Rendiconti
Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL
Memorie e Rendiconti di Chimica, Fisica, Matematica e Scienze Naturali
140° (2022), Vol. III, fasc. 1, pp. 149-153
ISSN 0392-4130 • ISBN 978-88-98075-51-5

Arrhenius e la dissociazione elettrolitica: una riflessione didattica

ELEONORA AQUILINI* – ANTONIO TESTONI**

* DD-SCI • E.mail: ele.aquilini6@gmail.com
** DD-SCI • E.mail: antonio.testoni55@gmail.com

Abstract – The theory of electrolytic dissociation was first published by Svante Arrhenius in 1887 and concerned the behaviour of acids, bases and salts dissolved in water that spontaneously dissociate into positively and negatively charged ions. It was known from Michael Faraday's experiments that a positive and a negative part of a molecule could migrate respectively to the negative and positive electrodes of the electrolytic cell under the influence of electricity. Arrhenius proposed that electrolytic dissociation could occur spontaneously. The results of the electrical conductivity, as well as the lowering of the freezing point, the osmotic pressure and the lowering of the solvent vapour pressure in solutions will be analysed. The proofs of Arrhenius' conviction and criticisms of his theory are useful in education to understand how the concept of electrolytic dissociation cannot be taken for granted in the teaching of chemistry.

Keywords: ion, electron, electricity, atom, solutions, acids, bases, salts

Riassunto – La teoria della dissociazione elettrolitica fu pubblicata per la prima volta da nel 1887 da Svante Arrhenius e riguarda il comportamento di acidi, basi e sali disciolti in acqua che spontaneamente si dissociano in ioni con carica positiva e negativa. Dagli esperimenti di Michael Faraday era noto che una parte positiva e una parte negativa di una molecola potessero migrare verso gli elettrodi di carica opposta della cella elettrolitica sotto l'influenza dell'elettricità. Arrhenius propose che la dissociazione elettrolitica potesse avvenire spontaneamente. Si analizzeranno i risultati della conduttività elettrica, dell'abbassamento del punto di congelamento, della pressione osmotica e dell'abbassamento della pressione di vapore del solvente nelle soluzioni. Le prove della convinzione di Arrhenius e le critiche alla sua teoria sono utili in campo didattico per comprendere come il concetto della dissociazione elettrolitica non possa essere dato per scontato nell'insegnamento della chimica.

Parole chiave: ione, elettrone, elettricità, atomo, soluzioni, acidi, basi, sali

La teoria della dissociazione elettrolitica è di particolare interesse storico e didattico. Dal punto di vista storico questa teoria è un contributo importante alla definizione della natura dell'elettricità in quanto si colloca temporalmente fra l'intuizione di George Johnstone Stoney alla conferenza di Belfast della British Association del 1874 [1]: «la natura ci presenta nel fenomeno dell'elettrolisi, un'unica quantità definita di elettricità che è indipendente dai particolari

corpi su cui agisce» – nel 1891 [9] chiamò *elettrone* l'unità elementare di elettricità – e la scoperta dell'*elettrone corpuscolo*, costituente i raggi catodici, proposta da Joseph J. Thomson del 1897 [10]. L'esistenza di particelle cariche, indipendenti da un campo elettrico applicato esternamente ha sicuramente contribuito al dibattito sull'esistenza e sulla struttura dell'atomo. Dal punto di vista didattico è importante riflettere sul fatto che la teoria della dissociazione elettrolitica è stata una delle teorie più controverse della storia della chimica e analizzare le prove a favore e contro questa teoria può essere molto istruttivo con gli studenti. Kevin De Berg si pone la domanda: «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» [7].

Nello specifico della teoria della dissociazione elettrolitica di Arrhenius, 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; Arrhenius però sosteneva che la dissociazione in ioni potesse avvenire spontaneamente senza l'effetto dell'elettricità. Conoscere le prove a sostegno e le obiezioni contrarie, il dibattito che ne è nato e le argomentazioni riportate, contribuiscono a rendere lo studio di questa parte della chimica avvincente e coinvolgente. Riteniamo che queste considerazioni riguardino sia i discenti che i docenti. Infatti nel trattare questo argomento generalmente non si è portati a riflette sul fatto che non è stato per nulla scontato – e non lo è neppure oggi – capire che il cloruro di sodio si dissocia in acqua negli ioni corrispondenti.

