

TEMA

43

Fuerzas intermoleculares.
Aspectos energéticos. Sólidos
moleculares. Justificación de
las propiedades anómalas del
agua y su importancia
para la vida



José Antonio Sánchez Manzanares

CUERPO DE PROFESORES DE EDUCACIÓN SECUNDARIA

ÍNDICE SISTEMÁTICO

- 1. INTERACCIONES MOLECULARES EN GASES**
 - 1.1. Leyes de los gases ideales
 - 1.2. Desviaciones del modelo del gas ideal: gases reales
 - 1.3. Licuación de gases. Efecto Joule-Thomson
- 2. NATURALEZA DE LAS FUERZAS INTERMOLECULARES**
 - 2.1. Fuerzas de Van der Waals
 - 2.2. Enlaces de hidrógeno
 - 2.3. Enlaces de hidrógeno en proteínas y ácidos nucleicos
- 3. ASPECTOS ENERGÉTICOS**
- 4. SÓLIDOS MOLECULARES**
 - 4.1. Sólidos estructurados por fuerzas de Van der Waals
 - 4.2. Sólidos estructurados por enlaces de hidrógeno
 - 4.3. Propiedades de los sólidos moleculares
 - 4.4. Estructuras supramoleculares bioquímicas
 - 4.4.1. Membranas celulares
 - 4.4.2. Virus
 - 4.5. Cristales líquidos
- 5. PROPIEDADES DEL AGUA Y SU IMPORTANCIA PARA LA VIDA**
 - 5.1. El agua en la biosfera
 - 5.2. La molécula de agua
 - 5.3. Puentes de hidrógeno
 - 5.4. Propiedades térmicas
 - 5.5. Dilatación anómala
 - 5.6. Poder disolvente
 - 5.6.1. Compuestos iónicos
 - 5.6.2. Compuestos formadores de puentes de hidrógeno
 - 5.6.3. Los lípidos frente al agua
 - 5.7. Reactividad bioquímica
 - 5.8. Otras propiedades

BIBLIOGRAFÍA

1. INTERACCIONES MOLECULARES EN GASES

1.1. Leyes de los gases ideales

La experimentación ha demostrado que el comportamiento de los gases puede representarse por leyes aproximadas y sencillas, siempre que las temperaturas sean altas y las presiones bajas, es decir, cuando sus densidades se alejan mucho de las propias de las fases condensadas, sólidos y líquidos.

Estas leyes se conocen como *leyes de los gases ideales*, y se llaman gases *ideales* o *perfectos* precisamente a unos entes de razón que las cumplirían con toda exactitud. Recordemos los enunciados de estas leyes:

- a) *Ley de Boyle-Mariotte*: para una masa y una temperatura fijas, el producto de la presión de un gas por su volumen es una constante ($PV = K$) (Figura 1).

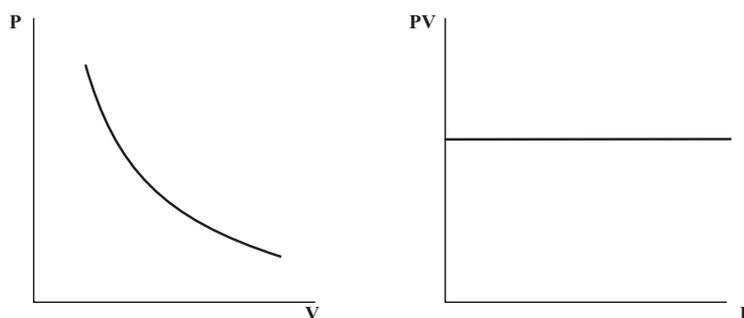


Figura 1. Expresiones gráficas de la ley de Boyle

- b) *Leyes de Gay-Lussac*:

1. A presión constante, el volumen ocupado por una determinada masa de gas es directamente proporcional a la temperatura ($V = KT$).
2. A volumen constante, la presión ejercida por una determinada masa de gas es directamente proporcional a la temperatura ($P = KT$).

Si combinamos matemáticamente estas leyes para buscar una expresión que abarque cualesquiera variaciones de presión, volumen y temperatura, encontramos la conocida ecuación $PV = nRT$, donde n es el número de moles, y R una constante cuyo valor depende de las unidades empleadas. Esta ecuación es conocida como *ecuación de estado de un gas ideal* o con denominaciones parecidas.

Las leyes de los gases perfectos, que en principio tienen un origen de aproximación empírica, pueden ser deducidas a partir de las leyes de la mecánica clásica y estadística mediante la llamada *teoría cinética de los gases*, introducida en el siglo XIX por Maxwell y Clausius y perfeccionada después por Boltzmann, Jeans y otros.

