

Arrhenius e la teoria di dissociazione elettrolitica

Eleonora Aquilini e Antonio Testoni

Divisione di Didattica della Società Chimica Italiana

XIV Scuola -Ulderico Segre- 16-25 Novembre 2022

Lo sviluppo della teoria della dissociazione elettrolitica

Nei corsi di chimica della scuola secondaria e dell'università, l'idea della dissociazione ionica in soluzione viene introdotta rapidamente e senza riflessione.

Agli studenti viene detto che quando un solido ionico, come il cloruro di sodio, viene sciolto in acqua, il processo prevede la separazione degli ioni, secondo lo schema:



Il fatto che tale idea si sia rivelata una delle più controverse nella storia della chimica viene raramente comunicato allo studente.

Lo sviluppo della teoria della dissociazione elettrolitica

De Berg (2003)

In che modo esattamente gli episodi storici relativi all'ipotesi di dissociazione dovrebbero figurare nel curriculum? Secondo Kuhn (1993), Driver et al.(2000), l'argomentazione è al centro del pensiero scientifico e in questo senso Kuhn (1993) la considera superiore al problem solving. L'argomentazione è infruttuosa, tuttavia, se c'è solo un modello scientifico in discussione. Nel caso della controversia scientifica che circonda il problema della dissoluzione...predominano due modelli di dissoluzione: il modello di dissociazione e quello di associazione.

Questi forniscono una solida base per argomentazioni e contro argomentazioni mentre gli studenti considerano le prove a favore e contro ogni modello.

Lo sviluppo della teoria della dissociazione elettrolitica

Svante Arrhenius -1887: teoria della dissociazione elettrolitica

«Quando un acido, una base o un sale viene sciolto in acqua si divide, o si dissocia spontaneamente in ioni con carica positiva e negativa». Arrhenius diede un accenno alla sua teoria nella sua tesi di dottorato del 1884, ma a causa delle molte obiezioni sollevate, preferì parlare di parti **attive** e **inattive** di una molecola invece di parti ionizzate. Era già noto dagli esperimenti di Faraday che parti positive e negative di una molecola si muovessero verso gli elettrodi di una cella elettrolitica sotto l'influenza dell'elettricità, ma Arrhenius sosteneva che la dissociazione in ioni potesse avvenire spontaneamente senza l'effetto dell'elettricità.

Lo sviluppo della teoria della dissociazione elettrolitica

- Le prove raccolte da Arrhenius

Le prove possono essere studiate esaminando:

- La pubblicazione del 1887 (tesi di dottorato del 1884)
- Il libro di testo sull'elettrochimica del 1902
- Il suo discorso alla Royal Institution of Great Britain del 1904 dopo aver ricevuto il premio Nobel
- La conferenza Silliman a New Haven Usa nel 1912.

In questa letteratura sono in primo piano i risultati della conduttività elettrica, la depressione del punto di congelamento, la pressione osmotica e l'abbassamento della pressione di vapore

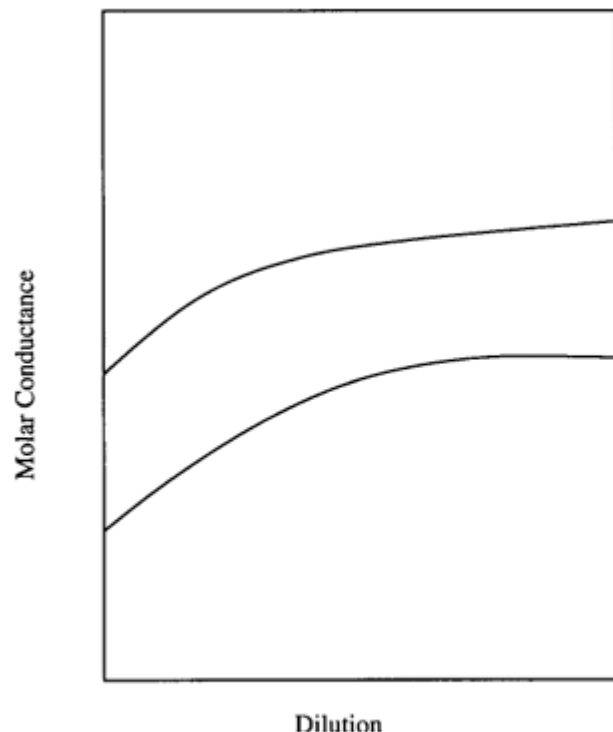
Lo sviluppo della teoria della dissociazione elettrolitica- Le prove raccolte da Arrhenius ...1) La conducibilità elettrica

