

CAPÍTULO 14

Interacciones débiles



TEMARIO

CON ESCEPTICISMO: ¿Enlazados o no enlazados? 499

MOMENTOS DIPOLARES 500

INTERACCIONES DIPOLO INSTANTÁNEO-DIPOLO INDUCIDO 502

TE TOCA A TI: Propiedades físicas y atracciones 503

TE TOCA A TI: Propiedades físicas y polarizabilidad 505

TE TOCA A TI: Hidrocarburos gaseosos o líquidos 507

INTERACCIONES DIPOLO-DIPOLO INDUCIDO 507

INTERACCIONES DIPOLO-DIPOLO 507

PUENTES DE HIDRÓGENO 508

TE TOCA A TI: Polar con polar 509

CTS Salud: Los puentes de la vida 510

INTERACCIONES ION-DIPOLO 510

DEL PASADO: Extracción de alcohol 512

TE TOCA A TI: Expulsión salina 512

DESCÚBRELO TÚ: Fuerzas intermoleculares y solubilidad 513

DE FRONTERA: Reconocimiento molecular 514

DE FRONTERA: Micelas y liposomas 516

PROBLEMAS Y ACTIVIDADES 519

BIBLIOGRAFÍA 521



CON ESCEPTICISMO:

¿Enlazados o no enlazados?

Linus Pauling, en su célebre libro *La naturaleza del enlace químico*, define: “Diremos que existe un enlace químico entre dos átomos o grupos de átomos en el caso en el que las fuerzas que actúan entre ellos son tales que llevan a la formación de un agregado con suficiente estabilidad como para hacerle conveniente a un químico considerarlo como una especie molecular independiente”. (Ver figura 14.1).

¿Cuánta estabilidad es suficiente?
¿Conveniente para qué? Tomemos un ejemplo para analizar esto.

El sulfato de cobre anhidro es un polvo blanco, que al ponerlo en agua toma una hermosa coloración azul. Si evaporamos el agua lentamente obtenemos unos bellos cristales azules, que al calentarlos intensamente expulsan agua y nos generan de nuevo el polvo blanco. La interacción del sulfato de cobre anhidro con el agua, ¿da lugar a la formación de un agregado con suficiente estabilidad?

¿Es el producto de agregar agua al sulfato de cobre un nuevo compuesto? ¿Hay enlace químico entre los iones de cobre y las moléculas de agua?

Las reacciones son las siguientes:

polvo blanco + agua → disolución azul

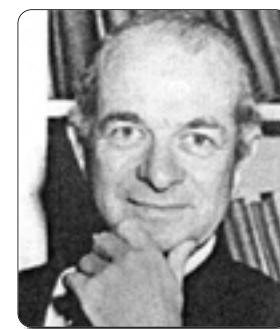
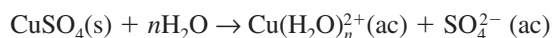
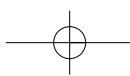
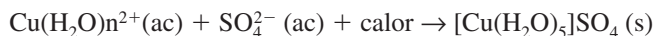


Figura 14.1

Linus Carl Pauling (1901-1994). Químico estadounidense nacido en Condon, Oregon. Escribió un afamado libro de *Química general* en 1947. Hacia 1950 descifró la estructura helicoidal de algunas proteínas. Recibió el Premio Nobel de Química en 1954 por sus contribuciones al entendimiento del enlace químico y la estructura de las moléculas. Obtuvo igualmente el Premio Nobel de la Paz en 1962, por su labor en contra de las pruebas nucleares a cielo abierto.



disolución azul + calor → cristales azules



cristales azules + calor → polvo blanco



Sin embargo, si cambiamos el sulfato de cobre anhidro por sulfato de potasio anhidro, no se observa ningún cambio de color al agregarlo al agua. Tampoco es posible en este caso obtener, por evaporación de la disolución, cristales de la sal de potasio hidratada que pierdan moléculas de agua al someterlos al calor. ¿Quiere esto decir que la interacción de las moléculas de agua es más fuerte con el Cu^{2+} que con el K^{+} ?

¿En qué caso el ion metálico forma con las moléculas de agua “un agregado con *suficiente* estabilidad como para hacerle *conveniente* a un químico considerarlo como una especie molecular independiente?”. ¿Por qué?

MOMENTOS DIPOLARES

En el capítulo 4 vimos que cuando dos átomos distintos se encuentran unidos por un enlace covalente, la distribución de la nube electrónica es generalmente desigual entre los dos átomos, dando como resultado un leve exceso de carga negativa en el átomo más electro-negativo y una pequeña deficiencia de carga negativa (lo que es equivalente a tener un ligero exceso de carga positiva) en el átomo que atrae con menos fuerza a los electrones. También mencionamos que esta situación se representa con la letra griega delta (δ) seguida del signo correspondiente a la carga en exceso. La δ representa una carga parcial de magnitud menor a la carga de un electrón.

Esta situación, en la que dos cargas eléctricas de signo opuesto están separadas por una cierta distancia, se conoce como **dipolo eléctrico**.

La magnitud de un dipolo eléctrico se mide por su **momento dipolar**, μ , que se define como

$$\mu = Qr \quad (14.1)$$

donde Q es la magnitud de las cargas (que aunque son de signo opuesto son de la misma magnitud) y r es la distancia que las separa. Los momentos dipolares tienen dimensión de carga multiplicada por la distancia, es decir sus unidades son Coulomb-metro (Cm). Comúnmente los momentos dipolares se expresan en Debyes (D), unidad que equivale a 3.34×10^{-30} Cm.

Para calcular el momento dipolar para un protón y un electrón (cuyas cargas son de signos opuestos pero de la misma magnitud, 1.6×10^{-19} C) separados una distancia de 1 Å ($1 \text{Å} = 1 \times 10^{-10}$ m) se realiza la siguiente operación:

$$\mu = Qr = (1.6 \times 10^{-19} \text{ C})(1.00 \text{ Å}) \left(\frac{1 \times 10^{-10} \text{ m}}{1 \text{ Å}} \right) \left(\frac{1 \text{ D}}{3.34 \times 10^{-30} \text{ Cm}} \right) = 4.79 \text{ D}$$

En las moléculas diatómicas heteronucleares la magnitud del momento dipolar es considerablemente menor a este valor, ya que la separación de cargas es sólo parcial. En la tabla 14.1 se muestran los valores de momento dipolar experimentales para algunas moléculas sencillas.

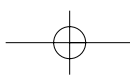


Tabla 14.1

Distancias de enlace, diferencia de electronegatividades y momentos dipolares para los halogenuros de hidrógeno.

Molécula	Distancia de enlace (Å)	Diferencia de electronegatividad	Momento dipolar (D)
HF	0.92	1.9	1.82
HCl	1.27	0.9	1.08
HBr	1.41	0.7	0.82
HI	1.61	0.4	0.44

Es importante notar la diferencia entre la magnitud del momento dipolar generado por una separación de cargas completa, como en el ejemplo del protón y el electrón que es de 4.79 D, y las magnitudes de los momentos dipolares en estas moléculas. En estos casos, los valores de momento dipolar son mucho menores porque las cargas opuestas que generan ese dipolo son cargas parciales, no hay una separación de cargas completa como sería el caso para una interacción 100% iónica. El enlace en los halogenuros de hidrógeno es covalente, pero con un carácter polar que aumenta según la secuencia $HI < HBr < HCl < HF$.

Calculemos la magnitud Q de las cargas eléctricas sobre el H y el F en el HF. Despejando Q de la expresión del momento dipolar (14.1), obtenemos

$$Q = \mu/r$$

Sustituyendo los datos de $\mu = 1.82 \text{ D}$ y $r = 0.92 \times 10^{-10} \text{ m}$ de la tabla 14.1, tenemos

$$Q = \frac{1.82 \text{ D} \left(\frac{3.34 \times 10^{-30} \text{ Cm}}{1 \text{ D}} \right)}{0.92 \times 10^{-10} \text{ m}} = 6.61 \times 10^{-20} \text{ C}$$

Al dividir entre la carga del electrón obtenemos la fracción de la carga electrónica a que corresponde esta carga

$$Q = \frac{6.61 \times 10^{-20} \text{ C}}{1.6021 \times 10^{-19} \text{ C/electrón}} = 0.412 \text{ electrones}$$

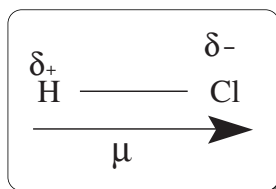
Vemos que en la molécula más polar de las cuatro de la tabla 14.1 la carga parcial que existe en cada uno de los átomos enlazados es menor que medio electrón. Se dice, por esta razón, que el porcentaje de carácter iónico del enlace H–F es de 41.2%.

El momento dipolar es una cantidad vectorial. En el caso de una molécula diatómica heteronuclear, el momento dipolar se representa simplemente como un vector dirigido hacia el átomo más electronegativo, como puede verse en la figura 14.2.

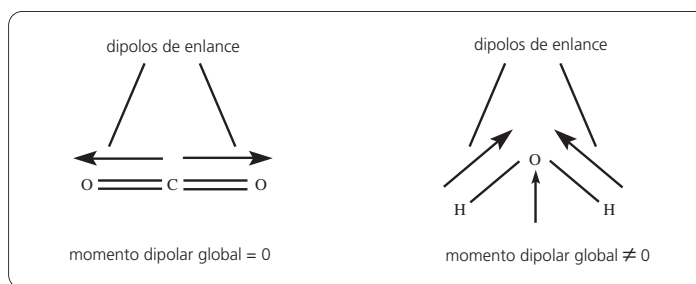
Para encontrar el momento dipolar de moléculas con varios enlaces polares se considera un vector por cada enlace polar, y el momento dipolar total de la molécula se obtiene haciendo la suma vectorial de todos los momentos dipolares.

