

EVOLUCIÓN DE LAS IDEAS DE ÁCIDO Y BASE

A lo largo de la Historia de la Química se han dado muchos ejemplos de clasificación de las sustancias por sus propiedades, con la finalidad de sistematizar su estudio. Atendiendo a dichas propiedades, una importante clasificación de los compuestos inorgánicos -los primeros conocidos- fue en ácidos (del latín, *acidus*: agrio) y bases, antiguamente llamados álcalis (del árabe al kali: cenizas de planta). En este sentido, **en 1663, R. Boyle** (1627-1691) asignaba un conjunto de propiedades a los ácidos y también a las bases, siendo el primero que usa como referencia el cambio de color de indicadores naturales. Con el desarrollo de la Química fue ampliándose la definición fenomenológica de ácido y de base hasta ser caracterizadas estas sustancias por las propiedades mencionadas en el apartado anterior. El estudio conjunto de los ácidos y de las bases fue una consecuencia de la reacción de neutralización, por la que estas sustancias compensan mutuamente sus propiedades características.

Posteriormente surgió la necesidad de justificar las propiedades de los ácidos y de las bases. Así, **en 1.777, A. L. Lavoisier** (1743 - 1794) defendía la idea de que **todos los ácidos contenían oxígeno**, nombre que él propuso a este elemento (derivado del griego: "formador de ácidos"). El intento de Lavoisier de obtener oxígeno de cualquier ácido fracasó cuando lo intentó a partir del ácido clorhídrico (llamado entonces ácido muriático). En **1810, H. Davy** (1778 - 1829) demostró que el ácido muriático estaba constituido únicamente por hidrógeno y cloro y defendió que **todos los ácidos contenían hidrógeno**. En **1814, J. L. Gay-Lussac** (1778-1850) afirmó que los ácidos y las bases no debían definirse por sí mismos sino unos en función de los otros, propuesta muy de acuerdo con una de las ideas actuales. A medida que se fueron identificando mayor número de ácidos, fue haciéndose evidente que el elemento común a todos ellos era el hidrógeno, recibiendo esta teoría un gran respaldo en 1830, cuando **J. von Liebig** (1803-1873) la extendió a los ácidos orgánicos, afirmando, en 1838, que los ácidos contienen hidrógeno de forma que este elemento puede reemplazarse por metales. Las bases se consideraban como compuestos que neutralizaban a los ácidos dando sales, pero no llegó, en esta época, a plantearse ninguna teoría que relacionase las propiedades alcalinas con un elemento o agrupación química determinada.



Con posterioridad se desarrollaron otras teorías ácido-base, cada una de ellas con un marco de referencia más amplio, como las teorías de Arrhenius, Brønsted y Lowry y Lewis.

La teoría de S. A. Arrhenius (1859-1927), que define ácido y base por los iones que pueden formar en disolución acuosa.

La **teoría de J. N. Brønsted** (1879-1947) y **T. M. Lowry** (1874-1936) introduce el carácter relativo del concepto de ácido o de base, es decir, una sustancia no es ácida o básica por sí misma, sino que dependerá de la sustancia frente a la que se encuentre.

La **teoría de G. N. Lewis** (1875-1946), que habla de ácido y de base en función de quien aporta y quien recibe los electrones, para compartirlos, en la formación del enlace covalente coordinado entre ambas especies.

A.1 De los siguientes compuestos indica aquellos que estarían de acuerdo con la definición de ácido de Lavoisier: Ácido sulfhídrico, ácido nítrico, ácido bromhídrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico.

A.2 ¿Qué demostró H. Davy y que confirmó Liebig?

A.3 Explica en una tabla comparativa las diferencias entre las teorías ácido – base de: Arrhenius, Brønsted y Lowry y Lewis.

A.5 ¿Cómo explica Arrhenius que sustancias como el amoníaco tienen carácter básico y no son hidróxidos? ¿Cómo lo explica Brønsted y Lowry? ¿y Lewis.?

