

# ÁCIDOS Y BASES EN SOLUCIÓN ACUOSA

## Inconsistencias del modelo de Brønsted-Lowry

Teodoro Meruane C

Departamento de Química. Universidad Metropolitana de Ciencias de la  
Educación.  
Av. J.P. Alesandri 774. Casilla 147-C. Santiago-Chile.

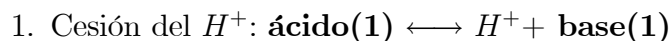
### Resumen

Se presenta un modelo para los equilibrios ácido-base en solución acuosa basado en el equilibrio iónico del agua:  $H_2O + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$ . Los ácidos se identifican como agentes electrofílicos que provocan una concentración de  $H_3O^+$  superior a  $10^{-7}M$ . Las bases, por su parte, son de carácter nucleofílico y provocan una concentración de  $H_3O^+$  inferior a  $10^{-7}M$ . No es necesario invocar transferencia de protones para justificar el comportamiento ácido o básico. Las ideas originales de Brønsted, si bien son operacionalmente útiles, están basadas en entidades, como el ión  $H^+$ , ficticias, lo que le resta sentido físico a un modelo que, paradójicamente se ha logrado mantener por más de 80 años en el desarrollo de la Química.

### ABSTRACT

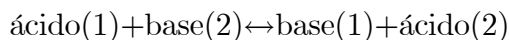
A model applicable to the acid-base equilibriums in aqueous solutions, based upon the ionic reversible reaction  $H_2O + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$  is elaborated and put forwarded. The acids are identified as electrophilic reagents, which produced a neat concentration of the hydrated hydrogen ion bigger than  $10^{-7}M$ , whereas the bases are nucleophilic in character and therefore give rises to a concentration of hydronium ion smaller than  $10^{-7}M$ . In our view, it is unnecessary to invoke a process of proton transfer so as to justify either the acid or the base behavior. The original view of Bronsted, has some utility and flexibility nevertheless; the framework of the model attributed to this author is from our point of view, based upon fictitious entities such as, the proton ion , as described in the text of the current paper, which in a sense makes the model rather vulnerable. This is indeed, rather surprising since this model has been widely used for over eighty years without any criticisms.

En una serie de artículos aparecidos en 1923, J.N. Brønsted y T.M. Lowry [1,2] definen el equilibrio ácido-base en solución acuosa como una transferencia de iones  $H^+$ , desde un dador (ácido) a un aceptor (base). De acuerdo a esto, una reacción ácido-base es la suma de dos semireacciones:



## 2. Captación del $H^+$ : **base(2)**+ $H^+$ $\leftrightarrow$ **ácido(2)**

En la reacción final :



que es un observable químico, no aparece, obviamente, el ión  $H^+$ .

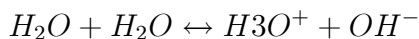
Este modelo, no sólo fue acogido entusiastamente por la comunidad química de la época, sino que se ha mantenido, sin mayores variaciones, hasta la fecha. Asimismo, ha dado lugar a una gran cantidad de conceptos operacionales, sin los cuales, aparentemente, era muy difícil la interpretación y manejo de este tipo de reacciones. Por ejemplo, términos como: pares conjugados, constantes de disociación, ácidos mono y polipróticos, pH , etc. constituyen parte irrenunciable en el lenguaje de quienes se dedican al estudio de las reacciones en solución acuosa [3]. Resulta llamativo, no obstante, que las ideas de Brønsted-Lowry se hallan logrado mantener incólumes hasta el día de hoy. Indudablemente que esto ha sido posible gracias a la sencillez del modelo y a la posibilidad de desarrollar un manejo operacional sin mayores complicaciones. La utilidad práctica del modelo protónico está fuera de discusión, pero, a 80 años del desarrollo de la Química Cuántica, es conveniente revisar las inconsistencias intrínsecas que presenta:

- 1° La especie  $H^+$  en solución acuosa es ficticia. El ión  $H^+$  estrictamente corresponde a una partícula nuclear (protón), cuya presencia libre en el agua es imposible. En realidad, esta observación se hizo en la época de formulación del modelo, reemplazándolo por el ión  $H_3O^+$  (un protón hidratado), lo que no ayuda mayormente, ya que el ión hidronio implica la preexistencia del  $H^+$ ;
- 2° Las especies que se identifican como dadoras del  $H^+$  (ácidos) son, por lo general de naturaleza covalente ( $HF$ ,  $HCl$ , etc.) o iones poliatómicos o complejos ( $NH_4^+$  ,  $Al(H_2O)_6^{+3}$ , etc ) que no presentan originalmente al ión  $H^+$  en su estructura;
- 3° Hay compuestos que en solución acuosa son francamente ácidos, como los gases  $SO_2$ ,  $SO_3$ ;  $SOCl_2$ ,  $CO_2$ , etc. que no presentan átomos de H.

Para responder a la última crítica se plantea una interacción previa con el agua, Pero, en ese caso, el dador del  $H^+$  sería el agua, ya que de ahí provendría el  $H^+$ .

La pregunta es: ¿es posible reinterpretar los fenómenos ácido-base sin echar mano al ión  $H^+$ ?. Si enfocamos nuestra atención en el agua creemos que sí, es posible.

La Figura 1 indica el equilibrio fundamental del agua:



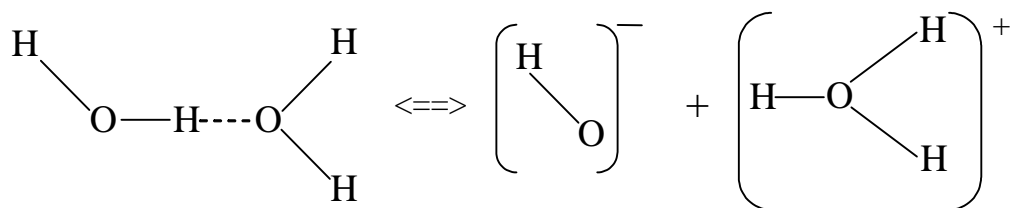


Figura 1.-Equilibrio iónico en el agua

Como las dos moléculas de agua que interactúan a través del enlace puente de H, son iguales, es obvio que la aparición de especies iónicas como las indicadas debe ser bien poco probable en el agua pura. Efectivamente, la constante de equilibrio es  $3,24 \times 10^{-18}$  y, en agua pura,  $[H_3O] = [OH^-] = 10^{-7} M$ .

Cualquier especie química que afecte el equilibrio indicado en la Figura 1 es:

- a) Un ácido, si el resultado es que la concentración de  $H_3O^+$  es mayor de  $10^{-7} M$ , o
- b) Una base, “ “ “ “ es menor de  $10^{-7} M$  ( o, lo que es lo mismo, si  $[OH^-]$  excede de  $10^{-7} M$ )

Antes de ejemplificar las diferentes situaciones recordemos que el elevado momento dipolar de la molécula  $H_2O$  se debe, no sólo a su forma angular, sino también a la gran polaridad de los enlaces  $H - O$  (Figura 2). Cálculos recientes [4] indican que la carga parcial sobre el  $O$  es del orden de  $-0,20$ , correspondiéndole  $+0,10$  a cada  $H$ . En el caso de los haluros de  $H$ , los cálculos indican:  $-0,24$  para el  $F$ ,  $-0,11$  para el  $Cl$ ,  $-0,06$  para el  $Br$  y  $-0,02$  para el  $I$ .

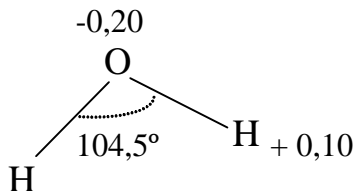


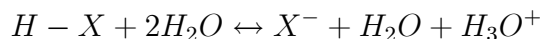
Figura 2.- Estructura angular y cargas parciales en el agua

Veamos algunos ejemplos:

A) Carácter ácido de los haluros de H:

La Figura 3 ilustra la situación. Además del enlace por  $H$  entre las moléculas de  $H_2O$ , hay ahora otro puente de  $H$  entre el halógeno  $X$  y el  $O$  de la molécula de agua vecinal.