Por ejemplo, consideremos el caso de la molécula de CO_2 que es lineal. Cada uno de los enlaces $\text{C} = \text{O}$ es polar; sin embargo, la molécula de CO_2 es no polar. Esto se debe a que la suma vectorial de los momentos dipolares es igual a cero.

La situación cambia en la molécula de agua, que es angular. En cada uno de los enlaces O–H existe un vector momento dipolar y la suma de ambos es diferente de cero. (ver figura 14. 3).

**Figura 14.2**

Representación del momento dipolar entre dos átomos. El vector momento dipolar apunta en la dirección del átomo más electronegativo en el enlace.

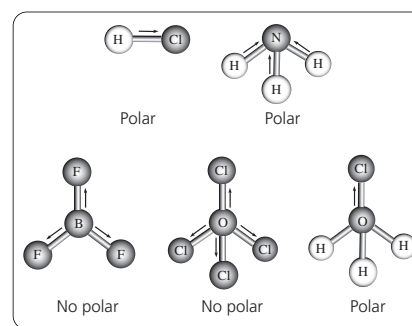
**Figura 14.3**

Momentos dipolares globales en moléculas triatómicas. La suma vectorial es cero en el CO_2 , pero es distinta de cero en el H_2O .

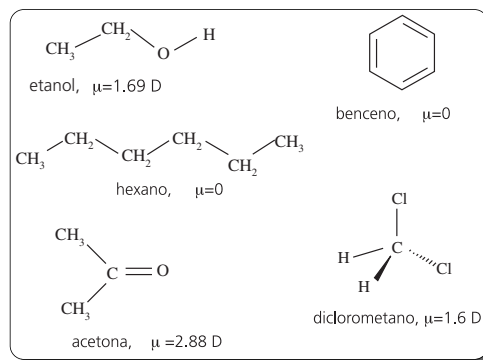
Para moléculas con más átomos, conocer la geometría es fundamental para saber si la molécula tiene o no un momento dipolar global diferente de cero. En el próximo capítulo aprenderás a predecir la geometría de muchos tipos de moléculas. Ahora te mostramos algunos ejemplos interesantes en la figura 14.4.

La diferencia de los valores de electronegatividad que tienen los dos átomos que forman un enlace se relaciona directamente con la polaridad del enlace. Mayor diferencia de electronegatividades implica mayor polaridad en el enlace. Por esto mismo, una forma de reconocer si un disolvente orgánico es polar o no es con el análisis de los valores de las electronegatividades para los átomos participantes.

Los disolventes orgánicos contienen principalmente C, H y O. Los valores de electronegatividad respectivos son 2.5, 2.1 y 3.5. Con estos valores podemos predecir que la polaridad en los enlaces será mayor en el O-H y menor en el C-H. El C-O tendrá una polaridad intermedia, puesto que las diferencias de electronegatividad en estos tres tipos de enlace son respectivamente 1.4, 1.0 y 0.4. También es importante tener presente que los grupos C-O-H y los grupos C-O-C, son angulares, a semejanza del H-O-H en la molécula de agua. En la figura 14.5 se muestran algunos disolventes comunes y sus momentos dipolares.

**Figura 14.4**

Ejemplos de moléculas y su correspondiente geometría.

**Figura 14.5**

Algunos disolventes comunes y sus momentos dipolares.

INTERACCIONES DIPOLO INSTANTÁNEO-DIPOLO INDUCIDO

Sabemos hasta este momento que los átomos de un elemento son diferentes a los de otro, fundamentalmente en el número de protones que hay en su núcleo y por tanto, en el número de electrones que se encuentran alrededor de él. La diferencia en el número de electrones y la manera en que éstos se encuentran distribuidos en los diversos niveles energéticos u orbitales trae como consecuencia que los átomos de distintos elementos tengan distintos tamaños. También sabemos que ese ordenamiento de los electrones en los orbitales atómicos —la configuración electrónica—, determina qué tan atraídos se encuentran esos electrones al núcleo, es decir, que los átomos de distintos elementos tienen distintos

valores de energía de ionización. Tenemos también una idea acerca de qué tipo de átomos son los que más van a atraer hacia sí a los electrones al formar enlaces con otros átomos y llamamos electronegatividad a esta capacidad.

En este capítulo vas a aprender dos cosas: primero, a relacionar algunas propiedades físicas observables de una sustancia, con la mayor o menor atracción que sienten entre sí las partículas —átomos o moléculas— que la constituyen; y después, a encontrar la relación entre la intensidad de la atracción con las propiedades microscópicas, a nivel de modelo atómico.



TE TOCA A TI:

Propiedades físicas y atracciones

1. Observa la tabla periódica y contesta, ¿en qué familia de elementos crees que se encuentra la menor interacción entre los átomos que los constituyen? ¿Será en la familia de los metales alcalinos? ¿En la de los halógenos? ¿En la de los gases nobles o inertes? Explica tu respuesta.
2. ¿Qué propiedad física observable, macroscópica, te puede llevar a encontrar la respuesta a la pregunta anterior? ¿Con qué característica microscópica, a nivel de modelo atómico podríamos explicar este comportamiento?

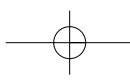
Los gases inertes son gases monoatómicos a temperatura ambiente, lo que sugiere que sus átomos se atraen poco entre sí. Además, el modelo del octeto de Lewis nos dice que los átomos que forman estas sustancias tenderán a no ceder ni aceptar electrones para formar enlaces con otros átomos. Todo esto sugiere que en esta familia es donde se encuentra la menor interacción. Sin embargo, las propiedades físicas del helio, el neón, el argón, el kriptón, el xenón y el radón, difieren considerablemente entre sí, tal como indican las temperaturas de fusión y de ebullición incluidas en la tabla 14.2.

Tabla 14.2

Número atómico, radio de van der Waals, temperaturas de ebullición y fusión de los gases inertes.

Elemento	Número atómico	Radio de van der Waals (pm)	Temperatura de fusión (K)	Temperatura de ebullición (K)
Helio	2	122	—	4.18
Neón	10	160	24.4	27.13
Argón	18	191	83.6	87.29
Kriptón	36	198	115.8	120.26
Xenón	54	220	161.2	166.06
Radón	86	—	202	211

Imaginemos que tenemos a nuestras seis muestras en un refrigerador muy potente a una temperatura de 3 K. En estas condiciones, el helio es un líquido y todas las demás muestras son sólidas. Si proporcionamos algo de calor, lo que se manifestará en un aumento en la temperatura, estaremos proporcionando energía que cada una de nuestras muestras podrá utilizar para vencer las atracciones que existen entre los átomos que las forman. Al subir la temperatura un poco por arriba de 4.18 K, los átomos de helio que se encontraban unidos formando un líquido, empiezan a separarse originando helio gaseoso, mientras que los demás elementos siguen siendo sólidos. Esto nos indica que, de los seis gases nobles, es el helio en donde las fuerzas de atracción entre los átomos son más pe-



504 SEGUNDA PARTE La teoría

queñas. Se necesita menos energía para separar a los átomos de helio y pasar del estado sólido al líquido, y de éste al gaseoso.

Al aumentar la temperatura, digamos hasta 26 K, habremos proporcionado energía suficiente para que los átomos de neón, que estaban rígidamente unidos formando un sólido, se separen ligeramente de modo que puedan ahora fluir unos a través de otros en forma de un líquido. Si llevamos la temperatura arriba de 28 K, los átomos de neón romperán las atracciones con sus vecinos y tendremos un gas. Que la temperatura de ebullición del neón sea mayor que la temperatura de ebullición del helio, nos dice que tenemos que proporcionar más energía para separar a los átomos de neón que para separar a los átomos de helio. Es decir, las fuerzas de atracción entre los átomos de neón son mayores que las fuerzas de atracción entre los átomos de helio.

Podemos seguir con el análisis de estos valores y encontraremos que las temperaturas de fusión y ebullición en estas sustancias aumentan al ir aumentando el número atómico. Esto significa que la cantidad de energía necesaria para separar a los átomos de estas sustancias, y pasar del estado sólido al gaseoso, aumenta al incrementar el tamaño de los átomos en cuestión. Dicho de otra manera, los átomos de los gases nobles con mayor número atómico, atraen a sus vecinos con mayor fuerza.

Las temperaturas de ebullición y fusión son dos propiedades físicas relacionadas directamente con la fuerza de atracción entre los átomos y las moléculas. Si las temperaturas de fusión y ebullición son altas es porque las fuerzas de atracción son grandes.

Esta observación se puede explicar con el modelo que describe a los átomos. De acuerdo con el modelo, todos los átomos de gases inertes tienen completo su último subnivel, también llamado subnivel de valencia. Por esta razón, la nube electrónica alrededor del núcleo tiene una geometría esférica y la densidad de carga electrónica es uniforme en toda la esfera. Si esto es cierto para todos los átomos de los gases inertes, He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn, ¿por qué hay mayores fuerzas de atracción en los más grandes?

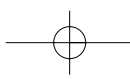
La clave está en el modelo cuántico del átomo que nos dice que los electrones de un átomo con subniveles llenos tendrán *una mayor probabilidad* de encontrarse dispuestos uniformemente en una esfera, pero admite que existe cierta probabilidad de que, instantáneamente, una mayor cantidad de electrones pueda colocarse digamos en un hemisferio, dejando al otro momentáneamente con un déficit de carga negativa. Si en nuestra esfera existe en un instante un exceso y un déficit de carga en dos sitios distintos, nuestra esfera será un *dipolo eléctrico instantáneo*.