La teoria di dissociazione elettrolitica

Come già detto, dagli esperimenti di Michael Faraday era noto che una parte positiva e una parte negativa di una molecola potessero migrare verso gli elettrodi a carica opposta della cella elettrolitica sotto l'influenza dell'elettricità. La teoria della dissociazione elettrolitica fu pubblicata da Svante Arrhenius nel 1887 e si riferisce al discioglimento in acqua di acidi, basi e sali che si dividono spontaneamente in ioni carichi positivamente e negativamente [4]. Già nella sua tesi di dottorato del 1884 aveva fatto cenno alla teoria, ma a causa della contrarietà del suo mentore il Professor Teodor Cleve scelse di parlare di parti attive e inattive della molecola. Le prove raccolte da Arrhenius a sostegno della sua teoria sono presenti nella pubblicazione del 1887 e sono poi ampiamente argomentate nel suo libro di testo sull'elettrochimica [5], nella Nobel Lecture del 1903 e nella sua conferenza Silliman a New Haven [6]. I risultati di queste prove sono ben sintetizzate da Kevin De Berg [7] e riguardano esperimenti di conducibilità elettrica, di depressione del punto di congelamento, di pressione osmotica e di abbassamento della pressione di vapore.

La conducibilità elettrica

Il fatto che le soluzioni saline conducano elettricità per Arrhenius era di supporto all'esistenza di specie cariche. Particolarmente significativa 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 secondo lo schema:

$$AB \longrightarrow A^{+} + B^{-}$$

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.

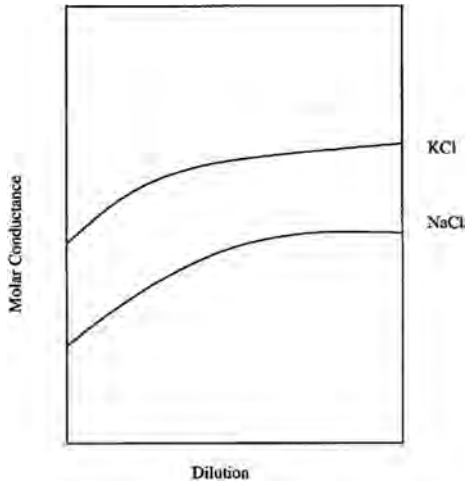

Fig. 1. Forma generale del grafico della conduttanza molare contro la diluizione per due soluzioni saline, NaCl e KCl (nessuna unità di misura indicata da Arrhenius). Tratto da riferimento [7].

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:

$$AB \longrightarrow A^{+} + B^{-}$$

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.

Volume in litres in which one mole of acetic acid is dissolved	Electrical conductivity	K(Equilibrium constant) at 14.1^0
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	–

Fig. 2. Dati sulla costante di equilibrio per l'acido acetico basati sui risultati di van't Hoff. Tratto da riferimento [7].

Come si evince dalla fig. 2, su una variazione di concentrazione di 15000, i valori della costante cambiano di circa il 14% e non è quindi irragionevole supporre che il rapporto sia effettivamente costante. Questo significa che il grado di dissociazione aumenta con la diluizione.

La depressione del punto di congelamento

Solution in Water (Calculated Molecular Lowering Factor, 18.6)			
Methyl alcohol	17.3	Hydrochloric	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

Fig. 3. Abbassamento molecolare del punto di congelamento per soluzioni in acqua. Risutati ottenuti da Raoult. Tratto da riferimento [7].

Arrhenius studiò i dati di Raoult 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 dissociazione in ioni gli effetti anomali sul punto di congelamento.

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

$$P = (n/V)\,RT \qquad \pi = c\,RT$$

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 utilizzò i risultati di De Vries del 1888 riguardanti i coefficienti isotonici, che 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.

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

Fig. 4. Coefficienti isotonici per differenti soluzioni, assumendo valore 3 per la soluzione di nitrato di potassio. Tratto da riferimento [7].

L'abbassamento della Pressione di vapore

Substance	*Vapour pressure (mm Hg) lowering for 0.5 moles in 1000 grams of water*
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_2SO_4	12.6
Succinic acid, $C_4H_6O_4$	6.2
Citric acid, $C_6H_8O_7$	7.9
Lactic acid, $C_3H_6O_3$	6.5
Boric acid, $B(OH)_3$	6.0
Sulphuric acid, H_2SO_4	12.9

Fig. 5. Abbassamento della pressione di vapore (mmHg) per 0,5 moli di sostanza dissolta in 1000 g di acqua. Tratto da riferimento [7].