La teoría cinética se basa en una serie de supuestos cuya exposición simplificada podría ser así:

1. El gas es un conjunto enorme de moléculas en movimiento incesante, perfectamente desordenado según leyes estadísticas, y que chocan entre sí de modo totalmente elástico.
2. No hay interacciones a distancia entre las moléculas, es decir, no se ejercen entre sí fuerzas atractivas o repulsivas, y el volumen ocupado por estas partículas se considera despreciable o nulo frente al volumen del recipiente que contiene al gas.

3. La presión ejercida por el gas sobre las paredes del recipiente se interpreta como la suma global instantánea de los impactos de las moléculas contra las mismas.

Comparando la ecuación general de los gases, de origen experimental como vimos, con las deducciones de la teoría cinética, se llega a la importante conclusión de que la temperatura absoluta de un gas es directamente proporcional a la energía cinética media de sus moléculas. Las leyes de Boyle y de Gay-Lussac se deducen fácilmente de las ecuaciones de esta teoría.

1.2. Desviaciones del modelo del gas ideal: gases reales

Los gases que realmente existen, los gases *reales*, incumplen las leyes de Boyle y de Gay-Lussac, en mayor o menor grado, según las condiciones de presión y temperatura y según su naturaleza química.

Un índice de este incumplimiento o desviación es el llamado *coeficiente de compresibilidad* $Z = PV/RT$, que para los gases perfectos debe valer, por supuesto, $Z = 1$. En la Figura 2 podemos apreciar las desviaciones de algunos gases a la misma temperatura y de un mismo gas a diferentes temperaturas, comparadas siempre con el comportamiento ideal. Es patente que los gases reales se aproximan al comportamiento ideal a bajas presiones y altas temperaturas.

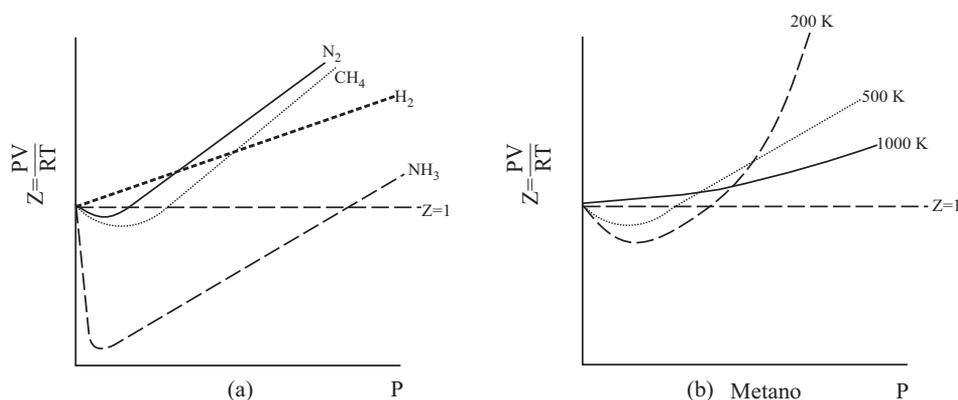


Figura 2. Comportamiento de los gases reales: a) Diferentes gases; b) Diferentes temperaturas

Ha habido numerosos intentos de encontrar ecuaciones que satisfagan mejor el comportamiento de los gases reales. La más reproducida de ellas es la introducida en 1873 por Van der Waals. Este investigador holandés supone que la presión y el volumen medidos experimentalmente no coinciden con los de la ecuación de los gases ideales porque, por una parte, las moléculas ocupan un volumen real —en contra del postulado de la teoría cinética— que debe ser descontado del volumen total del recipiente, y por otra, hay que contar con la presencia de **fuerzas intermoleculares** —lo que tampoco se consideraba en la teoría cinética— que frenan las moléculas en su choque con las paredes, con lo que la presión resulta menor que la esperada teóricamente. La ecuación propuesta por Van der Waals para n moles de gas es la siguiente:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

donde a y b son constantes propias de cada gas. a está relacionada con las fuerzas de atracción entre moléculas, y b tiene que ver con el volumen molecular (Figura 3).

El término an^2/V^2 es una medida de la atracción intermolecular y se le denomina *presión de cohesión* o *presión interna*, y los términos al cuadrado reflejan el hecho de que dicha atracción es directamente proporcional al número de moléculas por unidad de volumen por razón doble, o sea, porque el número de moléculas frenadas en las inmediaciones de la pared depende de la proporción n/V y porque la fuerza con que son frenadas también depende de n/V a través de las moléculas “frenadoras” que hay del lado de la nube gaseosa (Figura 3).