Otra forma de generar un dipolo eléctrico instantáneo es mediante la vibración de los átomos en el sólido. Con la vibración, el núcleo del átomo se mueve desde el centro de la carga negativa hacia un lado, generando de esta manera un dipolo instantáneo que provoca que los átomos vecinos generen igualmente dipolos instantáneos inducidos por la presencia del primero.

La probabilidad de que en un átomo esférico, la densidad de carga negativa pueda momentáneamente *polarizarse* —generar un dipolo— (véase en el capítulo 4 el tema *enlace covalente polar*) será mayor cuanto más grande sea el número de electrones en el átomo y cuanto mayor sea el volumen en el que éstos se mueven. Así, se dice que los átomos más grandes y con más electrones, son más *polarizables*.

El momento dipolar inducido por un campo eléctrico (E), que tiene unidades de carga por distancia ($C\ m$), resulta ser proporcional al campo eléctrico aplicado multiplicado por la permisividad del vacío, $\epsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12}\ C^2/(J\ m)$, llamándose polarizabilidad, α , a la constante de proporcionalidad:

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha\epsilon_0 E$$



La polarizabilidad es una variable que mide precisamente cuándo la nube electrónica de una especie química son más o menos polarizables. En la tabla 14.3 se presenta la polarizabilidad de los átomos de los gases inertes. Estos datos reflejan la misma conclusión a la que llegamos con el análisis de las temperaturas de ebullición.

Los átomos más grandes y con mayor número de electrones serán más fáciles de polarizar. La **polarizabilidad** es una medida de que tan fácil o difícil es polarizar a una especie química.

Tabla 14.3

Polarizabilidad de los átomos de los gases inertes.

Elemento	α (Å^3)
He	0.2051
Ne	0.395
Ar	1.64
Kr	2.48
Xe	4.04



TE TOCA A TI:

Propiedades físicas y polarizabilidad

Analiza los valores de la tabla 14.3 con los de la tabla 14.2. Encuentra una relación entre la polarizabilidad de los átomos y las propiedades físicas de los elementos.

Cuando un átomo en el que hay un dipolo instantáneo se acerca a otro átomo, en éste último se *induce* un dipolo en la nube electrónica (ver figura 14.6). De nuevo, es más probable que se origine un *dipolo inducido* en los átomos con mayor número de electrones moviéndose en un mayor volumen. A las interacciones que se dan entre átomos o moléculas en las que no existe carga ni momento dipolar permanente, como es el caso de los gases nobles, se les llama tipo *dipolo instantáneo-dipolo inducido*, aunque también se les conoce como de London o de van der Waals.

Una interacción tipo **dipolo instantáneo-dipolo inducido** se observa entre las moléculas o los átomos que no presentan ni carga ni momento dipolar permanente. También se conocen como fuerzas de London o de van der Waals.

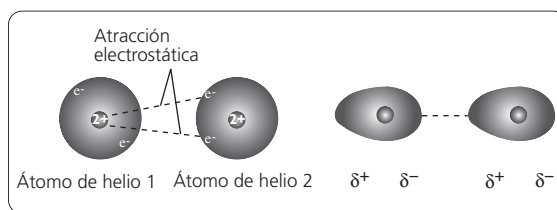


Figura 14.6
Inducción de un dipolo en un átomo.

Recuerda que los radios de van der Waals son la mitad de las distancias que separan dos átomos cercanos (de gas noble o que forman parte de moléculas unidas por esta interacción débil) donde existen fuerzas del tipo de van der Waals. En la tabla 14.2 hemos colocado los radios de van der Waals para los gases nobles. Nota cómo se incrementan conforme crece el número atómico del gas noble.

Todo lo que acabamos de explicar para los átomos de los gases nobles, entre los cuales no hay enlace químico posible, también es aplicable para explicar las interacciones entre moléculas no polares. Analicemos el caso de los halógenos. Todos los halógenos están compuestos de moléculas diatómicas. Los átomos de todos los halógenos tienen en su capa de valencia siete electrones, de modo que si dos de ellos comparten uno de sus electrones, ambos tendrán completo su octeto. La interacción entre dos átomos que comparten un par de electrones es muy fuerte y se conoce como *enlace covalente*; se necesita una gran cantidad de energía para vencerla y separar a los átomos. La interacción que existe entre los átomos que constituyen una molécula de halógeno es de diferente naturaleza y de mucho mayor magnitud, que la que se da entre las moléculas de halógeno. La interacción molécula-molécula es del tipo *dipolo instantáneo-dipolo inducido*.

Así, entre los halógenos hay un enlace covalente que forma a la molécula, y una interacción *dipolo instantáneo-dipolo inducido* entre molécula y molécula. Se acostumbra escribir una línea para representar el enlace covalente entre dos átomos y una línea de puntos para ejemplificar la interacción de *dipolo instantáneo-dipolo inducido* entre dos moléculas (ver figura 14.7).

En el **enlace covalente** se comparten un par de electrones entre los dos átomos, lo que hace que esta interacción sea muy fuerte.

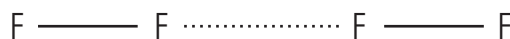


Figura 14.7

Dos tipos de enlace entre los átomos de flúor de una muestra de F_2 .

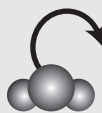
El F_2 y el Cl_2 son gases a temperatura ambiente, con puntos de ebullición de 155 K y 238 K, respectivamente. A temperatura ambiente el Br_2 es un líquido y el I_2 es un sólido. De nuevo observamos que entre mayor sea el tamaño de las partículas que forman el material, más intensa será la interacción *dipolo instantáneo-dipolo inducido*, debido a que es mayor la *polarizabilidad* de las partículas. Esto se manifiesta de manera observable como un incremento en el punto de ebullición y de fusión.

En la tabla 14.4 se encuentran los datos de polarizabilidad para las moléculas de halogenuros de hidrógeno. Se puede observar que la polarizabilidad de la molécula aumenta con el tamaño del átomo de halógeno.

Tabla 14.4

Polarizabilidad de los halogenuros de hidrógeno.

Molécula	$\alpha(\text{Å}^3)$
HCl	2.6
HBr	3.6
HI	5.4



TE TOCA A TI:

Hidrocarburos gaseosos o líquidos

Busca los valores de la temperatura de fusión para los siguientes hidrocarburos: metano, etano, propano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, nonano y decano.

Haz una gráfica de la masa molecular en función de la temperatura de fusión y comenta el resultado.

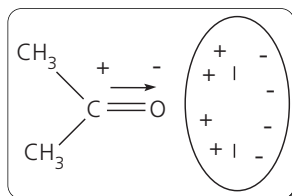
INTERACCIONES DIPOLO-DIPOLO INDUCIDO

Además de los dipolos instantáneos y los dipolos inducidos, existen los dipolos permanentes. Las moléculas cuyos átomos tienen distinto valor de electronegatividad, presentan un dipolo permanente (ver al inicio de este capítulo para más información).

El **dipolo permanente** se presenta cuando las moléculas contienen átomos con distinto valor de electronegatividad. Una molécula con dipolo permanente puede inducir un dipolo en otra molécula. Esta interacción se conoce como **di-dipolo-dipolo inducido**.

Una sustancia sin momento dipolar como el I_2 , se puede disolver en una sustancia con un momento dipolo permanente, como la acetona, porque existe una interacción entre los dos tipos de molécula, llamada *dipolo-dipolo inducido*. El momento dipolar de la molécula de acetona es capaz de *inducir* un momento dipolar en la molécula de yodo. La acetona disuelve mejor al yodo que al bromo o al cloro, porque es más fácil polarizar a las moléculas más grandes (como la del yodo).

Este tipo de interacción es la responsable de que algunos líquidos polares sean miscibles en líquidos no polares. Por ejemplo, el etanol, que es una molécula polar, se utiliza como aditivo en algunas gasolinas. Las gasolinas son mezclas de hidrocarburos, y por lo mismo son sustancias no polares. El etanol se disuelve en los hidrocarburos debido a una interacción tipo dipolo-dipolo inducido.

**Figura 14.8**

Interacción dipolo-dipolo inducido entre una molécula de acetona y una de yodo.

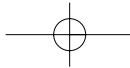
INTERACCIONES DIPOLO-DIPOLO

Sería lógico suponer que la atracción entre las moléculas con dipolo permanente es mayor que aquella que ocurre entre las moléculas no polares. Si esto es efectivamente cierto, las temperaturas de fusión y ebullición de las sustancias polares deben ser mayores que las de sustancias no polares. Tratemos de comparar moléculas de masa molecular y estructura química semejante, como las que se muestran en la figura 14.9.

etano PM=30, T.eb. = -88°C	metanol PM=32, T.eb. = 65°C
tolueno PM=92, T. eb.= 110°C	fenol PM=94, T.eb.=180°C
isobutano PM = 58, T.eb. = -11°C	acetona PM = 58, T.eb. = 56°C
n-pentano PM = 72, T.eb. = 98°C	cido propi nico PM = 74, T.eb.=141°C

Figura 14.9

Temperaturas de ebullición de algunas sustancias polares y no polares. Las flechas indican la dirección del momento dipolar.



En general, cuando en una sustancia existen interacciones dipolo-dipolo, es muy probable que pueda disolverse en otra sustancia en la que también se encuentran estas interacciones. Es decir, una molécula con momento dipolar tendrá una fuerte interacción con otras moléculas que tengan momento dipolar, ya sean iguales a ella o distintas.

¿Por qué será entonces que el agua que es una sustancia polar, no es capaz de disolver al éter, ni al cloroformo, ni al aceite (formado por ácidos carboxílicos) si todas estas sustancias están formadas por moléculas polares?

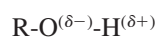
Sigue leyendo para encontrar la respuesta.

