



Los modelos históricos de las reacciones ácido-base

José Antonio Chamizo

Universidad Nacional Autónoma de México. México

PALABRAS CLAVE

- ÁCIDOS
- BASES
- REACCIONES ÁCIDO-BASE
- MODELOS
- REVOLUCIONES QUÍMICAS



Para su enseñanza, la historia de la química se ha podido recientemente reconstruir en cinco momentos revolucionarios. Las cinco revoluciones químicas están caracterizadas por la introducción de nuevos instrumentos y conceptos, además de por la aparición de nuevas y múltiples subdisciplinas. En este artículo se presentan brevemente algunos de los modelos de ácidos y bases predominantes en esas cinco revoluciones, mencionando aspectos del saber químico previos a las mismas.

La historia es lo que contamos hoy, con la información que tenemos de ayer, y mucho de lo que contamos lo organizamos a través de modelos (también históricos: Caamaño, 2013) con los que podemos representar una porción del mundo con un objetivo determinado (Chamizo, 2010, 2014). En las ciencias y las tecnologías se puede identificar que la postura historiográfica que apela a la ruptura, alrededor de la idea de revolución científica u obstáculo epistemológico, es una de las predominantes además de que permite una más clara enseñanza de las ciencias.

Una revolución (Kuhn, 1971, p. 277) «es una clase especial de cambio, que abarca cierta índole de reconstrucción de los compromisos de cada grupo». Los compromisos que comparten los grupos o comunidades científicas se reconocen con la palabra *paradigma*, que es «un criterio para seleccionar problemas que, mientras se dé por sentado el paradigma, puede suponerse que tienen soluciones» (1971, p. 71).

Sin entrar en la discusión de las maneras en las que se puede reconocer una revolución científica, en los últimos años (Chamizo, 2016) se ha podido describir la historia de la química a partir de cinco revoluciones con un período previo llamado *protoquímica* y otro largo y extenso que conocemos como *alquimia*. Aquí se presentarán brevemente

algunos de los modelos de ácidos y bases predominantes en esas cinco revoluciones, mencionando aspectos del saber químico provenientes de la extensa trayectoria anterior.

ALQUIMIA Y PROTOQUÍMICA

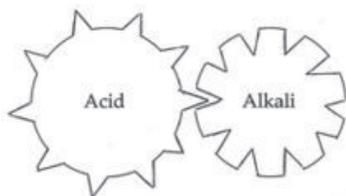
De entre las muchas cosas que se pueden decir de la alquimia europea y asiática tal vez lo más significativo apunte hacia el desarrollo de equipamiento de laboratorio, como el alambique, y la preparación de diversas sustancias como los *álcalis* (palabra de origen árabe que significa ‘ceniza calcinada de ciertas plantas’), la «sal ammoniacus», (NH_4Cl), el «espíritu de la sal» (HCl) o el «aceite de vitriolo» (H_2SO_4).

Ya en el período protoquímico, a mitad de camino entre la alquimia y la química, Robert Boyle (1627-1691) fue el primero en identificar que algunos jugos coloreados de plantas cambiaban de color cuando se colocaban en presencia de ácidos o de álcalis, es decir descubrió lo que hoy llamamos «indicadores ácido-base» (como el tornasol), que permitió clasificarlos de manera muy simple. Así, además de reconocer las sustancias por sus propiedades «físicas» (por ejemplo, las disoluciones de los álcalis eran resbaladizas y disolvían los aceites, mientras que las disoluciones ácidas eran picantes, corrosivas, y disolvían muchas sustancias), se empezó a reconocer sistemáticamente las

sustancias por las reacciones que llevaban a cabo entre ellas, así como que cuando un ácido reaccionaba con un álcali producía una sal neutra. Quedó claro pues la que iba a ser la reacción fundamental de la química:

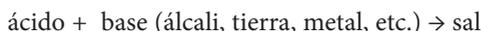


reacción que Lemery, en la mejor tradición mecanicista de la época, representó mediante unos corpúsculos que poseían en sí mismos las propiedades de estas sustancias, que se anulaban en la sal:



PRIMERA REVOLUCIÓN (1754-1808)