TEORÍA DE ARRHENIUS

El químico-físico S. A. Arrhenius (1859-1927) investigó el carácter conductor de las disoluciones acuosas de algunos compuestos, llamados electrólitos (ácidos, bases y sales), llegando a formular como hipótesis explicativa que estas disoluciones conducen la corriente eléctrica porque el electrólito se disocia formando iones, es decir átomos o grupos de átomos con carga eléctrica. Estos iones tienen movilidad en el seno del agua y de ahí el carácter conductor de la disolución. Cuando en 1884 presentó su teoría en su tesis doctoral no fue muy bien acogida, aunque posteriormente el desarrollo de sus trabajos sobre la disociación iónica le valió el premio Nobel en 1903. Los motivos por los que no se aceptaron, en principio, las ideas de Arrhenius eran de dos tipos:

- No existía explicación aparente para que los iones estuvieran separados y no volvieran a unirse por atracción mutua.
- Las propiedades de los iones debían ser semejantes a las de la sustancia simple con el mismo elemento. Así la disolución acuosa de cloruro de sodio tenía, según Arrhenius, iones Na^+ y Cl^- que en nada se parecen al sodio, que es muy reactivo en el agua, ni al cloro de gran toxicidad, frente al carácter inocuo de esta disolución salina.



El sodio reacciona violentamente con el agua mientras que el cloruro de sodio solamente se disuelve. Los detractores de la teoría de Arrhenius creían que los iones Na^+ debían tener las propiedades del Na.

A.1 Escribe el proceso de la disociación iónica en el agua de los siguientes compuestos: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, HCl , Na_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , HClO_4 , H_2CO_3 .

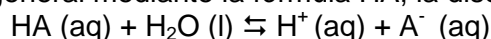
A.2 ¿Qué objeciones presentaron los detractores de la teoría de Arrhenius a la misma?

A.3 ¿Qué argumentos empleo Arrhenius para defender su teoría de la disociación iónica?

A.4 Explica la diferencia en su estructura y sus propiedades entre algunos elementos y sus iones, por ejemplo entre el sodio y el ión sodio, entre el cloro y el anión cloruro, etc.

A.5 ¿Cómo explica Arrhenius que sustancias como el amoníaco tienen carácter básico y no son hidróxidos? ¿Cómo lo explica Brönsted y Lowry? ¿y Lewis?

Teniendo en cuenta que las moléculas de los ácidos contienen hidrógeno, Arrhenius explicaba el **carácter conductor de las disoluciones acuosas de los ácidos** admitiendo que estas sustancias se disocian en el agua, total o parcialmente, dando iones H^+ (cationes de hidrógeno) (actualmente llamado hidrón según la IUPAC) e iones negativos (aniones) formados por el resto de la molécula. Si representamos un ácido en general mediante la fórmula HA, la disociación iónica es:



Como el HCl , $\text{CH}_3\text{-COOH}$ o el H_2SO_4

Por consiguiente, según Arrhenius:

Ácido es aquella sustancia que, en disolución acuosa, se disocia dando iones hidrógeno (H^+).
Y Base es toda a sustancia que en disolución acuosa, se disocia dando iones oxhidrilo (OH^-).

Las disoluciones acuosas de las bases también conducen la corriente eléctrica, por lo que Arrhenius lo justificaba admitiendo la disociación de las bases en el agua total o parcialmente dando iones positivos (cationes metálicos) y iones negativos (aniones oxhidrilo). Si representamos una base por BOH el proceso de ionización es: $\text{BOH}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{B}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

Como el KOH o el $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Según Arrhenius base es aquella sustancia que en disolución acuosa, se disocia dando iones oxhidrilo (OH^-)

Por el proceso de neutralización al reaccionar las propiedades de los ácidos y de las bases se compensan, representándose: ácido + base \rightarrow sal + agua

La **reacción de neutralización según Arrhenius** es: $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

LOS IONES EXISTEN Y SE MUEVEN

El ion Cu^{2+} tiene un color característico (azulado) que es fácil de seguir visualmente. Preparamos una disolución de sulfato de cobre en gelatina y se introduce en un tubo en forma de U. Se completan las dos ramas del tubo con una disolución conductora y se la somete a la acción de la corriente continua. Después de transcurridas varias horas, el color de la gelatina debido al Cu^{2+} se ha desplazado hacia el electrodo negativo. Esta experiencia viene a demostrar la existencia de iones en disolución.