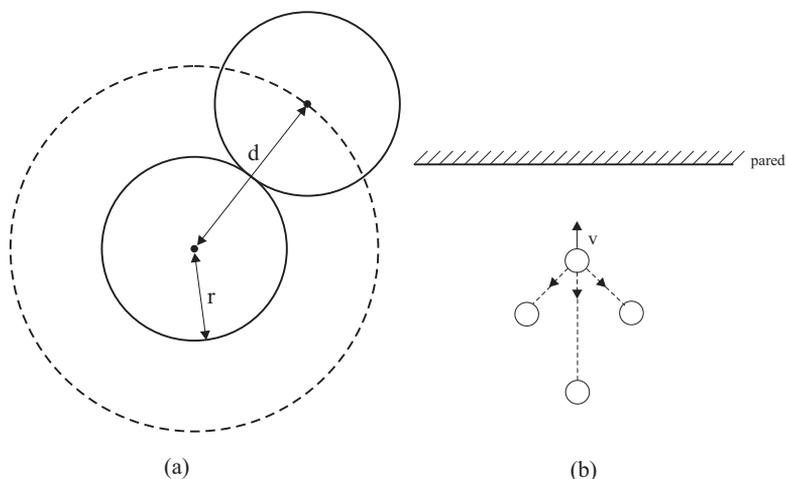


Figura 3. El volumen impenetrable para una molécula que incide sobre otra es $\frac{4}{3}\pi d^3$, lo que equivale a 8 volúmenes moleculares (a). Antes de su choque con la pared, las moléculas son frenadas por sus vecinas (b).

La ecuación de Van der Waals es capaz de predecir el comportamiento de los gases en un intervalo de temperaturas y presiones más amplio que el admitido por la ecuación de los gases perfectos. Sin embargo, tiene muchas limitaciones de tipo cuantitativo; por ejemplo, las constantes a y b no son verdaderamente tales sino que se modifican con la temperatura. Por lo tanto, se han propuesto numerosas ecuaciones que pretenden mejorar la aproximación al comportamiento de los gases reales, entre las que se pueden destacar las debidas a Clausius, Berthelot y Dieterici, respectivamente.

1.3. Licuación de gases. Efecto Joule-Thomson

La licuación o conversión de un gas en líquido es uno de los fenómenos que demuestran la existencia de fuerzas intermoleculares y tiene gran importancia científica y tecnológica.

La licuefacción (otro sinónimo de licuación) puede conseguirse bien aumentando la presión, bien disminuyendo la temperatura, o haciendo las dos cosas simultáneamente. La razón de ello está en que la presión aproxima las moléculas unas a otras permitiendo que entren en juego las atracciones intermoleculares, mientras que el enfriamiento disminuye la energía cinética de las moléculas causante de su dispersión y alejamiento.

Hay que tener en cuenta que cada gas tiene una temperatura específica, llamada **temperatura crítica**, por encima de la cual no se puede licuar no importa cuánto se le comprima. En la Tabla 1 se reflejan las temperaturas críticas de algunas sustancias.

Sustancia	Temperatura crítica (°C)	Presión crítica (atm)
Agua	374	218
Dióxido de azufre	157	77,7
Amoniaco	132	112
Dióxido de carbono	31	73
Oxígeno	- 119	49,7
Argón	- 122	48
Hidrógeno	- 240	12,8
Helio	- 268	2,3

Tabla 1. Constantes críticas

Para licuar un gas por presión, por lo dicho, hay que enfriarlo primero por debajo de su temperatura crítica. La temperatura crítica es una medida de la intensidad de las fuerzas intermoleculares. La presión del gas necesaria para licuarlo a su temperatura crítica se llama *presión crítica*. En ocasiones se distingue entre *gas* y *vapor*, según que la sustancia gaseosa se encuentre por encima o por debajo de su temperatura crítica.

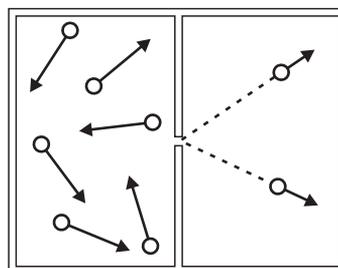
Una técnica empleada para licuar gases a muy bajas temperaturas consiste en dejarlos expandirse libremente en condiciones adiabáticas con lo que se enfrían sin realizar ningún trabajo exterior. Este fenómeno se conoce como **efecto Joule-Thomson**.

Supongamos un recipiente aislado térmicamente del exterior y dividido mediante un diafragma en dos compartimentos, uno con el gas comprimido y el otro, vacío. Al pasar el gas por el orificio desde un compartimento a otro, las moléculas se separan entre sí venciendo la atracción intermolecular pero a costa de reducir su energía cinética y, por lo tanto, reduciendo su temperatura.

Este fenómeno se aplica a la licuación industrial de ciertos gases, por ejemplo, del aire.