La carga parcial positiva del  $H$  tiende a neutralizar la carga negativa del  $O$ , lo que lo debilita en la interacción puente de  $H$  con la molécula  $H_2O$  distal. El equilibrio final es:



El resultado es un incremento en la concentración del ión  $H_3O^+$ . La especie  $H - X$  que provocó el desequilibrio es, entonces, un ácido. En el caso del  $HF$ , la carga parcial sobre el  $F$  es más negativa que sobre el  $O$  del  $H_2O$ . En la disputa por el átomo de  $H$  predomina el  $F$ . Esto se traduce en una constante de equilibrio del orden de  $10^{-4}$  (el  $HF$  es un ácido relativamente débil). En relación a los restantes  $HX$ , el  $O$  del agua es bastante más negativo que el halógeno y se adueña del  $H$ . Las tres especies son ácidos fuertes, en un orden:  $HI > HBr > HCl$ .

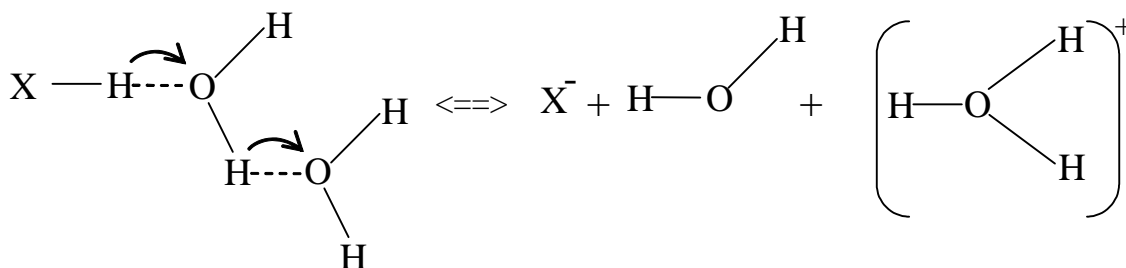


Figura 3.-Interacción de un haluro de hidrógeno (HX) con el equilibrio de agua

B) Carácter ácido del  $SO_2$  (Figura 4):

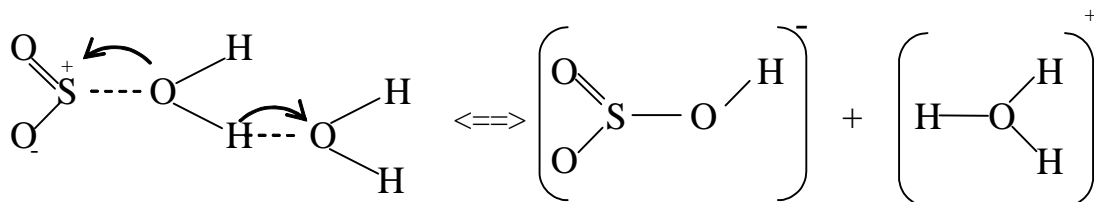
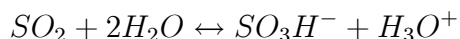


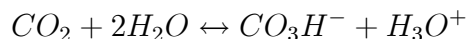
Figura 4.- Interacción del dióxido de azufre con el equilibrio del agua

En la estructura octeto del  $SO_2$  el  $S$  aparece con una carga formal +1. Esto se traduce en una gran interacción con el  $O$  de la molécula  $H_2O$  vecinal, lo que afecta al puente de  $H$  entre las moléculas de  $H_2O$ : el  $O$  de la molécula distal (cuya carga negativa no

se ha visto alterada por el S) se adueña del  $H$  en disputa. Aumenta la concentración de  $H_3O^+$  y por ende, el  $SO_2$  es un ácido. La reacción final es:



Consideraciones análogas rigen para el  $CO_2$ :