PUNTES DE HIDRÓGENO

Entre los enlaces polares, un caso particularmente importante es el que se forma entre un átomo de hidrógeno y un átomo con un alto valor de electronegatividad, como el F, el O o el N. Estos átomos siempre tiene pares de electrones no compartidos al formar moléculas.

La interacción entre el átomo de hidrógeno de una molécula, y un átomo con un alto valor de electronegatividad (como el O, el F y el N) de otra molécula, se conoce como **punto de hidrógeno**.

Un ejemplo de moléculas en las que tenemos este tipo de enlaces serían los alcoholes, que tienen como fórmula general



Los símbolos δ^- y δ^+ se refieren a cargas parciales negativas y positivas, respectivamente. Esto significa que sobre el átomo junto al cual se escribieron, hay una carga negativa o positiva parcial, lo que justamente genera el momento dipolar. Como se puede ver en la figura 14.10, un átomo de hidrógeno enlazado a una molécula de metanol, puede interactuar fuertemente con uno de los pares de electrones no compartidos en el átomo de oxígeno de una molécula vecina, formando un “puente” entre dos moléculas de metanol.

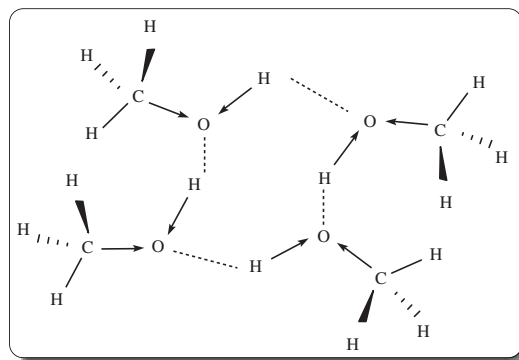
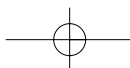


Figura 14. 10
Puentes de hidrógeno en el metanol. Las flechas representan los enlaces dipolares en cada molécula de metanol. Las líneas punteadas representan las interacciones tipo puente de hidrógeno.

Esta interacción es mucho más fuerte que una interacción dipolo-dipolo en la que no existe puente de hidrógeno. Esto se manifiesta en las elevadas temperaturas de ebullición de los líquidos cuyas moléculas forman puentes de hidrógeno entre sí. Resulta muy ilustrativo comparar el éter metílico CH_3-O-CH_3 , con el etanol CH_3-CH_2-OH . Estas dos sustancias son isómeros, es decir tienen la misma fórmula condensada, pero el acomodo de sus átomos es distinto. Ambas tienen un momento dipolar diferente de cero (1.30 D para el éter y 1.69 D para el etanol). Sin embargo, entre las moléculas de éter metílico, CH_3-O-CH_3 no pueden formarse puentes de hidrógeno, pues en ellas los átomos de hidrógeno solamente se encuentran formando enlaces muy poco polares con los átomos de carbono.

En el etanol, CH_3-CH_2-OH existe un enlace O-H que es muy polar, de manera que ese átomo de hidrógeno puede formar puentes con otros átomos de oxígeno en moléculas vecinas. Las diferencias físicas son notables: el etanol es un líquido a temperatura ambiente y su temperatura de ebullición es de $78^\circ C$, mientras que el éter metílico es un gas con una temperatura de ebullición igual a $-25^\circ C$.

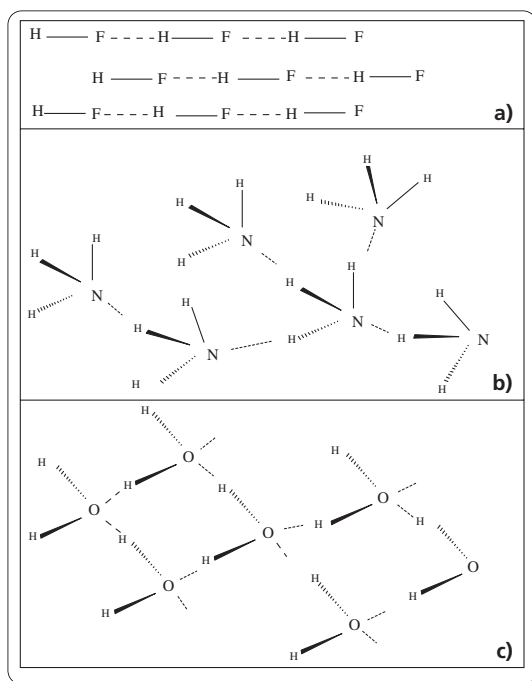


El agua, la sustancia más importante en nuestro planeta, está compuesta por moléculas polares capaces de formar puentes de hidrógeno de una manera única. Comparemos a la molécula de agua, H_2O , con algunas que podríamos considerar parecidas, compuestas sólo por átomos de hidrógeno y algún átomo muy electronegativo: el NH_3 , el HF , el H_2S , el HCl . Todas estas moléculas pueden formar enlaces tipo puente de hidrógeno, y de hecho los forman, pero los puntos de ebullición (ver tabla 14.5) de estas sustancias nos dicen que las atracciones entre sus moléculas son mucho menores que las que se dan entre las moléculas de agua. ¿Qué característica estructural es la que hace al agua tan diferente?

Tabla 14.5

Temperaturas de ebullición de algunas sustancias con puentes de hidrógeno.

Sustancia	Temperatura ebullición (°C)	Momento dipolar (D)
H_2O	100.0	1.87
NH_3	-33.0	1.46
HF	19.9	1.92
HCl	-85.0	1.08
H_2S	-60.0	1.10



En la figura 14.11 se ve cómo se establecen los puentes de hidrógeno entre las moléculas de las diferentes sustancias analizadas. Podemos ver que, mientras el HF tiene sólo un átomo de hidrógeno para establecer puentes, el amoníaco, aunque tiene tres, sólo tiene un par de electrones no compartidos sobre el nitrógeno. El agua, en cambio, tiene dos átomos de hidrógeno unidos al átomo de oxígeno, que a su vez tiene dos pares de electrones no compartidos. Esto permite que cada molécula de agua pueda participar simultáneamente en cuatro enlaces de puente de hidrógeno. En el H_2S , el número de átomos de hidrógeno y el número de electrones no compartidos en el átomo electronegativo es el mismo que en el agua; sin embargo, su comportamiento es muy distinto al del agua, pues es un gas a temperatura ambiente.

Esto puede explicarse mediante la diferencia en los valores de electronegatividad entre el O (3.5) y el S (2.5). El carácter polar del enlace $O-H$ es mucho más marcado que el del enlace $S-H$, ya que la electronegatividad del H es de 2.1. Los valores de momento dipolar para estas moléculas se encuentran en la tabla 14.5. Esto explica las distintas propiedades del H_2S .

Figura 14.11Puentes de hidrógeno en el **a)** HF , el **b)** NH_3 y el **c)** H_2O .

TE TOCA A TI: Polar con polar

Habiendo leído hasta aquí, debes poder contestar la pregunta planteada unos párrafos arriba:

¿Por qué será entonces que el agua que es una sustancia polar, no es capaz de disolver al éter, ni al cloroformo, ni al aceite (formado por ácidos carboxílicos) si todas estas sustancias están formadas por moléculas polares?

Piensa que para que el éter o el cloroformo se inserten en el seno del agua, las moléculas de ésta tienen que separarse primero unas de otras, venciendo las interacciones que hay entre ellas mismas. ¿Qué tipo de interacciones son las que existen entre las moléculas de agua? ¿Son éstas más o menos fuertes que las interacciones dipolo-dipolo?



CTS Salud:

Los puentes de la vida

Las moléculas de las que dependen los seres vivos están constituidas principalmente por cadenas de átomos de carbono unidos a átomos de hidrógeno. Las moléculas formadas solamente por este tipo de átomos, son muy poco solubles en agua, que es el medio en el que la vida surgió en nuestro planeta. La inmensa mayoría de las sustancias que dan estructura y energía a los seres vivos, tienen una importante cantidad de sitios polares en sus moléculas, lo que les permite disolverse en agua y así poder interactuar unas con otras. En la figura 14.12 se presenta una molécula de azúcar, un aminoácido y una base púrica, constituyentes respectivamente, de los carbohidratos, las proteínas y los ácidos nucleicos.

Las enzimas, como proteínas que son, están formadas por una cadena de aminoácidos que se pliega en el espacio y forma una estructura tridimensional específica, de suma importancia para sus funciones como catalizador. Los puentes de hidrógeno que se forman entre los grupos polares de los aminoácidos de la cadena, participan en la determinación de la forma en la que se pliega para formar una estructura tridimensional.

En los ácidos nucleicos tenemos un ejemplo más de la importancia de los puentes de hidrógeno en los

sistemas vivos. Se sabe que los secretos de la vida se encuentran codificados en la estructura molecular del célebre ácido desoxirribonucleico, de cuya estructura helicoidal dependen en alto grado sus funciones en las células. Esta estructura de hélice se estabiliza precisamente por puentes de hidrógeno dentro de la misma cadena. Así, cuando la célula se va a dividir, la cadena puede desenrollarse sin que sea necesaria una gran cantidad de energía como la que se requeriría para romper enlaces más fuertes.

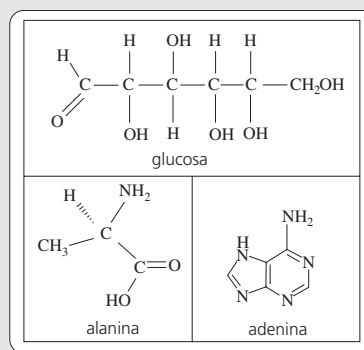
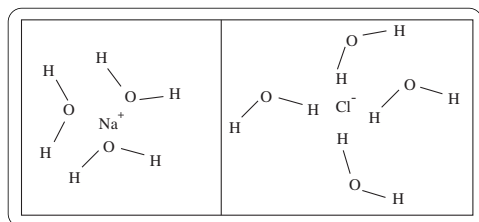


Figura 14.12

Algunas moléculas orgánicas importantes para la vida. Todas tienen grupos polares.