La química como fundamentalmente hoy la identificamos puede reconocerse a partir de 1754 cuando Joseph Black (1728-1799) aísla el dióxido de carbono (llamado por él «aire fijo») a partir de la descomposición térmica del carbonato de magnesio, en la que puede reconocerse como la primera reacción cuantitativa. Ese mismo año G.F. Rouelle (1703-1770) generaliza el término «base» para sustituir el de «álcali», como consecuencia del aumento de sustancias conocidas identificadas como sales. Y reescribe la reacción de formación de las sales de la siguiente manera:



Es decir, una base es aquella sustancia capaz de reaccionar con un ácido a la que le da una forma sólida concreta. Como los ácidos conocidos eran

Para Lavoisier que una sustancia fuera reconocida como ácido implicaba que contenía el elemento oxígeno



líquidos y las sales sólidas, la sustancia que destruía («aniquilaba», «mortificaba» o «mataba», por usar otras palabras empleadas en ese tiempo) la volatilidad de los ácidos y le impartía solidez era la base.

Antoine Lavoisier (1743-1794) incorporó la palabra «oxígeno» a la química. Ésta proviene del griego y significa 'productor de ácidos'. Para Lavoisier que una sustancia fuera reconocida como ácido implicaba que contenía el elemento oxígeno. Lavoisier clasificó los no metales (C, N, P, S, Cl, entre otros) como aquellas sustancias que, al quemarse, formaban óxidos gaseosos que al disolverse en agua eran ácidos (y producían un color rojo con el tornasol), mientras que al quemar los metales el *calx* o las cenizas resultantes disueltas en agua eran alcalinas (y producían un color azul con el tornasol). Hay una significativa y extendida tradición en química que asigna una determinada propiedad a una composición específica y el caso de los ácidos es una de las más significativas. Es decir, el modelo de Lavoisier para los ácidos es *composicionista*. Además de la presencia del oxígeno, era importante la cantidad del mismo elemento, que debería quedar reflejada en el nombre del ácido como lo hacemos actualmente. Por ejemplo, en el caso del cloro: ácido hipocloroso (HClO), ácido cloroso (HClO₂), ácido clórico (HClO₃) y, finalmente, ácido perclórico (HClO₄).

No es sino hasta el período conocido en Europa como Ilustración, con una definición operativa

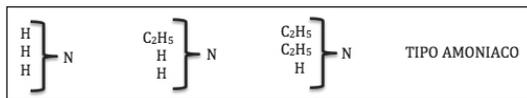
de sustancia, una nueva nomenclatura, la ley de conservación de la materia, el oxígeno y el modelo atómico de Dalton (que marca el final de esta revolución), que la química inicia su camino.

SEGUNDA REVOLUCIÓN (1828-1874)

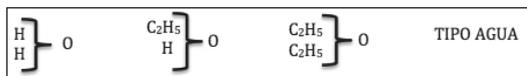
El químico J.B.A. Dumas (1800-1884) preparó el ácido tricloroacético ($\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$) a partir del ácido acético (el principal constituyente del vinagre, de fórmula $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$). Esta sustancia –como había indicado Lavoisier– contenía oxígeno aunque, como también se había demostrado poco después de su muerte en la guillotina, el ácido clorhídrico (HCl) era una sustancia ácida que no contenía oxígeno, empezándose a cuestionar ya desde entonces el origen composicionista de la acidez.

El ácido tricloroacético era una sustancia ácida prácticamente igual en sus propiedades que el ácido acético y lo que muchos químicos de la época no podían aceptar era que tres átomos positivos de hidrógeno del ácido acético se pudieran sustituir por tres negativos de cloro sin que las propiedades de la sustancia cambiaran de manera significativa. Una posible respuesta a este espinoso asunto se encontró en el «modelo de los tipos».

De acuerdo con este modelo, basado en la idea de la sustitución, las sustancias orgánicas podían sistematizarse de acuerdo con sus reacciones características. Por ejemplo, todas las aminas obtenidas al tratar con amoníaco (NH_3) y varios derivados halogenados fueron incluidos en el tipo «amoníaco», pues uno o más hidrógenos del amoníaco son sustituidos por «radicales» (es decir, grupos de átomos que se mantienen unidos a lo largo de diferentes reacciones, por ejemplo el metilo CH_3 , el etilo C_2H_5 , el fenilo C_6H_5 , etc.:



Igual sucede con el tipo «agua», en el que la sustitución de un hidrógeno da lugar a un alcohol y la sustitución del segundo a un éter:



Además de estos dos tipos se identificaron dos más: el tipo «hidrógeno» y el tipo «ácido clorhídrico». Al sustituir el hidrógeno del tipo «ácido clorhídrico» con un metal o una base se obtenía una sal. El modelo de los tipos distinguía así diferentes partes de una molécula, y proponía que la sustitución del hidrógeno en el tipo ácido era la que daba lugar a las sales.

