Am.Chem.Soc 75, 3106 (1953).
- 32.- Hart; H., Cassis; F.A. and Bordeaux; J.J., J.Am.Chem.Soc 76, 1639 (1954).
- 33.- Ewell; R.H., Harrison; J.M., and Berg; L., Ind. and Eng. Chem 36, 871 (1944).
- 34.- Zellhoefer; G.F., Ind.Eng.Chem. 29, 548 (1937).
- 35.- Cox; J.D., J.Chem.Soc 1954, 3183
- 35a. Hobson; R.W., Hartman; H.J. and Kanning; E.W., J.Am.Chem.Soc 63, 2094 (1941).

- 36.- Girifalco; L.A. and Good; R.J., J.Phys.Chem 61, 904 (1957).
- 37.- Bernal; J.D. and Fowler; R.H., J.Chem.Phys 1, 515 (1933).
- 38.- Jhon; M.S. and Eyring; H., Ann.Rev.Phys.Chem 27, 45 (1976).
- 39.- Némethy; G. and Scheraga; H.A., J.Chem.Phys 36, 3401 (1962).
- 40.- Bell; G.M. and Lavis; D.A., J.Phys. A: Gen.Phys 3, 427 (1970).
- 41.- Bell; G.M. and Lavis; D.A., J.Phys. A: Gen.Phys 3, 568 (1970).
- 42.- Bell; G.M., J.Math.Phys 10, 1753 (1969).
- 43.- Stanley; H.E. and Teixeira; J., J.Chem.Phys 73, 3404 (1980).
- 44.- Dahl; W.L. and Andersen; H.C., J.Chem.Phys 59, 4714 (1973).
- 45.- Dahl; W.L. and Andersen; H.C., J.Chem.Phys 61, 4985 (1974).
- 46.- Dahl; W.L. and Andersen; H.C., J.Chem.Phys 78, 1962 (1983).
- 47.- Angell; C.A., J.Phys.Chem 75, 3698 (1971).
- 48.- Angell; C.A., Mundo Científico (La Recherche, versión en castellano) 2, (16) 726 (1983).
- 49.- Ben Naim. A., Water a comprehensive Treatise, edited by F.Franks (Plenum N.Y) Vol.1 Cap. 11 pp 413-442 (1972).
- 50.- Kac; M., Uhlenbeck; G., Hemmer; P.C, J.Math.Phys 4, 216 (1963).
- 51.- Robledo; A., J.Chem.Phys 72, 1701 (1980).
- 52.- Varea; C., Valderrama; A., Robledo; A., J.Chem.Phys 73, 6265 (1980).
- 53.- Vazquez; T., Tesis de Licenciatura Fac.Quím. UNAM 1985.
- 54.- Levine; I.N., Fisicoquímica, Mc Graw-Hill, México (1981).