INTERACCIONES ION-DIPOLO

Los compuestos formados por iones, como el NaCl, forman sólidos cristalinos en los que las partículas que los constituyen se encuentran fuertemente atraídos por lo que podemos llamar una interacción ion-ion. Sin embargo, esta interacción puede vencerse en muchos casos al poner a esa sustancia iónica en contacto con agua. Las moléculas de agua, con sus dipolos permanentes, pueden interactuar fuertemente con ambos tipos de iones, según se muestra en la figura 14.13. Algunos disolventes polares, como los alcoholes, también pueden ser capaces, en algunos casos, de vencer las interacciones ion-ion, para disolver a un compuesto iónico mediante interacciones ion-dipolo.



Las interacciones **ion-dipolo** se presentan entre moléculas con momento dipolar y los iones. La magnitud de estas interacciones es grande, y puede llegar a compararse con la de un enlace covalente.

Figura 14.13

Interacción de Na⁺ y Cl⁻ con moléculas de agua.

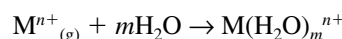
En este capítulo hemos discutido las distintas interacciones en orden de menor a mayor intensidad. La magnitud de las interacciones ion-dipolo puede llegar a ser comparable con la de un enlace covalente. La intensidad de las distintas interacciones puede evaluarse experimentalmente por métodos termodinámicos, como la cantidad de calor desprendida al producirse la asociación de dos especies, A y B. En la tabla 14.6 se muestran algunos valores experimentales de entalpías de asociación, para los diferentes tipos de interacción.

Tabla 14.6

Entalpías de asociación para distintos tipos de interacciones.

Tipo de interacción	Ejemplos	Entalpía de asociación - ΔH , kJ/mol
Dipolo instantáneo-dipolo inducido	H ₂ , CH ₄ , CCl ₄	0.1 – 5kJ/mol
Dipolo-dipolo inducido	I ₂ (disolvente polar)	2 – 5kJ/mol
Dipolo-dipolo	NF ₃ – NF ₃	5 – 20kJ/mol
Puente de hidrógeno	H ₂ O, HF, alcoholes	4 – 50kJ/mol
Ion-dipolo	K(H ₂ O) ⁺ , Cu(H ₂ O) ²⁺	60,350 kJ/mol
Ion-ion	NaCl, CaO	400-500 kJ/(mol de pares iónicos)
Enlace covalente	H ₂ , F ₂ , Cl ₂	431, 154, 239 kJ/mol

En particular, cuando una especie se disuelve en un disolvente, el fenómeno se puede explicar como la asociación de la molécula del disolvente con la especie en cuestión. Al calor desprendido al pasar a un ion desde un estado inicial en fase gaseosa a un estado final rodeado de moléculas de agua, se le conoce como entalpía de hidratación, ΔH_{hidr} . Aquí la interacción es entre un ion y un número variable de moléculas de agua, que depende de la naturaleza del ion. La reacción sería



Si M^{n+} es un ion monocargado y de radio grande, como el Cs⁺, m es 6. Hay seis moléculas de agua situadas simétricamente alrededor del catión. Si el catión es uno más pequeño y/o más cargado, se rodeará de una segunda o aún una tercera capa de moléculas de agua. Por ejemplo se sabe que el número de moléculas de agua que rodean a un ión Mg²⁺ en disolución —su número de hidratación— es de 36. De hecho muchas sales de cationes di o trivalentes cristalizan en forma de hidratos, que suelen escribirse, por ejemplo $MX_2 \cdot nH_2O$, que significa que por cada fórmula molecular MX_2 hay en el compuesto cristalino, n moléculas de agua. Ejemplos de este tipo son: el CuSO₄, 5H₂O, NiCl₂, 6H₂O, Ca(NO₃)₂, 4H₂O.

La **entalpía de hidratación** se refiere al calor desprendido al pasar a un ion desde un estado inicial en fase gaseosa a un estado final rodeado de moléculas de agua.

En la tabla 14.7 se muestran los valores de entalpía de hidratación para un conjunto de cationes con distintas propiedades.

De estos valores podemos concluir que hay dos variables importantes que influyen en la magnitud de la interacción entre un catión y las moléculas de agua. La más importante de estas variables es la carga; ya que las entalpías de hidratación de los iones diva-

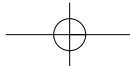

512 SEGUNDA PARTE La teoría

Tabla 14.7

Cambio de entalpía de hidratación para diversos cationes.

M^{1+}	ΔH_{hidr} (kJ/mol)	M^{2+}	ΔH_{hidr} (kJ/mol)	M^{3+}	ΔH_{hidr} (kJ/mol)
Na ⁺	-405	Mg ²⁺	-1922	Al ³⁺	-4660
K ⁺	-321	Ca ²⁺	-1592	Fe ³⁺	-4376
Rb ⁺	-296	Sr ²⁺	-1445	In ³⁺	-4109
Cs ⁺	-263	Ba ²⁺	-1304	La ³⁺	-3283

lentes son mucho mayores que las de los monovalentes, y la interacción más fuerte la establecen con el agua los iones trivalentes. Además es posible ver que dentro de un grupo de iones de la misma carga, la interacción más fuerte la experimentan los de menor tamaño. Esto se debe a que en los más pequeños, la carga positiva se encuentra concentrada en un menor volumen, lo que es equivalente a decir que tienen una mayor densidad de carga positiva.



DEL PASADO:

Extracción de alcohol

Los seres humanos aprendieron a fermentar diversos productos vegetales para obtener bebidas con algún contenido alcohólico, como el vino y la cerveza, desde tiempos prehistóricos. Sin embargo, la separación del alcohol en forma pura tuvo que esperar muchos siglos, hasta que se desarrollaran las técnicas de destilación, con el correspondiente material de vidrio necesario. En los viejos manuscritos alquimistas se encontró una receta del siglo XII en el que se describe cómo se lograba separar el alcohol del vino:

“Al mezclar un vino puro y muy fuerte con una tercera parte de sal, se obtiene un agua inflamable que arde sin consumir al material sobre el cual se vierte”.

Efectivamente, el vino no es inflamable, pues su contenido de alcohol es menor al 15%, pero al añadir la sal, el alcohol se separa del agua, quedando, debido a su menor densidad, en la parte superior de la mezcla, donde puede encenderse.

Este proceso, de utilizar sal para facilitar la extracción de algún soluto molecular de una disolución acuosa es bastante empleado en nuestros laboratorios hoy en día y se le conoce con el nombre de expulsión salina.


Figura 14.14

Alquimista en su laboratorio.

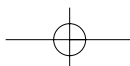


TE TOCA A TI:

Expulsión salina

¿Por qué la sal “expulsa” alcohol fuera del agua? Sugerencia: piensa de qué tipo son las interacciones entre el

agua y el alcohol y compáralas con las interacciones entre la sal y el agua.



DESCÚBRELO TÚ: Fuerzas intermoleculares y solubilidad

¿Cuándo es posible disolver una sustancia en otra?

Materiales

- Gradilla con 12 tubos de ensayo limpios y secos
- Agua destilada
- Metanol $\text{CH}_3\text{-OH}$
- Tetracloruro de carbono CCl_4
- Éter etílico ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$)
- Acetona $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$
- Yodo
- NaCl

Procedimiento

1. Dibuja las fórmulas desarrolladas de cada uno de los disolventes. ¿Cuáles de ellos tienen momento dipolar diferente de cero? ¿Cuáles de ellos pueden formar puentes de hidrógeno?
2. Nombra el tipo de fuerza intermolecular que mantiene unidas a las moléculas de cada uno de estos disolventes.
3. Prueba la miscibilidad de estos disolventes entre sí, anotando en la siguiente tabla una \checkmark o una \times según sean miscibles o no. También escribe, en cada caso, el tipo de fuerzas intermoleculares que actúan en cada combinación de dos disolventes.

	Éter	Metanol	CCl_4	H_2O	Acetona
Éter	•	•	•	•	•
Metanol		•	•	•	•
CCl_4			•	•	•
H_2O				•	•
Acetona					•

4. En un tubo de ensayo, coloca 1 mL de agua y 1 mL de éter. Añade ahora unas gotas de acetona y anota a cuál de las dos fases (agua o éter) se incorpora la acetona. ¿Por qué?
5. Disuelve un cristal *muy pequeño* de yodo en 1 mL de CCl_4 . Ahora agrega acetona mililitro a mililitro, agitando después de cada adición, hasta completar 3 mL.
6. Explica lo sucedido comparando las fuerzas intermoleculares que se dan entre el yodo y la acetona con las que se dan entre el yodo y el CCl_4 .
7. Confirma tu explicación realizando el experimento a la inversa: disuelve un cristal pequeño de yodo en 1 mL de acetona y agrega hasta 3 mL de CCl_4 , agitando.
8. Mezcla en un tubo de ensayo 1 mL de agua y 1 mL de acetona. Agrega un “espatulazo” de sal y agita. ¿Qué sucede y por qué?
9. Utiliza el diagrama de la figura 14.15 como ayuda y explica, en términos de interacciones disolvente-disolvente, soluto-soluto y disolvente-soluto.

¿Cuándo es posible disolver una sustancia en otra?