El modelo de los tipos fue el sustento de la química orgánica estructural que caracterizó a la segunda revolución química. En este mismo período Mendeleiev (1834-1907) construyó la tabla periódica, se realizaron los primeros experimentos de espectroscopia, Nobel inventó la dinamita y Perkin los colorantes artificiales.

TERCERA REVOLUCIÓN (1887-1923)

Durante la tercera revolución química, en pleno crecimiento de la fisicoquímica, se volvió a presentar el asunto de modelar el comportamiento de los ácidos y las bases. Siguiendo el pensamiento lavoisieriano, las principales respuestas apelan a la presencia de dos de las entidades «encubradas» en este período: los iones y los electrones.



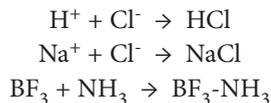
De acuerdo con el muy conocido modelo de Arrhenius de ácidos y bases –que es un caso particular del de disociación electrolítica–, un ácido es cualquier sustancia capaz de ionizarse en agua cediendo un protón H^+ , y una base es aquella que se ioniza cediendo un oxhidrilo OH^- . La reacción de neutralización entre un ácido y una base da lugar a una sal y agua (el H^+ que libera el ácido se une al OH^- de la base para formar el agua). Los productos de estas reacciones no contienen los iones característicos de los ácidos y las bases, y, por lo tanto, han desaparecido sus propiedades. En la mejor tradición compositiva Arrhenius afirmó que son los iones H^+ los responsables de las propiedades ácidas de las sustancias y los iones OH^- los que producen las propiedades básicas.

Un modelo más general de los ácidos y las bases fue enunciado años después por Gilbert N. Lewis (1875-1946). Aquí no se apela a la presencia de un átomo, sino a la disposición o carencia de un par de electrones. En el modelo ácido-base de Lewis:

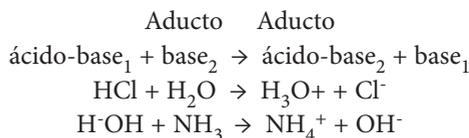
- Un ácido es una sustancia capaz de aceptar un par de electrones.
- Una base es una sustancia capaz de donar un par de electrones.

Así, el H^+ es un ácido de Lewis (como lo es también para Arrhenius) ya que puede aceptar un par de electrones, pero también son ácidos el BF_3 y la mayoría de los cationes. Por otro lado, el H_2O , el NH_3 y la mayoría de los aniones son bases.

Las reacciones que tienen lugar entre un ácido y una base de Lewis originan un «aducto», término que agrupa a todas las sales, pero también a otro tipo de agregados en los que, como resultado de la donación de un par de electrones por la base y la aceptación por el ácido, se forma un nuevo enlace. Ejemplos de la formación de aductos son:



El modelo de ácidos y bases de Lewis incluye el de Arrhenius y es independiente del disolvente y del estado de agregación en el que se encuentren las sustancias reaccionantes. Para Lewis, las reacciones ácido-base son reacciones de sustitución entre ácidos o entre bases, una idea semejante a la expresada en el modelo de los tipos cuando distinguía las diferentes partes de una molécula (que aquí se identifica también como aducto). Por ejemplo, en los siguientes casos la base₂ sustituye a la base₁ en el aducto ácido-base₁:



Es decir, el agua es una base en la primera reacción (cede un par de electrones al H^+ para formar lo que se llama «ion oxonio») y es un aducto, en la segunda. La naturaleza química de una sustancia depende de contra quién reaccione.

CUARTA REVOLUCIÓN (1945-1966)

Los laboratorios de química cambiaron más durante la cuarta revolución química que en los trescientos años anteriores, toda vez que se proveyeron de nuevos equipos de espectroscopia. Se sintetizan polímeros y moléculas biológicas y muchos químicos aprenden a pensar como físicos. Se pasa de sustancias a «especies químicas».