MI HISTORIA CON LOS IONES Svante Arrhenius (1859-1927).**TEXTO:**

"Realizando múltiples experiencias comprobé que algunos compuestos conducen la corriente eléctrica en disolución. Esta propiedad me llevó a plantear la siguiente teoría: las sustancias conducen la corriente eléctrica en disolución acuosa porque se disocian en iones positivos (cationes) e iones negativos (aniones).

Recuerdo cuando fui a mi profesor, Clive, al que admiraba mucho, y le dije : - "Tengo una nueva teoría de la conductividad eléctrica debida a las reacciones químicas" -. Él me contestó: - "Es muy interesante" -, y añadió : - "Adiós" -. Por aquel entonces se emitían muchas hipótesis, que resultaban ser falsas, y el buen hombre estaba cansado de oír una más.

Tuve que vencer serias objeciones a mi teoría. La naturaleza de las objeciones la puedo ilustrar considerando lo que mi teoría prevé acerca de la sal (NaCl) disuelta. El NaCl se ioniza en agua, formando iones Na^+ y Cl^- separados. Mis críticos rehusaron distinguir entre átomos libres de Na , que reaccionan explosivamente con el agua, de los iones Na^+ . Igualmente el cloro libre (Cl_2) es un veneno fuerte, mientras que la sal disuelta se ingiere normalmente con los alimentos e incluso ayuda a la digestión, porque está como iones Cl^- . Me costó mucho convencerles de que las propiedades de los átomos y de los iones son muy diferentes."

(Arrhenius 1880)

Actividades:

A.1 Resume el texto anterior, señalando sus ideas fundamentales.

A.2 Explica las diferencias, en su estructura y propiedades, entre algunos elementos y sus iones. por ejemplo entre el cobre y el catión cobre (II), entre el sodio y el ión sodio, entre el cloro y el anión cloruro, etc.

A.3 Explica la diferencia entre el yodo I_2 (s) y el anión yoduro I^- , existente en el yoduro de potasio KI (s). Puedes comprobarlo tratando de disolver una pequeña cantidad de cada sustancia en 100 cm^3 de agua.

S. A. ARRHENIUS (1859-1927)

Fue Arrhenius quien estableció la teoría de la disociación en iones de los electrólitos. Los llamados electrólitos son sustancias, como los ácidos, las bases y las sales, que en disolución o fundidos conducen la corriente eléctrica. Según esta teoría, estas sustancias se disocian total o parcialmente en iones cargados eléctricamente, de manera que la carga total de los iones positivos es igual a la de los negativos y la disolución en su conjunto es neutra. Así se explican las propiedades de estas disoluciones, sobre todo su conductividad eléctrica.

Arrhenius fue el primero en suponer que los ácidos y las bases son sustancias que en disolución acuosa dan iones H^+ y OH^- respectivamente.

La mayoría de sus investigaciones se refieren a la comprobación de su teoría, que aunque en un principio fue acogida con poca atención, fue siendo aceptada lentamente por los científicos de la época. En el año **1903** recibió el **Premio Nobel de Química**.

La teoría de Arrhenius presentó algunas dificultades. Una de ellas está relacionada con los iones H^+ , que debido a su pequeñísimo tamaño, son captados por la moléculas de H_2O para formar los iones hidronio, H_3O^+ .


Otra dificultad fue comprender que sustancias como el NH_3 tienen carácter básico y no son hidróxidos.

**Actividades:**

A.1 Resume el texto anterior y realiza una biografía más completa sobre Arrhenius, buscando información y completando la ficha biográfica entregada por el profesor.