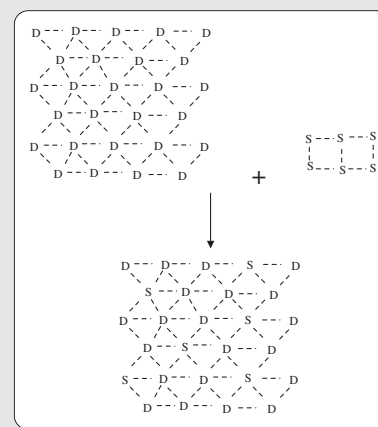


Figura 14.15
Esquema del proceso de solvatación de un soluto S en un disolvente D.



DE FRONTERA: Reconocimiento molecular

Colaboración de Anatoly Yatsimirsky.

Una conclusión evidente de lo expuesto en este capítulo, es que las interacciones intermoleculares son débiles, en particular en medio acuoso, ya que el agua debilita dramáticamente las fuerzas electrostáticas ya que rompe puentes de hidrógeno por competencia tanto con donadores como con aceptores de protones. Sin embargo, echando una mirada a los sistemas biológicos, vemos que varios procesos fundamentales como la replicación, las interacciones; anticuerpo-antígeno, la catálisis enzimática, etc., se realizan con asombrosa eficiencia debido a una acción muy bien organizada de estas débiles fuerzas intermoleculares en el agua.

Como un ejemplo consideremos la interacción del antibiótico vancomicina con su “blanco” biológico, el dipéptido alanina-alanina, que es indispensable en la construcción de las paredes celulares de las bacterias. Esta molécula, la vancomicina, se asocia con aquellos péptidos que tengan a este fragmento terminal, alanina-alanina, mediante un conjunto de interacciones débiles que se muestran mediante líneas punteadas en la figura 14.17.

Sin embargo, si en el fragmento alanina-alanina se sustituye un grupo NH por O, éste se transforma en alanina-lactato. Este cambio, que podría parecer despreciable desde el punto de vista químico, hace que la afinidad de este fragmento por el antibiótico sea mil veces menor. Curiosamente, este mismo cambio químico ocurre en las paredes celulares de las bacterias que han desarrollado resistencia a la vancomicina. También otros cambios pequeños en la estructura del péptido, por ejemplo, la remoción de un grupo metílico, que convierte al fragmento alanina-alanina en alanina-glicina, llevan a cambios importantes en la afinidad entre el péptido y el antibiótico (ver tabla 14.8).

Entonces, podemos decir que la vancomicina “reconoce” a su blanco, ya que éste se une con el antibiótico a través de una multitud de interacciones débiles, como dipolo-dipolo, puentes de hidrógeno, etcétera, que actuando en conjunto resultan bastante poderosas.



Figura 14.16
Dr. Anatoly Yatsimirsky.

Tabla 14.8

Datos termodinámicos para la reacción de asociación entre el antibiótico vancomicina y varios fragmentos peptídicos.

Alanina-alanina	Alanina-lactato	Alanina-glicina
K_{Asoc} 2×10^4 L/mol	~ 10 L/mol	5×10^3 L/mol
ΔG^0 -24.8 kJ/mol	~ -6 kJ/mol	-21.3 kJ/mol

A este fenómeno de interacción no-covalente fuerte y específica se le llama reconocimiento molecular.

Históricamente tuvo un gran impacto en esta área el descubrimiento y posterior desarrollo de ionóforos. Los ionóforos son ligantes capaces de transportar iones metálicos de diversos tipos, incluyendo a los de los metales alcalinos, a través de medios no-polares como pueden ser en particular las membranas biológicas. La complejación de los cationes de los metales alcalinos es muy difícil, ya que prácticamente son incapaces de formar enlaces covalentes. Por otro lado, una tarea especialmente difícil es la discriminación entre estos cationes, debido a que su comportamiento químico es muy similar. Prácticamente la única propiedad que se puede aprovechar para distinguirlos, es su tamaño.

Algunos ionóforos biológicos son carbohidratos o péptidos cíclicos, como por ejemplo, la valinomicina (ver la figura 14.18). Los ciclos grandes tales como los que se presentan en esta figura se llaman macrociclos, a diferencia de los ciclos comunes en moléculas orgánicas como el ciclohexano.

Los cationes metálicos se incluyen en la cavidad del macrociclo a través de interacciones ion-dipolo con grupos carbonílicos. En una mezcla de cationes Na^+ y K^+ en disolución, la valinomicina reconoce al K^+ , porque el tamaño de la cavidad del macrociclo es perfectamente complementario para el tamaño de este catión.

En los años sesentas Charles J. Pedersen (de la compañía Du Pont) publicó la síntesis de una serie de ligantes macrocíclicos llamados éteres corona, que tienen capacidad de funcionar como ionóforos para catio-

nes de metales alcalinos. Como se muestra en la figura 14.18, uno de estos ligantes, el 18-corona-6, tiene una afinidad a los cationes de sodio y potasio que es aún mayor que la de valinomicina, sin embargo es menos selectivo. Los ligantes bicíclicos, o criptandos, forman con estos cationes complejos más estables aún, debido a mejor preorganización y mayor número de átomos donadores, sin embargo la unión con cationes sigue siendo poco selectiva. Finalmente se han encontrado otra clase de macrociclos, los calix-coronas, que presentan una selectividad que sobrepasa la de la valinomicina, (ver datos de la tabla 14.9).

Como podemos ver, en algunos casos los sistemas químicos pueden alcanzar el nivel de reconocimiento molecular biológico.

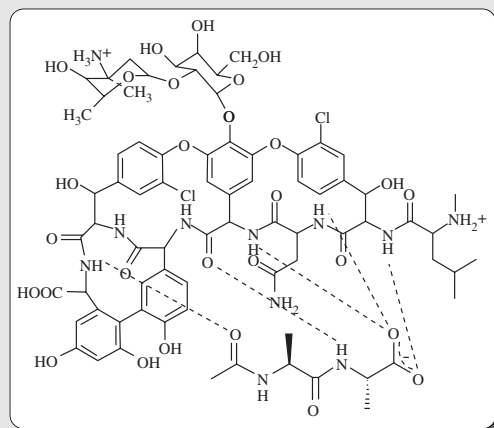


Figura 14.17
Asociación del antibiótico vancomicina con un fragmento peptídico.

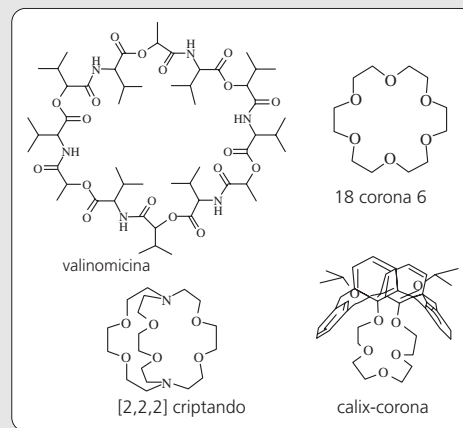


Figura 14.18
Algunos ionóforos naturales y sintéticos.

Tabla 14.9
Logaritmos de las constantes de complejación en CH_3OH .

	Valinomicina	18-corona-6	[2,2,2]criptando	Calix-corona
Na^+	0.9	4.4	8.0	2.6
K^+	4.7	6.1	10.8	9.0
$\Delta \log K_{\text{K/Na}}$	3.8	1.7	2.8	6.4

En general, la realización de reconocimiento molecular en sistemas químicos involucra el desarrollo de ligantes que específicamente complejen iones metálicos. También se buscan sustancias que actúen como “sensores” que reconozcan ciertas sustancias para aplicaciones analíticas o “interruptores” moleculares que permitan construir varios dispositivos moleculares, por ejemplo, elementos lógicos. Estos fenómenos se usan también para mejorar rendimientos de procesos de síntesis, aumentar la selectividad de catalizadores, o construir sistemas capaces de autoreplicación.



DE FRONTERA: Micelas y liposomas

Colaboración de Miguel Costas.



Figura 14.19
El Dr. Miguel Costas Basín en su laboratorio de la Facultad de Química de la UNAM.

En este capítulo has aprendido acerca de las interacciones débiles entre átomos o entre moléculas de una misma especie química. Estas interacciones también están presentes cuando dos o más especies químicas diferentes forman una mezcla. Las propiedades de las mezclas dependen de todas las interacciones que se establezcan en ella. Un caso muy interesante e importante es el de mezclas de moléculas conocidas como anfifilos y el agua. Las moléculas anfifílicas están formadas por dos partes claramente diferenciadas, una cadena o cola hidrocabonada no polar larga (al menos 12 átomos de carbono) y una cabeza polar o iónica (ver figura 14.20).

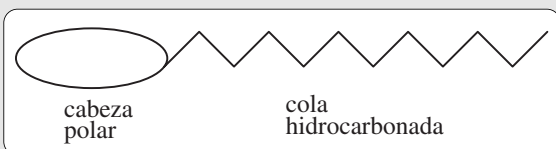


Figura 14.20
Moléculas anfifílicas, formadas por dos partes claramente diferenciadas, una cadena hidrocabonada no polar y una cabeza polar.

A un subgrupo de moléculas anfifílicas, se les conoce como tensoactivos ya que tienen la característica de ocupar la superficie del líquido disminuyendo la tensión superficial. Éste es, por ejemplo, el caso de los comúnmente llamados detergentes o jabones. Cuando las moléculas anfifílicas son disueltas en agua, se establecen distintas interacciones débiles entre sus partes y las moléculas de agua: la cabeza polar forma puentes de hidrógeno con el agua mientras que la interacción entre la cola hidrocabonada y las moléculas de agua es del tipo dipolo-dipolo inducido, es decir conviven en la mezcla interacciones de magnitudes muy diferentes. Como la interacción tipo puente de hidrógeno es mucho más fuerte (o favorable) que la dipolo-dipolo inducido, se dice que la cabeza polar del anfifilo es hidrofílica mientras que la cola hidrocabonada es hidrofóbica.