Nella tabella riportata da Arrhenius nel 1902 [5] sali monovalenti abbassano la pressione di vapore di quasi il doppio rispetto a ciò che ci aspetterebbe senza dissociazione, e sali trivalenti come ad esempio $CaCl_2$ la abbassano di circa 2,5 volte.

Arrhenius, Ostwald e 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 ad esempio il calore di neutralizzazione acido/base (quantità equivalenti di calore indipendenti dall'entità dell'acido e della base), venivano considerate importanti per giustificare l'ipotesi della dissociazione elettrolitica.

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

Le critiche alla teoria di Arrhenius

Le obiezioni alla teoria delle dissociazione elettrolitica, come sintetizzato da De Berg [7], riguardavano principalmente l'esistenza degli ioni di carica opposta in soluzione che avrebbero dovuto in qualche modo di ricombinarsi. Scrive E.F. Herroun nel 1896 «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?» E Pickering si chiede:

«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 segno opposto, vagare nel liquido con un supremo disprezzo per i loro precedenti associati e le cariche attrattive che essi portano?»

Del resto Armstrong nel 1896 [2] aveva chiamato 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). L'idea di Armstrong (1896) e Pickering (1897) era che la soluzione riguardasse *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.

Il ruolo del solvente era quindi considerato diverso dagli oppositori della teoria della dissociazione in ioni. Armstrong tuttavia rivendicava correttamente il ruolo dell'acqua nel processo di soluzione.

È interessante la posizione di W. Dampier 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.

L'idratazione degli ioni forniva un modo per conciliare le due teorie e un motivo per giustificare la dissociazione elettrolitica di un sale.

È curioso come 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» [3].

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 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.

Conclusioni

De Berg nel 2004 [8] ha citato proprio l'esempio della storia della dissociazione elettrolitica, per illustrare la differenza fra la storia della scienza e il suo utilizzo nell'insegnamento. Ha chiamato *storia pedagogica* la contestualizzazione storica che permette di capire lo sviluppo delle idee scientifiche.

«Una storia pedagogica si differenzia dai casi di storia della scienza (HOS) pubblicati da Klopfer … in quanto include informazioni relative all'insegnamento e all'apprendimento di un particolare concetto tratte dalla letteratura di ricerca. Lo scopo dello sviluppo di una storia pedagogica di un concetto chimico è quello di mostrare agli studenti come un'idea chimica sia stata sviluppata da informazioni rudimentali a un concetto sostanziale, utilizzando importanti informazioni sulle concezioni alternative che gli studenti hanno dimostrato di possedere e combinandole con importanti considerazioni storiche e filosofiche tratte dalla letteratura. La storia e la filosofia sono state concepite per ridare vita a ciò che Norman Robert Campbell (1953) ha definito «le ossa secche della conoscenza da cui è partito il respiro». La conoscenza di concezioni alternative ha lo scopo di aiutare gli studenti a passare da quelle che spesso sono conoscenze di senso comune a conoscenze scientifiche».

BIBLIOGRAFIA

[1] ARABATZIS Theodore, 1996, 'Rethinking the discovery of electrons', *Hist. Phil. Mod. Phys*. **27**, 4, 405-435.

[2] ARMSTRONG Henry E., 1896, 'Letters to the Editor', *Nature* **55**, no. 1413, 78-79.

[3] ARMSTRONG Henry E., 1928, 'The nature of Solutions', *Nature* **121**, no. 3037, 48-51.

[4] ARRHENIUS Svante, 1887, 'Uber die Dissociation der in Wasser gelosten Stoffe', *Zeitschrift fur Physicalische Chemie* **I**, 631-648.

[5] ARRHENIUS Svante, 1902, *Textbook of Electrochemistry* (translated by John McCrae), Longmans, London.

[6] ARRHENIUS Svante, 1912, 'Electrolytic Dissociation', *Journal of the American Chemical Society* **XXXIV**, 353-364.

[7] DE BERG Kevin C., 2003, 'The Development of the Theory of Electrolytic Dissociation-A Case Study of a Scientific Controversy and the Changing Nature of Chemistry', *Science & Education* **12**, 397-419.

[8] DE BERG Kevin C., 2004, 'The Development and Use of a Pedagogical History for a Key Chemical Idea: the Case of Ions in Solution', *Australian Journal of Education in Chemistry* **64**, 16-19.

[9] O'HARA James G., 1975, 'George Johnstone Stoney, F.R.S., and the Concept of the Electron', *Notes and Records of the Royal Society of London* **29**, 265-276.

[10] THOMSON Joseph J., 1897, 'Cathode Rays', *Proceedings of the Royal Institution* **15**, 419-432.