ACTIVIDAD: Después de leer la biografía del científico, completa la siguiente ficha

Busca la información necesaria y utiliza los documentos de apoyo entregados por el profesorado

FICHA: BIOGRAFÍA DEL CIENTÍFICO: (_____ - _____)	
1. PERFIL BIOGRÁFICO (Cronología que recoja los principales aspectos de su vida y de su obra. Principales aportaciones realizadas. Hechos más destacados) 	
2. FORMACIÓN CIENTÍFICA Principales influencias que recibió. Ideas dominantes de la Ciencia en la que se formó. Cuáles fueron sus maestros y marcos teóricos que existían en su época y que influyeron en su formación. Estado en que se encontraban los problemas que más tarde abordó	
3. LA CIENCIA Y LA SOCIEDAD DE SU ÉPOCA Contexto social y político que se vivía. Influencia de la sociedad de su época en los desarrollos científicos. Principales acontecimientos, ideas sociales y políticas de la sociedad de su época.	
4. APORTACIONES A LA CIENCIA. Descubrimientos realizados y teorías elaboradas. Principales obras escritas por orden cronológico.	
5. RELACIONES CON SUS CONTEMPORANEOS Otros científicos o personas relevantes de la sociedad de su época.	
6. APLICACIONES TECNOLÓGICAS E IMPLICACIONES SOCIALES DE LOS DESCUBRIMIENTOS CIENTÍFICOS Establecer un paralelismo cronológico que señale las interrelaciones entre la Ciencia, la Tecnología y la Sociedad.	
7. BIBLIOGRAFÍA UTILIZADA Libros o artículos de revistas utilizados, materiales o documentos de apoyo entregados por el profesorado y utilizados. Reseñar en la forma: APELLIDO, Nombre (año): <i>Título del libro o artículo</i> . Ciudad, Editorial o nombre número y páginas de la revista. <i>Página Web, etc</i>	

TEORÍA DE BRÖNSTED-LOWRY

En una ciencia experimental, como es la Química, las nuevas teorías surgen para explicar hechos que no pueden ser justificados con las ideas anteriores y ampliar su poder predictivo.

Veamos algunas de las limitaciones más importantes de la teoría de Arrhenius:

1. Hay sustancias, como algunos óxidos (ej. CO_2 , SO_2 , SO_3 , N_2O_5) o algunas sales como (ej. FeCl_3 , SnCl_4) que no tienen átomos de hidrógeno intercambiables y, sin embargo, sus disoluciones acuosas tienen propiedades ácidas.

2. Otras sustancias, como el amoníaco, las aminas, los óxidos metálicos, los carbonatos o los hidrógenocarbonatos no tienen grupos oxhidrilo y, no obstante, al disolverlos en agua presentan propiedades básicas.

3. La definición de Arrhenius exige la presencia de agua como disolvente, pero existen procesos de neutralización que transcurren en otros disolventes o en ausencia del mismo. Así es el caso de la reacción entre el cloruro de hidrógeno y el amoníaco para formar cloruro de amonio:

$\text{HCl (g)} + \text{NH}_3 \text{ (g)} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl (s)}$ El primero se comporta como ácido y el segundo como base, que pueda hablarse de la existencia de iones H^+ ni de iones OH^-

4. Los iones hidrógeno, H^+ , debido a su carga y su pequeño tamaño no pueden existir libres en disolución acuosa, uniéndose al agua formando los iones oxonio (H_3O^+).

Como consecuencia de los inconvenientes de la teoría Arrhenius los químicos **J. N. Brönsted** (1879-1947) y **T. M. Lowry** (1874-1936) plantearon de forma independiente, **en 1923**, una nueva definición más amplia de los conceptos ácido-base. Según Brönsted / Lowry una sustancia se comporta como ácido si cede protones (H^+) a otra que, al aceptarlos, actúa como base. Por tanto, una determinada sustancia no es ácida o básica por sí misma, sino que dependerá de frente a quien se encuentre. Por tanto, podemos afirmar:

Una sustancia se comporta como ácido cuando cede protones actúa como base si los acepta.

La teoría de Brönsted/Lowry contempla la definición Arrhenius como una situación particular.

1) $\text{HCl (aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Cl}^- \text{ (aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$

El ácido clorhídrico se comporta como tal frente al agua porque le cede un protón a ésta, que lo acepta actuando como base transformando en ion oxonio (H_3O^+).

2) $\text{NaOH (aq)} \rightarrow \text{Na}^+ \text{ (aq)} + \text{OH}^- \text{ (aq)}$

$\text{OH}^- \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(l)} + \text{OH}^- \text{ (aq)}$

Las bases fuertes se disocian en el agua con formación de iones oxhidrilo (OH^-). Son éstos los que manifiestan su comportamiento básico, según la teoría de Brönsted / Lowry, aceptando protones del agua y formando iones oxhidrilo; por tanto, todos los hidróxidos (LiOH , NaOH , KOH ,...) tienen la misma fuerza básica.