Así, los anfifilos tienen una naturaleza dual o “neurótica” ya que una parte de ellos, la cabeza polar, prefiere estar en contacto con el agua mientras que la otra, su cola hidrocabonada, prefiere minimizar su contacto con ella.

Esta característica de los anfifilos, que proviene de las marcadas diferencias en la magnitud de las interacciones con el agua, tiene como consecuencia que sus moléculas se organicen en el seno del líquido formando micelas. Las más simples de ellas se llaman micelas esféricas (figura 14.21a).

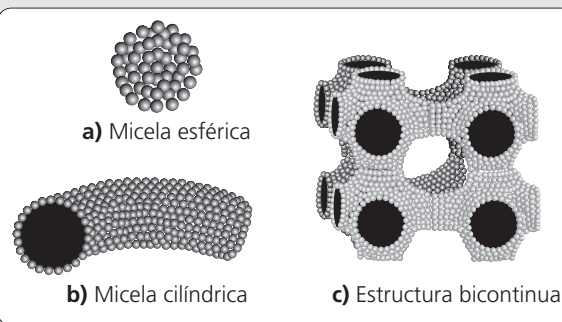


Figura 14.21
Distintos tipos de micelas. **a)** micela esférica; **b)** micela cilíndrica; **c)** estructura bicontinua.

Una micela esférica es un agregado molecular altamente organizado en el que las cabezas polares de los anfifilos están ubicadas en la superficie de la esfera, en contacto con el agua, y las colas hidrofóbicas en su

interior, alejadas del agua. Esta geometría permite maximizar los contactos entre el agua y las cabezas polares y, además, minimizar aquellos entre las colas hidrofóbicas y el agua. En el interior de las micelas esféricas, las cadenas hidrocarbonadas no están alineadas, sino que se encuentran interaccionando unas con otras de la misma forma en que lo hacen en el hidrocarburo líquido (ver figura 14.22).

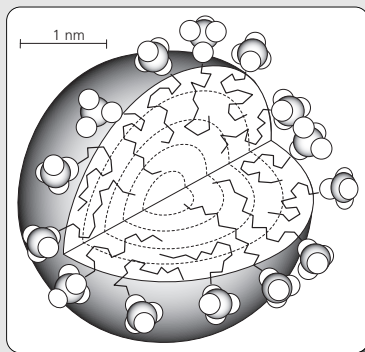


Figura 14.22
Interior de las micelas esféricas. Se observa como las cadenas se encuentran interaccionando unas con otras.

Las micelas esféricas son organizaciones pequeñas. Por ejemplo, el diámetro típico de una micela esférica es de 30 a 50 Å. Por ello, a pesar de que una disolución de un anfifilo en agua contiene una inmensa cantidad de micelas en el seno del líquido, ésta aparece a simple vista incolora y transparente. Un sistema micelar es macroscópicamente homogéneo pero microscópicamente heterogéneo, con una gran organización a este nivel. Los anfifilos en agua también pueden organizarse en otras geometrías como la cilíndrica (ver figura 14.21b) y las llamadas estructuras bicontinuas o microemulsiones (figura 14.21c). Es posible transitar de una de estas organizaciones a otra cambiando la concentración del anfifilo en el agua o la temperatura de la mezcla. También es posible formar micelas invertidas empleando un disolvente no polar (un hidrocarburo lineal, por ejemplo) y dejando sólo trazas de agua en la mezcla. En este caso, las cabezas polares o iónicas del anfifilo rodean a esta pequeña cantidad de agua que constituye el centro, o alberca, de la micela invertida, y las colas no polares apuntan hacia el disolvente no polar. La formación de todos los tipos de micelas queda caracterizada por la concentración micelar crítica (cmc). A partir de la cmc los anfifilos se organizan como micelas, mientras que a concentraciones menores, los anfifilos están distribuidos aleatoriamente en el

disolvente. Las cmc, cuyos valores varían en el rango de 10^{-1} a 10^{-5} M para distintos anfifilos, puede determinarse midiendo diversas propiedades termodinámicas y espectroscópicas como función de la concentración del anfifilo (figura 14.23).

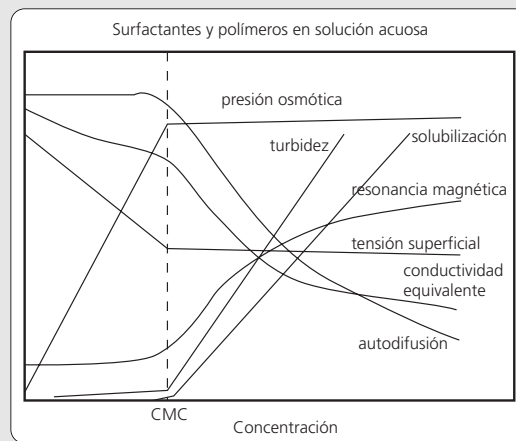


Figura 14.23
Propiedades termodinámicas y espectroscópicas en función de la concentración de anfifilo.

La formación de micelas depende de un balance sutil entre las distintas interacciones débiles presentes en la mezcla. Entre los avances científicos de frontera más importantes en el estudio de las micelas está el haber logrado comprender el papel que juega cada una de esas interacciones débiles. Estas interacciones son: agua/cabeza polar, agua/cola hidrocarbonada, cola/cola y agua/agua. Por mucho tiempo se pensó que la interacción agua/cola era repulsiva, de tal forma manera que la manera de disminuir su efecto desfavorable para el mezclado era formar una estructura, la micela, que minimizase los contactos agua/cola. A la tendencia de grupos no polares a separarse del agua se le conoce como efecto hidrofóbico, nombre científico con el que se expresa el dicho popular de que “el agua y el aceite no se gustan”.

Sin embargo, se ha demostrado convincentemente que la interacción agua/cola es atractiva, de la misma magnitud que la también interacción atractiva cola/cola pero menor a la interacción atractiva agua/cabeza polar. Se sabe ahora que las micelas se forman porque la interacción atractiva agua/agua es mucho mayor a las otras tres, no porque el agua y las colas hidrocarbonadas se repelan. En este sentido, el agua es una sustancia egocéntrica y racista, que prefiere estar en contacto consigo misma en lugar de interaccionar con los que la rodean.

Las micelas tienen muchas aplicaciones industriales y tecnológicas. La mayoría de estas aplicaciones prácticas se basan en su capacidad para secuestrar del medio acuoso a otras moléculas no polares. Si agregamos una sustancia no polar a una mezcla que contenga micelas, esta sustancia tenderá a colocarse en el interior de la micela. Por ejemplo, puede disolverse mucho más benceno en una disolución con micelas que en agua pura. Así, las micelas se emplean para secuestrar, y después separar, del agua a muchos contaminantes no polares que se encuentran a bajas concentraciones en ella. Esta acción "solubilizante" de las mezclas de anfífilos en agua ha hecho más eficiente la llamada recuperación terciaria de petróleo. En la recuperación o extracción primaria el petróleo sale de los pozos por la elevada presión a la que se encuentra en su interior. La recuperación secundaria consiste en inyectar agua a altas presiones para, en una acción meramente mecánica, empujar al petróleo a salir del pozo. Estas dos recuperaciones sólo logran sacar de los pozos entre el 30 y 45% del petróleo en el pozo, mientras que la cantidad restante se queda adherido a las rocas del subsuelo, atrapado en pequeños espacios entre ellas. Para sacar a este petróleo, se realiza la recuperación terciaria, donde también se inyecta agua pero esta vez con anfífilos. Los que se utilizan están organizados como microemulsiones (figura 14.21c) que atrapan a las moléculas no polares que constituyen el petróleo y, con ello, aumentan la eficiencia de la extracción.

Hay moléculas anfífilas que son cruciales para la vida. El ejemplo más importante es el de los fosfolípidos (figura 14.24) que forman todas las membranas celulares.

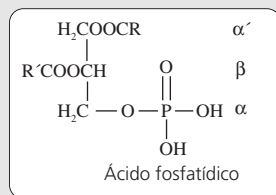


Figura 14.24

Fórmula química de un fosfolípido. Se presenta el ácido α fosfatídico, un derivado de la glicerina con un grupo fosfato.

Cuando un fosfolípido se disuelve en agua se forman estructuras denominadas liposomas o vesículas (figura 14.25a).

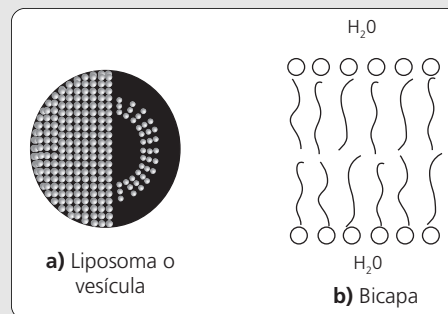


Figura 14.25

a) Estructura de liposomas o vesículas.
b) Formación de una bicapa.

Estas organizaciones consisten en capas o hileras dobles de anfífilos donde las colas no polares están en contacto unas con otras y las cabezas polares están en contacto con el agua (figura 14.25b). Los liposomas pueden ser unilamelares, es decir tener una sola doble capa, o multilamelares cuya estructura es semejante a la que encontramos en las cebollas. Los liposomas unilamelares son el modelo más primitivo de célula y, por ello, se emplean para estudiar y entender diferentes aspectos de las membranas celulares tales como flexibilidad, habilidad para dejar pasar algunas moléculas o iones y detener a otros, y las interacciones que establecen con algunas proteínas.