En el  $CO_2$  la carga formal sobre el  $C$ , en la estructura de Lewis de dos enlaces dobles, es cero. El  $C$  presenta una carga parcial positiva bastante inferior a la del  $S$ , y el  $CO_2$  es un ácido más débil que el  $SO_2$  ( $K$  aproximadamente  $10^{-2}$  y  $10^{-7}$ , respectivamente)

C) Carácter ácido de los cationes hidratados:

Un ejemplo característico es el ión  $Al(H_2O)_6^{+3}$  (Figura 5). La disposición octaédrica de las moléculas de agua permite aproximar la ubicación de los 12 átomos de  $H$  en la superficie de una esfera cuyo centro es el átomo de  $Al$ . La carga  $+3$  del complejo se distribuye en los átomos de  $H$  periféricos (teorema de Gauss), correspondiendo  $+0,25$  a cada uno. Por razones estéricas, no es posible la interacción directa del  $Al$  con las moléculas de agua del solvente. Lo que interactúa son las moléculas de agua de la esfera de coordinación con las moléculas de agua del medio. La Figura 6 ilustra lo expresado, considerando solo una de las moléculas  $H_2O$  coordinadas. La atracción entre un  $H$  de carga  $+0,25$  con el  $O$  de carga  $-0,20$  favorece la transferencia del átomo de  $H$ . Esto neutraliza la carga negativa del  $O$ , debilitando con ello la atracción por el  $H$  en disputa con la molécula  $H_2O$  distal. El resultado final es un equilibrio del tipo:

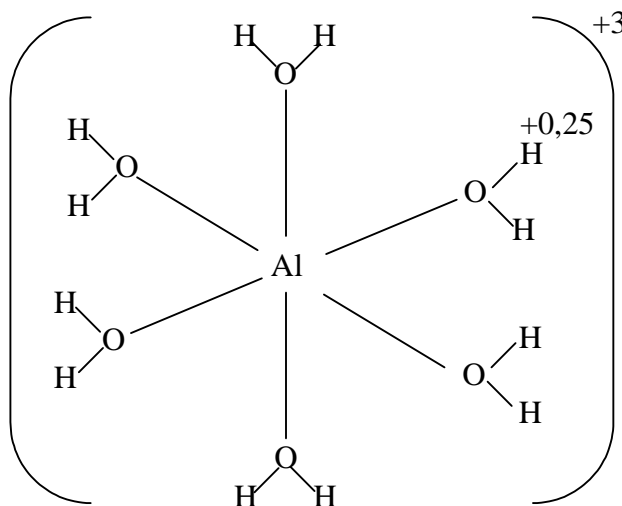
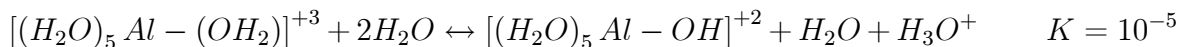


Figura 5.- Estructura octaédrica del ión  $Al(H_2O)_6^{+3}$  en donde la carga  $+3$  se distribuye entre los 12 átomos de  $H$ .

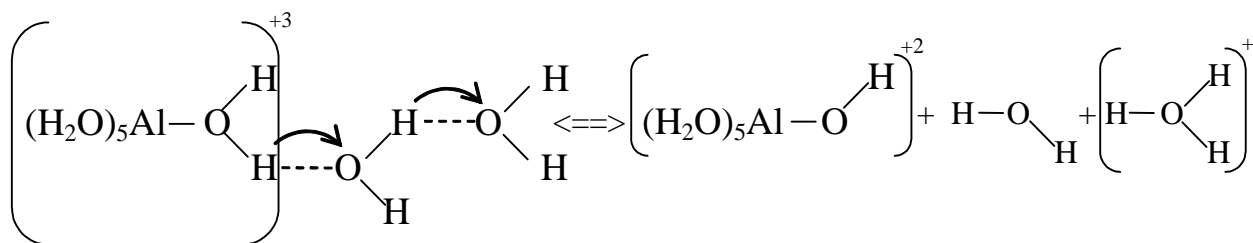
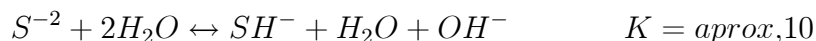