El modelo de ácidos y bases duros y blandos propuesto por Ralph G. Pearson extiende el modelo de Lewis, lo que permitió relacionar multitud de

Especies blandas	Especies duras
<ul style="list-style-type: none"> • Gran tamaño. • Pequeño pKa (bases). • Pequeño estado de oxidación (ácidos). • Pequeña densidad de carga positiva en el átomo aceptor (ácidos). • Pequeña densidad de carga negativa en el átomo donador (bases). 	<ul style="list-style-type: none"> • Tamaño pequeño. • Gran pKa (bases). • Estados de oxidación grandes (ácidos). • Alta densidad de carga positiva en el átomo aceptor (ácidos). • Alta densidad de carga negativa en el átomo donador (bases).

Cuadro 1. Distinción entre especies blandas y especies duras

reacciones entre las especies y las estructuras que se derivan de ellas. En el cuadro 1 se identifican algunas de las características que permiten separar las especies químicas en duras y blandas independientemente de su condición de ácidos o bases:

Posteriormente **Pearson identificó las especies en ácidos y bases, recordando que esa condición depende de contra quién se interactúe, pero incorporando la mayor cantidad empírica de conocimiento químico que se tenía hasta la fecha. Esta clasificación se muestra en el cuadro 2 que, como se puede observar, integra especies iónicas y neutras, orgánicas e inorgánicas:**

Clasificación	Ácidos	Bases
Duros	H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , RCO ⁺ , Be ⁺² , Mg ⁺² , Ca ⁺² , Cr ⁺³ , Fe ⁺³ , Co ⁺³ , Ti ⁺⁴ , Zr ⁺⁴ , Sn ⁺⁴ BF ₃ , Al(CH ₃) ₃ , CO ₂ HX (moléculas con enlace por puente de hidrógeno)	OH ⁻ , O ²⁻ , RO ⁻ , NO ³⁻ , F ⁻ , (Cl ⁻) NH ₃ , RNH ₂ , H ₂ O, ROH, R ₂ O
Intermedios	Fe ⁺² , Ni ⁺² , Cu ⁺² , Zn ⁺² , Sn ⁺² , Pb ⁺² , Rh ⁺³ , Sb ⁺³ , Bi ⁺³ , GaH ₃ , SO ₂	C ₆ H ₅ NH ₂ , C ₆ H ₅ N, N ₂ , Br ⁻
Blandos	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Hg ⁺ , Br ⁺ , I ⁺ , R ⁺ Pt ⁺² , Hg ⁺² , metales trinitrobenceno, quinonas, tetracianoetileno	H ⁻ , R ⁻ , CN ⁻ , RS, C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆ , CO R ₃ P, R ₂ S

Cuadro 2. Clasificación de las especies en ácidos y bases

Finalmente, Pearson procedió a enunciar las dos reglas que resumen la mayoría de los datos experimentales conocidos por entonces y que constituye el modelo de ácidos y bases duros y blandos, un modelo que, antes que éste, ninguno había identificado tan claramente.

- **Regla 1. Equilibrio.** Los ácidos duros prefieren asociarse con bases duras y los ácidos blandos con bases blandas.
- **Regla 2. Cinética.** Los ácidos duros reaccionan más rápidamente con bases duras, mientras que los ácidos blandos lo hacen con bases blandas.

Hay que hacer notar que en la regla 1 se emplea la palabra «preferir» para indicar que, en el caso de que varios reactivos puedan dar lugar a diferentes productos, lo harán generalmente dando aquellos que se predice, pero no únicamente éstos.

Las aplicaciones de este modelo abarcan de manera cualitativa prácticamente cualquier espacio de la química, toda vez que la mayoría de las reacciones (orgánicas, inorgánicas, de coordinación, bioquímicas, geoquímicas, catalíticas, ya sea en fase gaseosa líquida o sólida) pueden interpretarse como el resultado de la interacción entre especies duras y blandas (Jensen, 1980).



QUINTA REVOLUCIÓN (1973-1999)

La quinta revolución marca los límites de la química con el acceso directo a los átomos y las moléculas y a las reacciones que suceden en femtosegundos. En química nada puede ser más pequeño ni más rápido.