Il fatto che le soluzioni saline conducano elettricità per Arrhenius era di supporto all'esistenza di specie cariche.

Quello che era di maggior interesse era la **relazione fra la conduttività e il grado di diluizione del sale**. Man mano che la diluizione aumentava, la conducibilità molare aumentava fino a raggiungere un valore limite. Arrhenius propose che esistesse una parte attiva e una parte inattiva e la proporzione della parte attiva aumentasse con la diluizione.



A diluizione infinita esistono solo le due specie dissociate e il grado di dissociazione può essere calcolato come il rapporto fra la conduttanza molare a qualsiasi concentrazione e quella a diluizione infinita



La conduttanza è definita come l'inverso della resistenza elettrica, e viene espressa in Siemens (S). La conduttanza di una soluzione dipende dalle conducibilità, λ_i , e dalle concentrazioni, C_i , di tutti gli ioni presenti, ed è definita dalla relazione:

$$L = (\sum_i C_i \lambda_i / 1000) \cdot A/l = \chi \cdot A/l \quad (6)$$

con: C_i = concentrazione molare dello ione i-esimo (mol l^{-1}); λ_i = conducibilità molare dello ione i-esimo ($\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$); 1000 ($\text{cm}^3 \text{l}^{-1}$) fattore di conversione; A/l = parametri della cella conduttimetrica (cm); χ = conducibilità della soluzione (S cm^{-1}).

Figura 1. La forma generale del grafico della conduttanza molare contro la diluizione per due soluzioni saline, NaCl e KCl. (Nessuna unità data da Arrhenius).

Wilhelm Ostwald diede un gran sostegno ad Arrhenius e alle sue idee sulla dissociazione elettrolitica (**Legge della diluizione di Ostwald**).

Nel 1888 applicò la legge dell'equilibrio all'equazione di ionizzazione parziale



E dedusse che il rapporto $\alpha^2 c / (1-\alpha)$ doveva essere una costante, dove α è il grado di dissociazione e c la concentrazione dell'elettrolita in acqua.

<u>Volume in litres in which one mole of acetic acid is dissolved</u>	<u>Electrical conductivity</u>	<u>K(Equilibrium constant) at 14.1°</u>
0.994	1.27	1.63×10^{-5}
2.02	1.94	1.88×10^{-5}
15.9	5.26	1.76×10^{-5}
18.9	5.63	1.71×10^{-5}
1500	46.6	1.69×10^{-5}
3010	64.8	1.76×10^{-5}
7480	95.1	1.73×10^{-5}
15000	129	1.87×10^{-5}
∞	316	-

Su una variazione di concentrazione di 15000, i valori cambiano di circa il 14% è non è irragionevole supporre che il rapporto sia effettivamente costante

Figura 6. Dati sulla costante di equilibrio per l'acido acetico basati sui risultati di van't Hoff (1888).