Algunos gases, como el hidrógeno y el helio tienen un comportamiento en apariencia extraordinario, puesto que al expandirse frente al vacío, en lugar de enfriarse, se *calientan*. Pero la razón de ello está en que todos los gases tienen lo que se llama una temperatura de *inversión*, por encima de la cual se calientan al expandirse, mientras que por debajo de la misma se enfrían. La mayoría de los gases tienen temperaturas de inversión superiores a la ordinaria del medio ambiente, en tanto que hidrógeno y helio las tienen muy bajas, 195 K y 45 K, respectivamente.

El enfriamiento al expandirse se debe, como se ha dicho, a la existencia de fuerzas de atracción intermolecular, mientras que el calentamiento en esa operación se debe a la acción de las fuerzas de repulsión, puesto que en este último caso la separación molecular implica pérdida de energía potencial que se transforma en cinética.

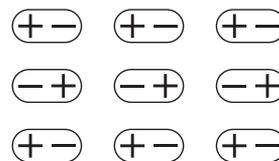


Efecto Joule-Thomson

2. NATURALEZA DE LAS FUERZAS INTERMOLECULARES

2.1. Fuerzas de Van der Waals

Es fácil de entender que entre las moléculas polares, aquellas que tienen un momento dipolar, existan fuerzas de atracción entre los extremos dipolares de signo opuesto.



Los dipolos moleculares permanentes pueden, además, producir en moléculas vecinas una deformación eléctrica que llamaremos *dipolo inducido*, y que interacciona con el dipolo permanente inductor en forma de atracción intermolecular.

En cambio, es menos evidente que pueda darse atracción entre moléculas no polares, como sería el caso de las moléculas monoatómicas de los gases nobles. En este tipo de moléculas la simetría eléctrica es perfecta: el centro de las cargas positivas se superpone con el de las negativas y, por lo tanto, el momento dipolar es cero.

*Atracciones dipolares
en un cristal*

Pero si se examina la cuestión desde la mecánica cuántica se tiene que admitir que la apolaridad molecular es un concepto estadístico, porque los electrones y los núcleos no se pueden considerar objetos puntuales fijos en el espacio, sino que fluctúan constantemente y hay momentos en los que los centros positivo y negativo de la carga eléctrica no coinciden. En esos momentos aparece de hecho un *dipolo instantáneo*.

Y estos dipolos instantáneos que aparecen aleatoriamente entre la población molecular interaccionan con las moléculas vecinas y generan en ellas dipolos inducidos. Las interacciones (dipolo instantáneo) \leftrightarrow (dipolo inducido), aunque efímeras y aleatorias, producen una cohesión global entre la población molecular que se significa como **fuerzas de dispersión** o **fuerzas de London**, para honrar a este investigador, que fue el pionero en la aplicación de la mecánica cuántica a este tema, en 1930.

Las fuerzas entre moléculas apolares son, en general, muy débiles y no son direccionales. No obstante, son las causantes de la licuación y solidificación de las moléculas no polares como, por ejemplo, las de los gases nobles. Las fuerzas de London aparecen siempre entre toda clase de moléculas, polares o apolares, aunque pueden quedar eclipsadas por otras fuerzas intermoleculares de mayor intensidad. Su intensidad aumenta con la complejidad molecular, representada ésta por el número de electrones totales. Este aspecto se puede apreciar fácilmente, por ejemplo, en el aumento de los puntos de fusión y ebullición de los gases nobles con el peso atómico.

Puntos de ebullición (°C) de los gases nobles	
Helio	- 269
Neón	- 246
Argón	- 186
Kriptón	- 153
Xenón	- 107
Radón	- 62

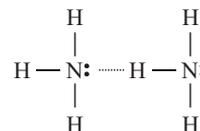
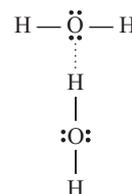
2.2. Enlaces de hidrógeno

Un tipo de fuerza intermolecular de gran importancia es el **enlace o puente de hidrógeno**, concepto introducido por Latimer y Rodebush en 1920. Aparece en un restringido número de moléculas que poseen átomos de hidrógeno unidos a átomos muy electronegativos y de reducido volumen atómico, como son O, N y F.

De una manera simplificada, trataremos de describirlo. Podemos decir que el enlace entre el hidrógeno y el átomo electronegativo está muy polarizado debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos enlazados. Si se tiene en cuenta que el hidrógeno no tiene más electrón propio que el que invierte en el enlace, está claro que el desplazamiento de la pareja electrónica enlazante deja al protón casi desnudo de electrones y, por lo mismo, con una alta densidad de carga eléctrica positiva. Es lógico, en esta situación, que el protón busque conectarse a cualquier concentración de carga electrónica que haya en su entorno, y que lo consiga cuando tenga próxima otra molécula con una pareja electrónica no enlazante. Se forma así una fuerte unión de tipo, más o menos, electrostático entre ambas moléculas.