El modelo de orbitales moleculares, creado durante la cuarta revolución por Robert S. Mulliken (1896-1986) y desarrollado en el subsiguiente período de ciencia normal por Hoffmann y Fukui (galardonados con el Premio Nobel de Química en 1981), era el único capaz de explicar las propiedades ácido-base de especies tan disímiles como los carbocationes de Olah, los aniones de cúmulos metálicos (o del C_6O) o aductos como el $[Ag\text{-benceno}]^+$ o el $Ni(C_2B_9H_{11})_2$, muchos de ellos sintetizados o caracterizados durante la quinta revolución.

De acuerdo con el modelo de orbitales moleculares –y empleando la nomenclatura desarrollada por Fukui de «orbitales moleculares frontera», en la que se reconoce el papel central de estos orbitales en el inicio de las reacciones químicas–, un ácido y una base se definen de la siguiente manera:

- Un ácido –un aceptor de electrones en el modelo de Lewis– es una especie que emplea un orbital molecular desocupado de baja energía (LUMO por sus iniciales en inglés, Lowest Unoccupied Molecular Orbital) para iniciar una reacción y formar un aducto.
- Una base –un donador de electrones en el modelo de Lewis– es una especie que emplea un orbital molecular ocupado por dos electrones apareados, de alta energía (HOMO por sus iniciales en inglés, Highest Occupied Molecular Orbital) para iniciar una reacción y formar un aducto.

Los modelos responden a las preguntas de su momento histórico...



Estas definiciones reconocen que son las moléculas las que reaccionan unas con las otras (aunque sean moléculas mononucleares, es decir átomos) y que son las propiedades moleculares (los HOMO y LUMO correspondientes) las que definen la reactividad para la formación de un aducto. Así, el HOMO de la base, en el que se sitúan dos electrones, interactúa con el LUMO del ácido para formar dos nuevos orbitales moleculares, uno de los cuales –el de menor energía (HOMO)– se encuentra ya en el aducto. La relativa naturaleza ácida o básica de las especies químicas depende de la energía de los HOMOS Y LUMOS y de contra quienes reaccionen.

CONCLUSIONES

A lo largo de la historia de la química se han construido una pluralidad de modelos que buscan entender y predecir la reacción fundamental de esta disciplina, la que se da entre los ácidos y los álcalis (o las bases) para formar una sal (o un aducto) en el que esas propiedades características desaparecen. Cada uno de estos modelos tiene unas propiedades mecánicas, composicionales, electrónicas, orbitales, etc. bien definidas. No hay uno mejor que otro, sino más bien uno más capaz de entender y predecir lo que en su tiempo era y es necesario entender y predecir. Los modelos responden a las preguntas de su momento histórico... y, si se trata de enseñar, ésta es una lección esencial. No hay un modelo mejor que otro, sino uno más capaz de entender y predecir lo que en su tiempo era necesario predecir. ◀

Referencias bibliográficas

- CAAMAÑO, A. (2013): «Els models d'Arrhenius i de Brønsted-Lowry en la modelització dels àcids i les bases: presentació anhistòrica i modelització híbrida». *Educació Química. EduQ*, núm. 16, pp. 24-31.
- CHAMIZO, J.A. (2010): «Una tipología de los modelos para la enseñanza de las ciencias». *Eureka, Revista de Enseñanza y Divulgación de las Ciencias*, núm. 7, pp. 26-41.
- (2014): «De la paradoja a la metáfora. La enseñanza de la química a partir de sus modelos». México. Siglo XXI-Facultad de Química-UNAM.
- (2016): «How chemistry teachers, using history of chemistry, could teach chemistry», en LAVONEN, J. y otros (eds.): *Science education research: Engaging learners for a sustainable future*. Helsinki. ESERA.

JENSEN, W.B. (1980): *The Lewis Acid-Base concepts: An overview*. Nueva York. Wiley-Interscience.

KUHN, T. (1971): *La estructura de las revoluciones científicas*. México. FCE.

Dirección de contacto

José Antonio Chamizo

Universidad Nacional Autónoma de México. México

jchamizo@unam.mx

Este artículo fue solicitado por ALAMBIQUE. DIDÁCTICA DE LAS CIENCIAS EXPERIMENTALES, en febrero de 2017 y aceptado en julio de 2017 para su publicación.