Lo sviluppo della teoria della dissociazione elettrolitica- Le prove raccolte da Arrhenius ...2) Depressione del punto di congelamento

Solutions in Water			
(Calculated Molecular Lowering Factor, 18.6)			
Methyl alcohol	17.3	Hydrochloric acid	39.1
Ethyl alcohol	17.3	Nitric acid	35.8
Glycerol	17.1	Sulphuric acid	38.2
Cane sugar	18.5	Potassium hydroxide	35.3
Formic acid	19.3	Sodium hydroxide	36.2
Phenol	15.5	Potassium chloride	33.6
Acetic acid	19.0	Sodium chloride	35.1
Butyric acid	18.7	Calcium chloride	49.9
Ether	16.6	Barium chloride	48.6
Ammonia	19.9	Potassium nitrate	30.8
Aniline	15.3	Magnesium sulphate	19.2
Oxalic acid	22.9	Copper sulphate	18.0

Composti molecolari Composti ionici

Arrhenius studiò i dati di Raoult (1882,1884) sull'abbassamento del punto di congelamento. Rispetto a un fattore di abbassamento molecolare calcolato di 18,6 per molecole non dissociate in soluzione, notò che un certo numero di soluzioni davano valori molto diversi da quelli attesi (da 1,66 a 2,10 volte superiori al valore calcolato).

Arrhenius attribuì alla dissociazioni in ioni gli effetti (anomali) sul punto di congelamento

Figura 2. Abbassamento molecolare del punto di congelamento per soluzioni in acqua - risultati ottenuti da Raoult (1882a, b, 1884).

Lo sviluppo della teoria della dissociazione elettrolitica- Le prove raccolte da Arrhenius ...3) Pressione osmotica

Van't Hoff, contemporaneo di Arrhenius, osservò che la pressione osmotica soddisfaceva un'equazione simile all'equazione del gas ideale con le moli di gas sostituite dalle moli di soluto e il volume del recipiente del gas sostituito dal volume soluzione. La stessa costante si applicava sia ai gas che alle soluzioni

$$P = (n/V) RT$$

$$\pi = c RT$$

La stessa costante si applicava sia alle soluzioni che ai gas.

Le soluzioni saline come il cloruro di sodio davano pressioni osmotiche quasi doppie rispetto a quelle previste e Arrhenius notò che questo poteva essere spiegato sulla base della dissociazione ionica.

Arrhenius nel suo libro del 1902 utilizza i risultati di De Vries (1888) riguardanti i coefficienti isotonici

Substance	Isotonic coefficient
Glycerol	1.78
Glucose	1.88
Cane sugar	1.81
Malic acid	1.98
Tartaric acid	2.02
Citric acid	2.02
Magnesium sulphate	1.96
Potassium nitrate	3.00
Potassium chloride	3.00
Sodium chloride	3.00
Potassium iodide	3.04
Sodium nitrate	3.00
Sodium iodide	2.90
Sodium bromide	3.05
Potassium acetate	2.85
Potassium bromide	3.05
Potassium sulphate	3.90
Calcium chloride	4.05
Potassium citrate	4.74

Figure 4. Isotonic coefficients for different solutions with potassium nitrate taken as 3 for comparison (after De Vries 1888).

I coefficienti isotonici rappresentano le concentrazioni di soluzioni richieste per pressioni osmotiche uguali basate su un valore di 3 per il nitrato di potassio. Una soluzione di 3 mol/L di glicerolo avrebbe la stessa pressione osmotica di una soluzione di nitrato di potassio contenente 1,78 mol/L.

Lo sviluppo della teoria della dissociazione elettrolitica- Le prove raccolte da Arrhenius ...4) Abbassamento della pressione di vapore

Una tabella di dati ottenuti da Tammann (1887) e usati da Arrhenius (1902):

<u>Substance</u>	<u>Vapour pressure(mm Hg)</u> <u>lowering for 0.5 moles in 1000</u> <u>grams of water.</u>
Calculated value (no dissociation)	6.8
Potassium chloride, KCl	12.2
Sodium chloride, NaCl	12.3
Potassium hydroxide, KOH	15.0
Aluminium chloride, AlCl ₃	22.5
Calcium chloride, CaCl ₂	17.0
Sodium sulphate, Na ₂ SO ₄	12.6
Succinic acid, C ₄ H ₆ O ₄	6.2
Citric acid, C ₆ H ₈ O ₇	7.9
Lactic acid, C ₃ H ₆ O ₃	6.5
Boric acid, B(OH) ₃	6.0
Sulphuric acid, H ₂ SO ₄	12.9

Sali monovalenti abbassano la pressione di vapore di quasi il doppio rispetto a ciò che ci aspetterebbe senza dissociazione.