Por su estructura en bicapas, el centro de los liposomas puede ser una alberca de agua o un medio hidrofóbico. En el primer caso, los liposomas pueden albergar en su interior a moléculas polares mientras que en el segundo atrapan a moléculas no polares. Estas habilidades de los liposomas los han colocado en la frontera de la investigación farmacéutica ya que pueden ser empleados como vehículos de fármacos que pueden ser solubles o insolubles en agua.

En la actualidad los liposomas se emplean para curar enfermedades de la piel y en productos cosméticos. En estas aplicaciones, pequeñas concentraciones del fármaco son atrapadas en liposomas que, a su vez, se dispersan en una crema para su aplicación. La acción mecánica de frotar estas cremas contra la piel introduce el fármaco en las células sobre las que se quiere actuar, para curar una infección o para evitar temporalmente la formación de arrugas. Han quedado lejos los tiempos en los que, para curar alguna enfermedad de la piel, el paciente tenía que ingerir grandes dosis de algún fármaco en forma de pastillas. A la fecha, sólo se ha logrado emplear liposomas como vehículos de fár-

macos para la piel. En un futuro, esperemos que no muy lejano, es probable que aprendamos a llegar a todos los órganos humanos. Una de las grandes ventajas del empleo de liposomas para transportar fármacos a los lugares donde se desea que actúen es que las dosis necesarias serían mucho más bajas que las actuales, reduciendo o desapareciendo muchos de los efectos secundarios que en muchas ocasiones son no sólo desagradables sino también dañinos. El factor limitante para lograr este tipo de aplicaciones es que aún no hemos sido capaces de entender, controlar y manipular la fusión de membranas o, mejor dicho, la fusión de un liposoma con una membrana celular (figura 14.26).

No basta con atrapar a un cierto fármaco que, por ejemplo, actuará en las células del hígado y ser capaz de hacerlo llegar a este órgano. Para poder liberar al fármaco y que éste ejerza su acción curativa, es necesario también lograr que ese liposoma se funda con la membrana de las células. La fusión de membranas es un problema que la ciencia aún no ha logrado entender. En esta área, como en muchas otras, la naturaleza es mucho más diestra que nosotros. Mientras que por un lado existen membranas que no se funden, como por ejemplo las de las células de la piel o del estómago, por otro nuestra vida misma inicia con la fusión de dos membranas, la del óvulo y la del espermatozoide.

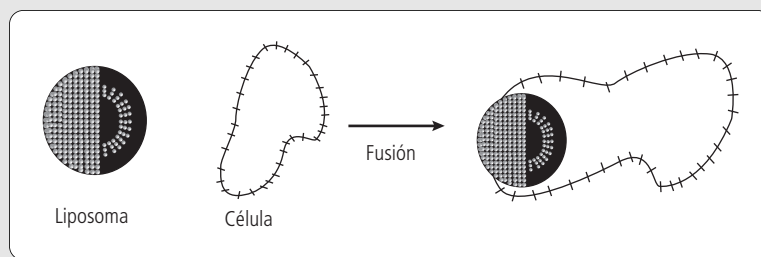
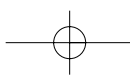


Figura 14.26

Esquema de la fusión de un liposoma con una membrana celular.

PROBLEMAS Y ACTIVIDADES

1. ¿Qué elementos de la tabla periódica son gases a temperatura ambiente? ¿Cómo puedes explicarlo?
2. Calcula el porcentaje de carácter iónico de las otras tres moléculas de la tabla 14.1 y compáralo con el 41.2% del HF.
3. Haz una lista de todas las sustancias gaseosas que conoces y dibuja su estructura de Lewis. Intenta generalizar las propiedades que tienen en común las partículas que forman estas sustancias.
4. En cada una de los incisos siguientes se presenta una pareja de sustancias, de las cuales una es gaseosa a temperatura ambiente y la otra no. En cada pareja, señala cuál es la sustancia gaseosa.
 - a) CO_2 y H_2CO
 - b) CCl_4 y CF_4
 - c) Cl_2 y Br_2
 - d) $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$
 - e) CH_2Cl_2 y CH_4
 - f) LiH y HCl
 - g) ClF y NaF
 - h) CS_2 y CO_2


520 SEGUNDA PARTE La teoría

- 5.** Relaciona las siguientes columnas, asociando los hechos de la izquierda con el tipo de interacción que los gobierna.

Hechos	Tipos de interacción
Interacción sal en agua	dipolo instantáneo-dipolo inducido
Formación de la mezcla agua-etanol	ión-ión
El Br ₂ es líquido	ión-dipolo
La molécula de bromo es diatómica	dipolo-dipolo inducido
La temperatura de fusión del NaCl es muy alta	
El azúcar forma cristales	dipolo-dipolo
I ₂ + I ⁻ forman I ₃ ⁻	
El I ₂ se disuelve	covalente
	ión-dipolo inducido
	dipolo-dipolo

- 6.** Explica, en términos de fuerzas intermoleculares, por qué la gasolina flota sobre el agua.
7. Con esta misma idea, di –sin ir a probarlo– ¿qué es lo que está arriba en una mezcla aceite-vinagre en el aderezo de la ensalada sin agitar?
8. Explica si cada una de las siguientes moléculas tienen momento dipolo permanente. Haz un dibujo de cada una y señala dónde se encuentra el vector momento dipolar.

- | | |
|---|----------------------------|
| a) Benceno | b) CCl ₄ |
| c) Ácido benzoico | d) CO ₂ |
| e) Cloro benceno | f) etanol |
| g) 1,2 diclorobenceno | h) acetona |
| i) 1,4 diclorobenceno | j) eteno |
| k) CH ₂ Cl ₂ | l) dicloroetano |

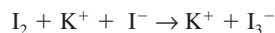
- 9.** En las siguientes parejas de sustancias, elige a la que creas que tenga mayor punto de fusión y explica tu respuesta.

- | |
|---|
| a) CF ₄ vs. CCl ₄ |
| b) Cis-dicloroetileno vs. trans-dicloroetileno |
| c) Etanol vs. butanol |
| d) Benceno vs. ácido benzoico |
| e) CO vs. NO |
| f) Benceno vs. hexaclorobenceno |
| g) HF vs. HCl |
| h) Benceno vs. naftaleno |

- 10.** En el capítulo 7 (gases), se comentó que los tanques de buceo se llenan con oxígeno diluido con helio, en lugar de nitrógeno. Con base en las interacciones químicas débiles, explica por qué el helio se disuelve menos en la sangre que el nitrógeno.

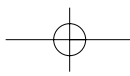
- 11.** Al agregar sal a un refresco con gas, éste se sale. ¿Por qué? Piensa... ¿Qué tipo de interacción existe entre el gas (CO₂) y el agua del refresco, y cuál es la que existe entre la sal (NaCl) y el agua?

- 12.** Coloca un pequeño cristal de yodo en un tubo de ensayo con aproximadamente 5mL de agua y agita muy bien. El yodo se disuelve _____ (total o parcialmente). Ahora agrega al mismo tubo una punta de espátula de KI y agita. La solubilidad del yodo _____ (aumentó o disminuyó) al agregar KI. Esto se debe que se llevó a cabo la siguiente reacción:



¿Cómo llamarías a la interacción que provocó la formación del I₃⁻?

- 13.** Analiza los datos de la tabla 14.7 y haz una estimación del valor de ΔH_{hydr} para el Li⁺ y para el Ra²⁺.



BIBLIOGRAFÍA

- Cobb, C., Goldwhite, H., *Creations of Fire*, Plenum Press, Nueva York y Londres, 1995.
- Huheey, J.E., Keiter, E.A. Keiter, R.L., *Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity*. 4ª Ed. Nueva York, 1993.
- Jönsson, B.; Lindman, B.; Holmberg, K.; Krongber, B., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. John Wiley & Son Ltd; 1998.
- Lehn, J.M., *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives: A Personal Account* John Wiley & Son Ltd; 1995.
- Schneider, H.J., Yatsimirsky, A.K., *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Son; 2000.
- Vogtle, F., *Supramolecular Chemistry: An Introduction*, John Wiley & Son Ltd; 1993.
- Wulfsberg, G., *Principles of Descriptive Inorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, California, 1991.

522 SEGUNDA PARTE La teoría**ÍNDICE ALFABÉTICO**

anfifilos	516
concentración micelar crítica	517
Debyes	500
dipolo eléctrico	500
dipolo inducido	504
dipolo instantáneo	504
dipolo permanente	507
enlace covalente	506
entalpía de asociación	511
entalpía de hidratación	511
enzimas	510
expulsión salina	512
extracción de alcohol	512
fosfolípidos	
y membranas celulares	518
gases inertes	
polarizabilidad	505
propiedades físicas	503
halogenuros de hidrógeno	
momento dipolar	501
interacciones	
anticuerpo-antígeno	514
dipolo instantáneo-dipolo inducido	502
dipolo-dipolo	507
dipolo-dipolo inducido	507
ion-dipolo	510
ion-ion	510
punto de hidrógeno	508
ionóforos	514
liposomas	516
multilamelares	518
unilamelares	518
London, fuerzas de	505
macrociclos	515
micela bicontinua	516
micela cilíndrica	516
micela esférica	516
micelas	516
tipos de	516
moléculas anfifílicas	516
momento dipolar	500
y la diferencia de electronegatividad	502
Pauling, Linus	505
polaridad del enlace	502
polarizabilidad	505
polarizable	504
porcentaje de carácter iónico	501
punto de hidrógeno	508
y ácidos nucleicos	510
y proteínas	510
puentes de la vida	510
reconocimiento molecular	514
temperatura de ebullición	
y la fuerza de atracción	504
temperatura de fusión	
y la fuerza de atracción	504
tensoactivo	516
valinomicina	515
van der Waals, fuerzas de	505
vancomicina	514