Como fuerzas intermoleculares que son, los puentes de hidrógeno no son verdaderos enlaces químicos pues su energía es, por término medio, unas veinte veces más baja, pero son más fuertes que las fuerzas de Van der Waals. Otro aspecto importante de los enlaces de hidrógeno es que son claramente direccionales, lo que tiene consecuencias trascendentales, en especial en el caso del agua y en la estructura y dinámica de importantes sistemas supramoleculares biológicos y ecológicos.

La fuerte influencia de los puentes de hidrógeno en la cohesión molecular queda reflejada en los puntos de fusión y ebullición anormalmente altos del agua, amoníaco y fluoruro de hidrógeno, si se los compara con los de compuestos binarios de hidrógeno de los respectivos grupos del Sistema Periódico (Figura 4).



Puentes de hidrógeno

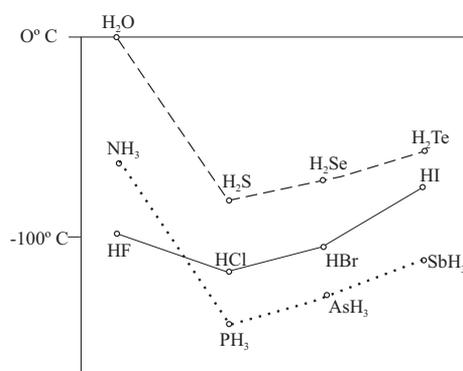


Figura 4. Efecto del enlace de hidrógeno sobre los puntos de fusión de H₂O, NH₃ y HF, comparados con los de compuestos similares.

2.3. Enlaces de hidrógeno en proteínas y ácidos nucleicos

Recordemos que las proteínas son macromoléculas lineales formadas por la condensación de otras moléculas más pequeñas, los aminoácidos, cuya fórmula general es H₂N-CHR-COOH.

La unión por condensación, es decir, con pérdida de agua, entre aminoácidos genera el llamado *enlace peptídico*, cuya estructura se compone de un grupo amino secundario y un grupo carbonilo:

-HN-CO-; o si se prefiere, puede verse como una amida N-sustituída. Las cadenas formadas por el enlace peptídico entre aminoácidos se llaman *peptidos*, o cuando tienen muchos aminoácidos, *polipeptidos*.

Las proteínas son, pues, grandes polipeptidos que incorporan centenares o incluso millares de aminoácidos, con algunos retoques químicos que no afectan esencialmente a su estructura general, si bien son decisivos para ejercer sus funciones biológicas.

Los puentes de hidrógeno se tienden entre el hidrógeno del grupo amino y una pareja electrónica no enlazante del grupo carbonilo, situados estos dos grupos en cadenas distintas o en la misma cadena pero separados entre sí por varios eslabones de aminoácidos.

Los puntos entre los que se establecen los enlaces de hidrógeno determinan el modo en que pliega la molécula de proteína en el espacio, lo que da lugar a varios patrones posibles o variantes de lo que se llama *estructura secundaria* de las proteínas. La estructura secundaria, junto con otros plegamientos de mayores dimensiones, llamados de *estructura terciaria* –que no trataremos aquí–, constituyen la **conformación** molecular de la proteína, que es un aspecto decisivo para que ésta esté en condiciones de realizar sus funciones biológicas.

En la Figura 5 se presentan esquemas muy simplificados de los dos tipos más frecuentes de conformación adoptados por las proteínas. Uno de ellos es la **hélice α** , donde la cadena adopta una geometría helicoidal sostenida por enlaces de hidrógeno *intramoleculares*, con vueltas que comprenden 3,6 unidades de aminoácido. El otro tipo, llamado de **conformación β** o **de hoja plegada**, consiste en la yuxtaposición de cadenas extendidas que se mantienen juntas mediante enlaces de hidrógeno *intermoleculares*.

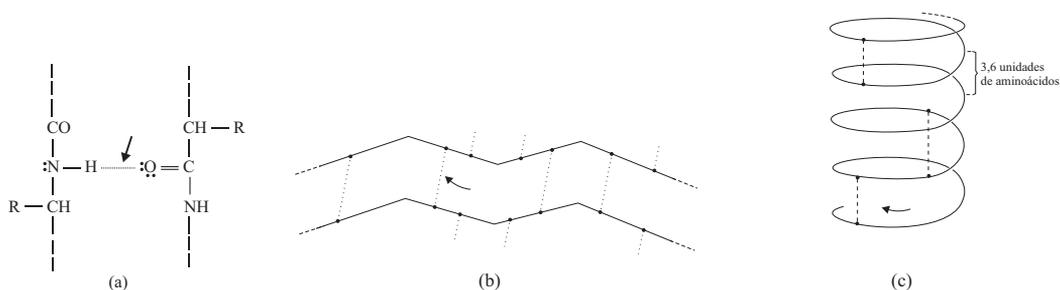


Figura 5. Puentes de hidrógeno en las proteínas: a) Localización de los puentes sobre la cadena; b) Conformación β o de hoja plegada; c) Conformación en hélice α .