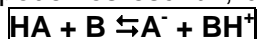
Desde la teoría de Brönsted / Lowry no hay ninguna dificultad en justificar el comportamiento básico del amoníaco en el agua:

$\text{NH}_3 \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{NH}_4^+ \text{ (aq)} + \text{OH}^- \text{ (aq)}$

El amoníaco actúa como base aceptando protones del agua, que se comporta como ácido y se transforma en iones oxhidrilo.

Como hemos podido observar en estos ejemplos el agua se comporta bien como base o como ácido frente a sustancias distintas. Esto ocurre con muchas sustancias (se denominan **anfipróticas**) y se desprende de la propia teoría de Brönsted-Lowry.

En general las reacciones ácido/base las podemos escribir, de acuerdo con la teoría de Brönsted / Lowry de la siguiente forma:

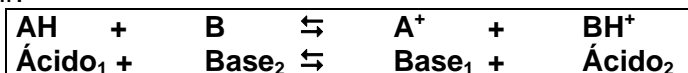


y de ahí su nombre de **reacciones de transferencia de protones**.

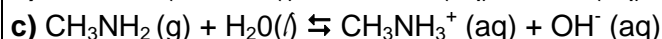
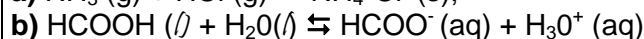
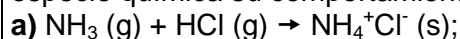
La especie química HA se comporta como ácido, pues es capaz de ceder un protón a B, que actúa como base. Teniendo en cuenta la reversibilidad de las reacciones químicas, a su vez la especie química BH^+ manifiesta un comportamiento ácido, ya que puede ceder un protón a A^- , que, de esta forma, se comporta como base.

Se puede afirmar que AH/A^- forman un par: **ácido/base conjugada** y B/BH^+ forman un par base / ácido conjugado. Por tanto, se puede decir:

Para el agua tenemos los siguientes pares ácido / base conjugados:
 $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$



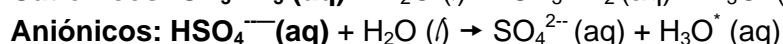
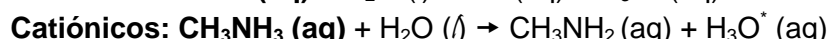
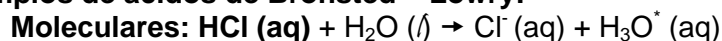
Actividad: Dadas las siguientes reacciones de transferencia de protones indica debajo de cada especie química su comportamiento de ácido o de base:



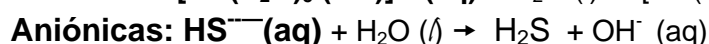
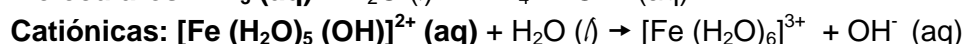
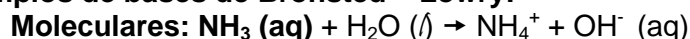
La teoría de Brönsted-Lowry explica todas las reacciones de neutralización en disolución acuosa mediante la siguiente ecuación química: $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Este proceso fónico se puede aplicar a todas las neutralizaciones, pero teniendo en cuenta la presencia de iones $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ e iones $\text{OH}^-(\text{aq})$ en cualquier disolución acuosa ácida, básica o neutra.

☞ **Ejemplos de ácidos de Brönsted – Lowry:**



☞ **Ejemplos de bases de Brönsted – Lowry:**



A. De los pares que se dan indica ¿cuáles representan un par ácido base conjugado?

a) $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$; b) HBr/Br^- ; c) $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$; d) HCl/KOH ; e) HNO_3/NH_3 ; f) $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$; g) $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PO}_4^{3-}$; h) $\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2$; i) $\text{OH}^-/\text{O}^{2-}$; k) $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$; l) $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$; m) $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$; n) $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$; o) $\text{H}_2\text{S}/\text{S}^{2-}$.