Figura 6.- Ilustración del carácter ácido del catión  $Al(H_2O)_6^{+3}$

D) Carácter básico de los aniones:

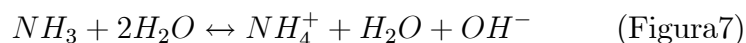
Consideremos el ión  $S^{-2}$  (Figura 7). La alta carga del anión provoca el desplazamiento de los átomos de  $H$  como lo indica la Figura. La reacción global es:



Hay un incremento en la concentración del ión  $OH^{-}$ . El ión  $S^{-2}$  es, sin lugar a dudas, una base

E) Carácter básico del  $NH_3$ :

La polaridad de la molécula  $NH_3$  se debe esencialmente a su forma piramidal y especialmente a la existencia de un par electrónico libre sobre el  $N$ . Como la carga parcial negativa sobre el  $N$  es baja (alrededor de  $-0,02$ ), la atracción por el  $H$  del  $H_2O$  no es muy pronunciada. El equilibrio final:



está desplazado hacia el  $NH_3$  ( $K = \text{aprox. } 10^{-5}$ )

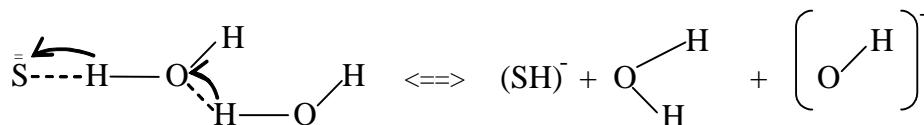


Figura 7.- Carácter básico del ión  $S^{=}$

## Conclusiones

El modelo presentado indica que lo fundamental en los equilibrios ácido-base radica en el equilibrio iónico del agua. Los solutos son ácidos o bases según la manera como afectan

a dicho equilibrio. En general los ataques electrofílicos se traducen en un aumento en la concentración del ión  $H_3O^+$ . Las sustancias electrofílicas se comportan entonces como ácidos, en solución acuosa. Por otra parte, los ataques nucleofílicos dan como resultado un incremento en la concentración del ión  $OH^-$ . Todo reactivo nucleofílico, soluble en agua por supuesto, se comporta entonces como una base.

En las ideas expuestas, la noción de protón brilla por su ausencia. Por el contrario se reivindica el papel del agua en los sistemas ácido-base. El  $HCl_{(g)}$  sólo es ácido cuando está en agua, el sólo hecho de denominarlo ácido clorhídrico, cuando se halla en fase gas, es un error mayúsculo. Las sustancias no son intrínsecamente ácidos o bases; sólo se comportan como tales al interactuar con el equilibrio del agua.

En la presentación no se ha prescindido de la especie  $H_3O^+$  que, por lo demás, es identificable y reconocida. Lo importante es que se reconoce como una especie proveniente de un equilibrio entre moléculas de agua y no como una hidratación de un protón. Tampoco es necesario invocar la cesión de este ión, o su captación, para definir adecuadamente a un ácido o una base.

Es importante que la Química se mantenga mirando a la Física como ejemplo a emular, en el sentido de no validar modelos basados en especies ficticias, de existencia imposible (como el ión  $H^+$ ) o en conceptos operacionales desligados de una realidad objetiva (como la electronegatividad), por ejemplo.

## Agradecimientos:

Al Dr. Gustavo Navarro académico del Instituto de Ciencias Básicas. Facultad de Ingeniería. Universidad Diego Portales, por la edición del manuscrito original.

## Referencias

- [1] J.N. Brønsted. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **42**, 718 (1923)
- [2] T.M. Lowry Trans. *Faraday Society* **24**, 545 (1923)
- [3] J.N. Butler. *Ionic Equilibrium. A Mathematical Approach*. Addison-Wesley Publ. Co (1964)
- [4] T. Meruane. *Ciencia Abierta* **4** (1998)