Como ejemplo más representativo de la conformación hélice α podemos citar las α -queratinas del pelo, mientras la fibroína de la seda sería un buen representante de la conformación β . A veces, en una misma cadena proteínica se alternan tramos de diferente tipo de conformación.

Los puentes de hidrógeno juegan también un papel protagonista en los ácidos nucleicos, las moléculas características de la biología molecular. Como sabemos, los ácidos nucleicos son las estructuras químicas celulares cuya función consiste en la reserva, transmisión y expresión de la información genética.

Los ácidos nucleicos son poliésteres fosfóricos de la ribosa, en los ácidos ribonucleicos (ARN), o de la desoxirribosa, en los desoxirribonucleicos (ADN), con cadenas laterales de anclaje glicosídico relacionadas estructuralmente con la purina (las bases adenina y guanina, comunes tanto al ADN como al ARN) y la pirimidina (citosina y timina en el ADN y citosina y uracilo en el ARN). Son macromoléculas lineales llamadas de modo genérico *polinucleótidos*.

El archifamoso modelo de doble helicoide del ADN es uno de los emblemas más notables de la ciencia de la segunda mitad del siglo XX. En él las dos cadenas polinucleotídicas se sujetan entre sí

mediante puentes de hidrógeno que unen parejas específicas de bases nitrogenadas: adenina-timina con dos puentes y citosina-guanina con tres. En la secuencia de bases de las larguísimas cadenas de ADN está cifrada la información que determina la herencia genética (Figura 6).

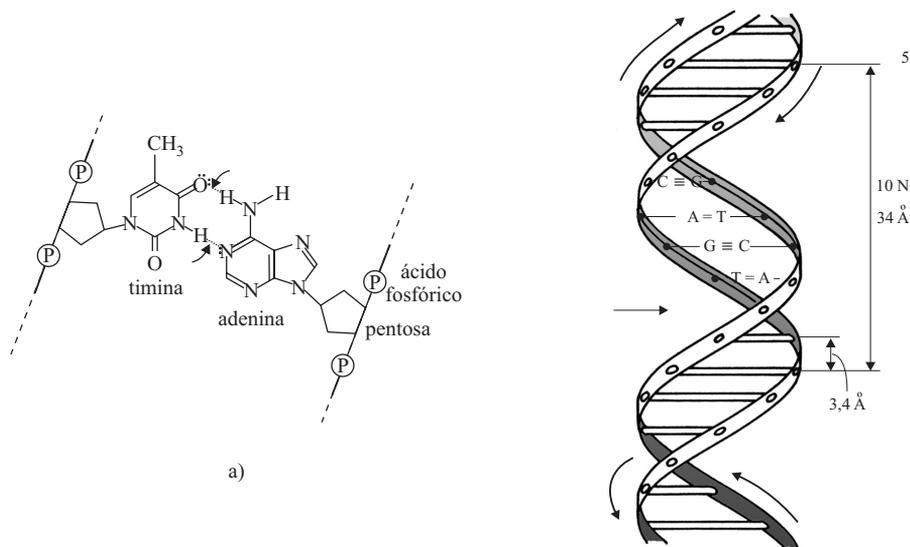


Figura 6. Puentes de hidrógeno en el ADN: a) Enlaces de hidrógeno entre las bases nitrogenadas complementarias timina y adenina; b) La doble hélice del ADN.

3. ASPECTOS ENERGÉTICOS

Como vimos al estudiar la ecuación de Van der Waals –que pretende representar el comportamiento de los gases reales–, en la aproximación de dos moléculas, que en principio consideraremos no polares, como, por ejemplo, dos átomos de helio, hay que tener en cuenta dos fuerzas contrarias: la de atracción y la de repulsión –ésta determina la existencia de un volumen infranqueable para cada molécula–.

La ecuación que suele representar la energía de repulsión (E_R) es la siguiente:

$$E_R = b \cdot e^{-ar}$$

donde b y a son constantes propias de las dos moléculas que se aproximan, y r es la distancia intermolecular. La energía de repulsión, pues, disminuye, y muy rápidamente, al aumentar la distancia intermolecular.

También se ha dicho más arriba que la fluctuación de la densidad electrónica en las moléculas origina dipolos instantáneos que, a su vez, inducen dipolos en las moléculas vecinas, con el resultado final de producir una atracción global, pequeña pero no despreciable, entre las moléculas. Esta fuerza de atracción es generada por la variación espacial de una energía potencial (E_L) llamada *energía de London*, de acuerdo con la ecuación:

$$E_L = -\frac{d}{r^6}$$

en la que d es una constante y r , como siempre, la distancia intermolecular.