Las concentraciones de los iones H_3O^+ suelen ser muy bajas y se expresan en notación científica por medio de potencias de diez negativas.

Con la finalidad de evitar la utilización de exponentes negativos, el bioquímico **S. Sørensen** (1868-1939) propuso el concepto de pH que se define como el menos logaritmo decimal de la concentración de iones oxonio en la disolución. Esto es: **pH = - log[H₃O⁺]**

De la misma forma : pOH = - log OH⁻

Partiendo de la expresión que corresponde al equilibrio de autoprotólisis del agua a 25 °C y tomando - log en los dos miembros

Se cumple: pH + pOH = pK_w = 14

Retrato de un científico

Johannes Nicolaus Bronsted (1879-1947)

y Thomas M. Lowry (1874-1936)

Hijo de un ingeniero civil, **Johannes N. Bronsted** tenía pensado dedicarse a la ingeniería, pero se interesó **más** en la química y cambió de carrera en la universidad. La Universidad de Copenhague seleccionó a Bronsted para una nueva posición como profesor de química, desde que en ella obtuvo su doctorado en Bronsted publicó muchos trabajos y libros importantes sobre solubilidad, la interacción de los iones en solución, y termodinámica. Durante la Segunda Guerra Mundial, Bronsted se distinguió por su firme oposición a la invasión nazi de Dinamarca. En 1947 Bronsted fue electo para un puesto en el parlamento danés, pero murió en diciembre de ese año, antes de pudiera entrar en funciones.



Thomas M. Lowry recibió su doctorado la University of London en 1899. Sus puestos incluyeron conferencista en química en la Westminster Training College, jefe del departamento de Química de la Guy's Hospital Medical School y profesor de química en la University of London.

En 1920 Lowry fue nominado para una nueva posición en físico-química en la Cambridge University. Al trabajar en forma independiente de Bronsted, Lowry desarrolló muchas de las mismas ideas acerca de los ácidos y las bases, pero no las llevó tan lejos.

Lowry recibió un amplio reconocimiento por parte de los químicos orgánicos y físicos por sus extensos estudios sobre las propiedades de los isómeros ópticos.



PROGRESOS EN QUÍMICA ANÁLITICA EL EMPLEO DE INDICADORES POR ROBERT BOYLE

<p>"Hemos mostrado ya una forma de descubrir si una sal dada es ácida o no, por medio de la tintura de Lignum Nephriticum o el jarabe de violetas. Sin embargo, de ese modo sólo podemos descubrir en general si las sales particulares no pertenecen a la familia de los ácidos, pero no podemos determinar si forman parte de la familia de las urinosas (en la que incluyo todas las sales volátiles de origen animal, u otras sustancias, que son contrarias a los ácidos) o de las alcalinas, porque ambas sales salino-sulfúreas devolverán el color azul a aquella tintura o harán verde el jarabe de violetas. El presente experimento, en consecuencia, hace frente con ventaja a esta deficiencia. He hallado que todas las sales químicas en las que me pareció adecuado ensayar si eran de naturaleza alcalina, proporcionan precipitado naranja oscuro con sublimado disuelto en agua pura; pero si eran de naturaleza urinosa, daban un precipita blanco y lechoso.</p>	<p>De este modo, teniendo siempre a mano jarabe be de violetas y una solución de sublimado, con la ayuda primero puedo descubrir inmediatamente si una sal o un cu po salino dados, es de naturaleza ácida; si lo es, no necee indagar más; en caso contrario, puedo distinguir con facilida rapidez entre las otras dos clases de sales por el color blanc naranja que se produce inmediatamente al dejar caer u pocas gotas o granos de la sal que se desea examinar en l cucharada de una solución clara de sublimado."</p> <p>Robert Boyle, (Experiments and considerations touching colours, 1664. Trad. de E. Portela, 1989)</p>
---	---

Actividad: a) ¿Qué indicadores utiliza Roben Boyle? b) ¿Qué sustancias logra distinguir con la ayuda de estos indicadores? c) ¿A qué sustancias se corresponden con la nomenclatura actual?