Sali trivalenti come CaCl₂ la abbassano di circa 2,5 volte.

Figure 5. Vapour pressure lowering in (mm Hg) for 0.5 moles of substance dissolved in 1000 grams of water.

Lo sviluppo della teoria della dissociazione elettrolitica- Le prove raccolte da Arrhenius ...Altre proprietà

Arrhenius, Ostwald, van't Hoff si convinsero che tutte le proprietà citate (conducibilità elettrica, depressione del punto di congelamento, pressione osmotica, abbassamento della pressione di vapore) dipendessero dalla dissociazione parziale in ioni.

Altre proprietà come la neutralizzazione acido/ base (quantità equivalenti di calore indipendenti dall'entità dell'acido e della base), la legge di diluizione (Ostwald) e la catalisi (con ioni idrogeno- nel caso dell'inversione dello zucchero di canna in fruttosio e glucosio, la velocità dipende dal numero di H^+), venivano considerate importanti per giustificare l'ipotesi della dissociazione elettrolitica.

In generale si notava in queste proprietà una dipendenza dal numero di specie presenti.

Lo sviluppo della teoria della dissociazione elettrolitica-

Natura delle obiezioni

-L'esistenza di ioni di carica opposta in soluzione

«Perché gli ioni, se liberi di muoversi sotto l'influenza di forze elettriche esterne, non si attraggono con forze immense se sono carichi di tali enormi quantità di elettricità positiva e negativa...da dove hanno preso queste cariche in primo luogo?» –Herroun (1896)

«Possono gli atomi, per esempio il cloro e l'idrogeno, uniti così saldamente insieme, volare via spaventati l'uno dall'altro al solo avvicinarsi di alcune molecole d'acqua, che sono rappresentate come più o meno inerti e prive di qualsiasi forte attrazione per gli atomi dissociati? (Possono questi atomi) così fortemente carichi di elettricità di segni opposti, vagare nel liquido con un supremo disprezzo per i loro precedenti associati e le cariche attrattive che essi portano? ..» (Pickering, 1897)

Armstrong (1896) chiamò la nuova teoria «l'ipotesi non sensata della dissociazione ionica»(che asserisce che il cloruro di idrogeno e alcuni altri composti cadano a pezzi quando si dissolvono in acqua)

Lo sviluppo della teoria della dissociazione elettrolitica- Natura delle obiezioni

-Il ruolo del solvente nel processo di soluzione

L'idea di Armstrong (1896) e Pickering (1897) era che la soluzione fosse **un fenomeno di associazione con l'acqua piuttosto che un fenomeno di dissociazione in ioni.**

Le proprietà della pressione di vapore, del punto di congelamento e dell'osmosi erano imputabili al numero di molecole di «idrone» libero H_2O .

Quindi la depressione della pressione di vapore era dovuta ad un minor numero di molecole di idrone libere disponibili nel liquido.

Nel caso della soluzione con acido cloridrico, secondo Armstrong, una molecola di HCl immobilizza due molecole d'acqua, con conseguente abbassamento della pressione di vapore.

Lo sviluppo della teoria della dissociazione elettrolitica- Natura delle obiezioni

Il ruolo del solvente

Armstrong tuttavia rivendicava correttamente il ruolo dell'acqua nel processo di soluzione.

È interessante la posizione di Whetham :

«La dissociazione degli ioni l'uno dall'altro non vieta l'ipotesi che gli ioni siano legati ad una o più molecole di solvente»

Armstrong fu critico nei confronti di questa posizione considerata diplomatica e di compromesso.