Esta energía de atracción disminuye también rápidamente con la distancia, aunque no tanto como la energía de repulsión. Por esta razón, a partir de cierta distancia predomina la fuerza de atracción.

En cualquier punto entre las dos moléculas la energía potencial total (E_T) será la suma algebraica de la energía de repulsión y de la energía de atracción, es decir:

$$E_T = b \cdot e^{-ar} - \frac{d}{r^6}$$

En la figura 7 se expresa gráficamente esta relación. Cuando la separación es mayor que 3 Å la fuerza resultante es atractiva, cuando es menor es repulsiva. De alguna manera, podríamos decir que a esa distancia hay un “enlace” entre los átomos de helio porque existe un equilibrio entre atracción y repulsión, o dicho de otro modo, un mínimo de energía potencial; este mínimo, que se podría considerar como “energía de enlace” vale 76,1 julios por mol.

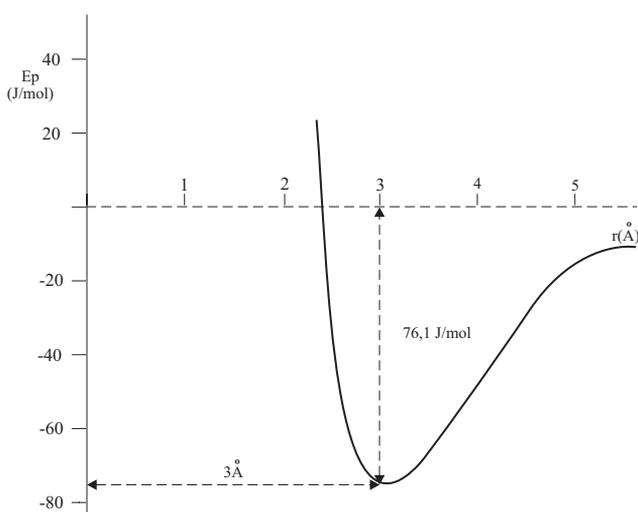


Figura 7. Representación de la energía potencial de dos átomos de He en función de la separación

Por supuesto que esta energía no se puede comparar con la de un verdadero enlace químico covalente, como podría ser el enlace intramolecular de la molécula de hidrógeno H_2 , que vale 431 kilojulios/mol, o sea, más de 5000 veces superior. Los debilísimos “enlaces” entre los átomos de helio sólo pueden mantenerlos en agregaciones condensadas, estado sólido o líquido, a temperaturas inferiores a 4,6 K y esto con la ayuda de presiones elevadas.

Pero las interacciones de Van der Waals no siempre son tan extremadamente débiles. A medida que aumenta la complejidad molecular, crece la atracción. Por ejemplo, aplicando la ecuación de la energía potencial a la interacción entre átomos de argón resulta que el sistema Ar-Ar tiene un mínimo de energía a 4 Å con un pozo de potencial de 1046 J/mol, todavía lejos de un enlace químico pero mucho mayor que el correspondiente al sistema He-He, y es que frente a los 4 electrones que tiene este sistema, aquél tiene 36. Así que el argón puede permanecer en estado sólido hasta los 89 K.

En la figura se puede apreciar un ejemplo más espectacular de cómo las fuerzas de Van der Waals crecen con la complejidad molecular. Se trata de relacionar los puntos de ebullición de los hidrocarburos saturados de cadena lineal, desde el metano hasta el icosano. Este es un asunto de la má-

xima importancia tecnológica en el campo de la industria de refino del petróleo y de la preparación de los distintos combustibles derivados.

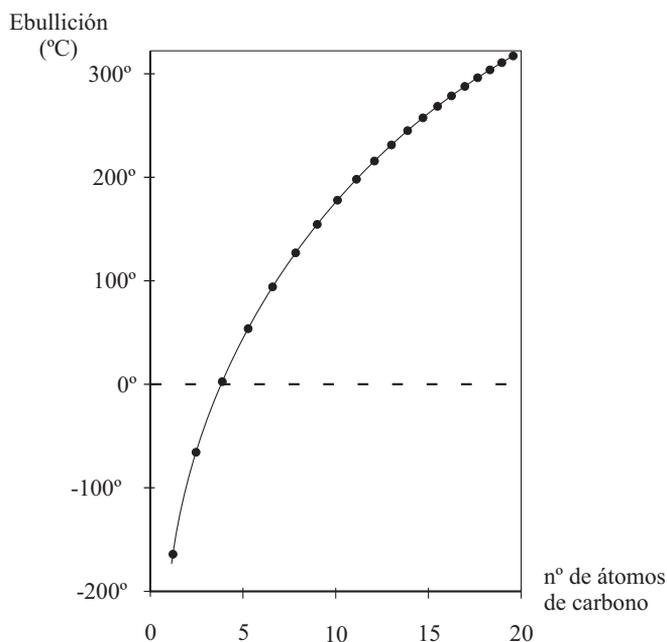


Figura 8. Crecimiento de los puntos de ebullición de los alcanos de cadena lineal con el peso molecular

