

## TEORIA DI ARRHENIUS

1. Le teorie acido-base sono state introdotte per comprendere il comportamento acido o basico delle diverse sostanze chimiche e per giustificarne la reattività
2. Nel corso degli anni sono state proposte varie teorie acido-base; la prima in ordine cronologico è stata la teoria di Arrhenius (1884). Secondo questa teoria vengono definiti:
  - a. Acido: una sostanza che libera per dissociazione/ionizzazione lo ione  $H^+$
  - b. Base: una sostanza che libera per dissociazione/ionizzazione lo ione  $OH^-$
3. I termini dissociazione e ionizzazione vengono spesso usati come sinonimi ma rappresentano in realtà un diverso meccanismo di formazione di ioni in soluzione:
  - a. La dissociazione si ha quando gli ioni sono già presenti all'interno del solido che viene sciolto in un solvente come l'acqua. Un esempio è l'NaOH, che in acqua si dissocia mediante la reazione:  
 $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$  liberando gli ioni che sono già presenti nel reticolo cristallino del solido
  - b. La ionizzazione si ha in molecole covalenti fortemente polarizzate, il cui legame polare viene rotto dall'interazione con le molecole polari del solvente. Un esempio è HCl:  
 $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$  liberando gli ioni che inizialmente non erano presenti e che si formano solo grazie all'interazione dipolo-dipolo tra soluto e solvente
4. I due esempi precedenti sono relativi ad elettroliti forti, ovvero completamente dissociati/ionizzati. Per elettrolita si intende una sostanza dissociata/ionizzata in ioni e le cui soluzioni conducono la corrente elettrica a causa della migrazione ionica che avviene in soluzione. Sono elettroliti: acidi, basi, sali
5. Secondo Arrhenius lo ione  $H^+$  è portatore del carattere acido, lo ione  $OH^-$  è portatore del carattere basico
6. La teoria si applica anche agli elettroliti deboli, dissociati solo parzialmente come ad esempio l'acido acetico:  
 $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$   
 La doppia freccia indica la condizione di equilibrio di dissociazione, in questo caso decisamente spostato a sinistra, poiché solo poche molecole di  $CH_3COOH$  si dissociano. Tutti gli elettroliti deboli sono caratterizzati da una costante di dissociazione, che deriva dalla legge dell'azione di massa; nel caso dell'acido acetico si ha una costante acida  $K_a$ , tabellata, espressa dalla relazione:  

$$K_a = \frac{[H^+]\{CH_3COO^-\}}{\{CH_3COOH\}}$$
 tabellata a  $25^\circ C$  e pari a  $1,8 \cdot 10^{-5}$ , un valore piccolissimo che conferma lo spostamento a sinistra dell'equilibrio di dissociazione e quindi il carattere di elettrolita debole, acido debole secondo Arrhenius
7. La teoria di Arrhenius ha il vantaggio di essere molto semplice ed è ancora largamente usata specie in campo analitico. Presenta comunque dei limiti:
  - a. È valida solo in soluzioni acquose, cioè con  $H_2O$  come solvente, perché solo in queste soluzioni sono presenti gli ioni  $H^+$  e  $OH^-$
  - b. Non riesce a spiegare il comportamento acido/base di mole sostanze organiche e all'interno di solventi non acquosi
8. Nella teoria di Arrhenius infatti si fa riferimento all'equilibrio di autodissociazione dell' $H_2O$ :  
 $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$ 
 dove  $K_w$  è detto prodotto ionico dell'acqua, da cui derivano le definizioni di pH e pOH. In realtà è stato dimostrato che lo ione  $H^+$  libero in acqua non esiste, perché avrebbe una densità di carica troppo elevata e quindi la dissociazione di  $H_2O$  andrebbe più correttamente scritta come una autoprotoneazione:  
 $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$  con formazione dello ione idronio  $H_3O^+$   
 In realtà  $H_3O^+$  è anch'essa un'approssimazione perché in soluzione sono presenti aggregati tra lo ione  $H^+$  e le molecole di acqua polari del tipo  $H(H_2O)_n^+$  con  $n$  variabile. Tenendo conto di quanto detto, si può tranquillamente utilizzare direttamente  $H^+$  nello studio degli equilibri acido-base tenendo presente che, comunque, è una buona approssimazione della realtà
9. Come detto precedentemente, la teoria di A. non riesce a spiegare il comportamento acido/base di alcune sostanze. Ad esempio  $NH_3$ , che risulta una base alla cartina al tornasole, non possiede  $OH^-$  e quindi non dovrebbe essere una base secondo A. Allo stesso modo non riesce a giustificare la basicità di molte sostanze organiche, come ad esempio le ammine
10. In conclusione la teoria di Arrhenius, grazie alla sua semplicità, è ancora molto utile nella risoluzione dei problemi di Stechiometria, perlomeno nella loro forma più semplice