Anche Lowry (1928) considerò compatibili i due punti di vista (dissociazione e idratazione), considerando immaginaria e non reale la loro incompatibilità.

L'idratazione degli ioni forniva un modo per conciliare le due teorie e un motivo per giustificare

la dissociazione elettrolitica di un sale.

Lo sviluppo della teoria della dissociazione elettrolitica- Natura delle obiezioni

La natura discutibile della nuova chimica

Armstrong mise in discussione l'uso della misurazione fisica e delle formule chimiche derivate dagli esperimenti in una disciplina come la chimica.

Armstrong nel 1928, citando Sir Oliver Lodge disse che «i chimici si sono lasciati ingannare da un'infarinatura di quasi matematica e da un eccesso di formule empiriche» e dice lui stesso che

«il chimico fisico non è stato né chimico, né fisico nel cuore. La mutazione da chimico a chimico fisico sembra aver certamente comportato la perdita del fattore primario della chimica: il sentimento chimico»

E che Pickering (verso la fine della sua carriera) «cadde vittima della malattia moderna , la misurazione fisica- inevitabile, senza dubbio, come il morbillo»

Lo sviluppo della teoria della dissociazione elettrolitica- Natura delle obiezioni

La natura discutibile della nuova chimica

Armstrong rimase un acerrimo oppositore anche quando W.L.Bragg pubblicò i risultati del suo studio a raggi X del cloruro di sodio e concluse che non esistevano molecole di cloruro di sodio, NaCl , ma invece gli ioni di sodio e cloruro erano distribuiti a scacchiera in un reticolo tridimensionale, Armstrong nel 1927 concluse che questo modello «è ripugnante al senso comune, assurdo all'ennesima potenza...La chimica non è né scacchi, né geometria, qualunque sia la fisica dei raggi X.

Il modello di Bragg dava grande sostegno alla teoria della dissociazione ionica, poiché si poteva concludere che gli ioni esistevano già nel solido e il processo di soluzione li separava semplicemente.

J.J. Thomson, *On the masses of the ions in Gases at low pressures*, 1899

«La produzione di elettrificazione negativa comporta quindi la **scissione di un atomo**, poiché da un insieme di atomi si stacca qualcosa la cui massa è inferiore a quella di un singolo atomo. I corpuscoli distaccati si comportano come ioni negativi, portando ciascuno una carica negativa costante, che chiameremo per brevità carica unitaria. I cambiamenti nella carica elettrica su un atomo sono dovuti ai corpuscoli che **si spostano dall'atomo** quando la carica positiva aumenta, o ai corpuscoli che **si spostano verso l'atomo** quando la carica negativa aumenta. Così, quando anioni e cationi vengono liberati agli elettrodi nell'elettrolisi delle soluzioni, lo ione con carica positiva viene neutralizzato da un corpuscolo che si sposta dall'elettrodo allo ione, mentre lo ione con carica negativa viene neutralizzato da un corpuscolo che passa dallo ione all'elettrodo. **I corpuscoli sono i veicoli attraverso i quali l'elettricità viene trasportata da un atomo all'altro.**»

Lo sviluppo della teoria della dissociazione elettrolitica

De Berg (2003)

In che modo esattamente gli episodi storici relativi all'ipotesi di dissociazione dovrebbero figurare nel curriculum? Secondo Kuhn (1993), Driver et al.(2000), l'argomentazione è al centro del pensiero scientifico e in questo senso Kuhn (1993) la considera superiore al problem solving. L'argomentazione è infruttuosa, tuttavia, se c'è solo un modello scientifico in discussione. Nel caso della controversia scientifica che circonda il problema della dissoluzione...predominano due modelli di dissoluzione: il modello di dissociazione e quello di associazione.

Questi forniscono una solida base per argomentazioni e contro argomentazioni mentre gli studenti considerano le prove a favore e contro ogni modello.