4. SÓLIDOS MOLECULARES

4.1. Sólidos estructurados por fuerzas de Van der Waals

Este tipo de fuerzas no son direccionales y, por lo tanto, los cristales que forman están ordenados simplemente según el principio de máxima compacidad, de modo que se coloquen el mayor número posible de moléculas en un espacio determinado, como ocurre en el caso de los átomos en los cristales metálicos.

Sin embargo, hay que tener en cuenta que las moléculas raras veces se presentan como esferas perfectas, con lo que su empaquetamiento no tiene una solución tan simple como la que tenían los átomos en los metales. Esta cuestión ha sido en gran parte clarificada por los estudios del cristalógrafo ruso Kitaigorodskii, en 1955, quien considera que los “salientes” y “huecos” de la superficie molecular de una molécula se adaptan complementariamente con los de otra para conseguir un empaquetamiento más eficaz. Mediante el empleo de técnicas matemáticas que sobrepasan el alcance de este texto, este científico pudo predecir la estructura de algunos sólidos moleculares.

Los ejemplos más simples de cristales moleculares nos los ofrecen los gases nobles. En ellos rige el principio de máximo empaquetamiento de esferas, y así neón, argón y kriptón forman, en estado sólido, estructuras cúbicas compactas, en tanto que el helio, sometido a altas presiones, se presenta en redes hexagonales compactas.

Las moléculas diatómicas, como pueden ser las de los halógenos, tienen un comportamiento algo más complicado en la adopción de estructuras cristalinas. Cuando su temperatura está cercana al punto de fusión, las moléculas asumen un movimiento de rotación por el que, respecto de sus vecinas, se comportan como si fueran esféricas y configuran redes compactas. En cambio, a temperaturas bastante inferiores desaparece el movimiento de rotación y las moléculas se orientan con preferencia en ciertas direcciones que, aunque persiguen la máxima compacidad, pierden grados de simetría.

Lo dicho se puede aplicar, con algunas peculiaridades, a las moléculas O_2 , N_2 y H_2 .

El azufre presenta varias formas alotrópicas. A la temperatura ordinaria, la forma más estable es el azufre α que forma cristales rómbicos integrados por moléculas octoatómicas S_8 , de geometría anular con los átomos dispuestos alternadamente en dos planos paralelos (Figura 9). A temperaturas superiores a $95,5\text{ }^\circ\text{C}$, el alótropo más estable es el azufre β , que también está formado por moléculas octoatómicas pero que cristaliza en redes monoclinicas. Las moléculas se acoplan unas a otras ajustando salientes con huecos, según el concepto de Kitaigorodskii.

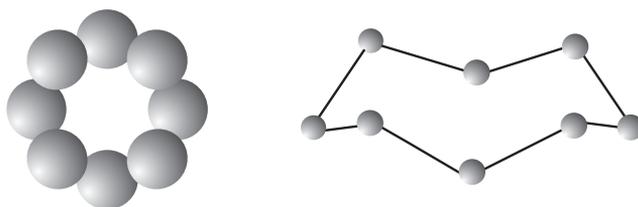


Figura 9. La molécula de azufre, S_8 , dispone sus átomos en dos planos paralelos

4.2. Sólidos estructurados por enlaces de hidrógeno

Los puentes de hidrógeno son las fuerzas decisivas en la constitución de numerosas estructuras cristalinas. Podemos clasificar estas estructuras en cuatro tipos atendiendo a la continuidad de estos enlaces en el espacio: partículas discretas, estructuras en cadenas, estructuras laminares y estructuras tridimensionales.

Partículas discretas

Estas partículas pueden ser moléculas o iones. Uno de los casos más estudiados es el del fluoruro de hidrógeno y potasio, KHF_2 , cuyos cristales han sido estudiados por difracción neutrónica y se ha llegado a la conclusión de que son redes iónicas que contienen los iones K^+ y HF_2^- . El último tiene una geometría lineal, con los dos átomos de flúor unidos mediante un puente de hidrógeno, o sea, $F-H\cdots F$.

Estructuras en cadenas

Se presentan cuando la partícula que se repite en el cristal tiene dos enlaces de hidrógeno. Tal es el caso del bicarbonato –según la IUPAC, hidrogenocarbonato– de potasio, $KHCO_3$. Los iones bicarbonato se unen mediante puentes de hidrógeno para formar cadenas prácticamente infinitas:

