

NASCITA DELLA ELETTROCHIMICA

Abbiamo già avuto occasione di accennare all'importante ruolo che svolse nella nascita della chimica moderna la pila di Volta. Come noto all'inizio del XIX secolo il fisico italiano costruì un dispositivo in grado di produrre per la prima volta una corrente continua di intensità anche considerevole. L'apparecchio poteva essere

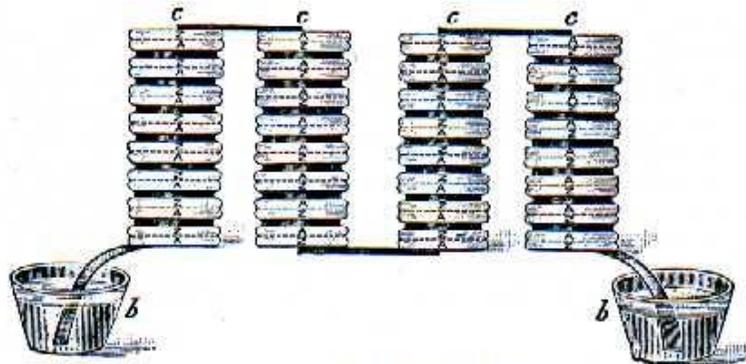


FIG. 1. THE VOLTAIC PILE.

costituito da una colonna (una “pila” appunto) di piatti alternati di rame e stagno, oppure di argento e zinco, separati da un disco di carta imbevuto di un soluzione salina. Un'altra forma del dispositivo era la cosiddetta “corona di tazze”, una serie di recipienti contenenti una soluzione salina in cui erano immerse delle lamine di zinco e di argento collegate l'una all'altra come visualizzato in figura.



FIG. 2. THE CROWN OF CUPS.

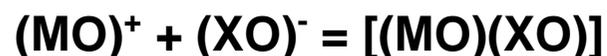
Tale dispositivo consentì innanzi tutto di ottenere delle reazioni chimiche sino ad allora impossibili.

Ad esempio, operando l'elettrolisi (il termine fu però introdotto successivamente) di sali di metalli alcalino e alcalino-terrosi fusi, il chimico inglese Davy ai primi dell'800 poté arrivare all'individuazione di elementi previsti da Lavoisier ma fino ad allora non isolati (sodio, potassio, calcio, bario ecc.). Lo stesso Davy, sempre da esperimenti di elettrolisi, stabilì l'effettiva composizione dell'acido muriatico, costituito in realtà da idrogeno e da cloro e non contenente in realtà ossigeno, in contrasto la teoria dell'acidità proposta da Lavoisier.

Sul piano teorico una conseguenza importante, che si ebbe sulla base di queste prime ricerche elettrochimiche, fu l'idea che, se l'elettricità generava delle reazioni chimiche, ci doveva essere un nesso tra questi due tipi di fenomeni. Per dirla con le parole dello stesso Davy *“l'idrogeno, le sostanze alcaline, i metalli e certi ossidi metallici sono attratti dalle superfici metalliche elettrizzate negativamente (leggi polo negativo) e respinti da quelle elettrizzate positivamente (polo positivo) e all'inverso si comportano l'ossigeno e le sostanze acide. Queste forze attrattive e repulsive sono sufficientemente energetiche da distruggere o rendere inefficace l'usuale opera dell'affinità elettiva”*.

E' da idee di tal genere che nacque ad esempio la già ricordata teoria dualistica di Berzelius. L'ossigeno era l'elemento più elettronegativo. Rispetto a lui sostanze meno elettronegative come lo zolfo si comportavano positivamente mentre le stesse erano magari a loro volta negative nei confronti dei metalli.

Da queste combinazioni binarie poteva restare un surplus di elettropositività o elettronegatività (termini che in tempi moderni hanno assunto un significato diverso), che giustificava poi le combinazioni ulteriori di ossidi basici e anidridi a formare i sali neutri . In formule:



Da questa visione scaturiva l'idea che ad esempio il solfato di rame fosse costituito da CuO , SO^3 e fossero queste le due parti che si staccavano nell'elettrolisi sotto l'azione dell'energia elettrica. A tali formule "chimiche" dei sali si sostituirono più tardi in campo elettrochimico scritture diverse basate sul concetto che *"un radicale forma un acido con l'idrogeno e un sale con il sodio e qualsiasi altro metallo"* (Daniell, 1839). Tale visione alternativa nasceva dalla necessità di spiegare proprio alcuni fenomeni elettrolitici quali ad esempio il deposito di rame e lo sviluppo di ossigeno durante l'elettrolisi del solfato di rame.

La reazione secondaria che avveniva all'anodo era per Daniell quella tra radicale solfato e acqua ed era scritta più o meno nel seguente modo:



Prima di Daniell va collocata tutta la fondamentale ricerca di Faraday nel campo dell'elettrolisi. Fu Faraday a coniare in campo elettrochimico tutta la terminologia da noi ancora oggi usata (elettrolisi, elettrolita, ioni, cationi, anioni, elettrodo, anodo, catodo...). Sempre a Faraday si debbono come è noto le leggi sull'elettrolisi che prendono appunto il suo nome. Per dirla con le sue parole ad esempio nel caso dell'elettrolisi dell'acqua, *“quando è soggetta alla influenza della corrente elettrica si decompone una quantità di acqua esattamente proporzionale alla quantità di elettricità che è passata, a prescindere dalla migliaia di variazioni nelle condizioni sperimentali a cui il sistema può essere sottoposto”* (I legge); inoltre da tutta la mole dei suoi dati sperimentali poteva essere stabilito che *“l'azione decomponente della corrente elettrica è costante per una quantità costante di elettricità”* e si potevano quindi calcolare gli equivalenti elettrochimici delle varie specie chimiche (II legge).

LA MIGRAZIONE DEGLI IONI

Ovviamente quando Faraday parlava di ioni il significato del termine era diverso da quello che gli attribuiremmo noi ed egli si muoveva all'interno delle ipotesi che potevano a quel tempo essere proposte per spiegare le ragioni della conducibilità di soluzioni acquose di acidi, basi e sali. A questo proposito una possibile spiegazione della conduzione di seconda specie era stata ad esempio avanzata già all'inizio dell'ottocento da T. Grotthus. Durante l'elettrolisi dell'acqua, secondo lo scienziato tedesco le particelle di idrogeno diventavano positive e quelle dell'ossigeno negative. Queste particelle venivano poi attratte dai poli di segno contrario.

“Così è chiaro che quando la molecola dell'acqua oh dà il suo ossigeno alla

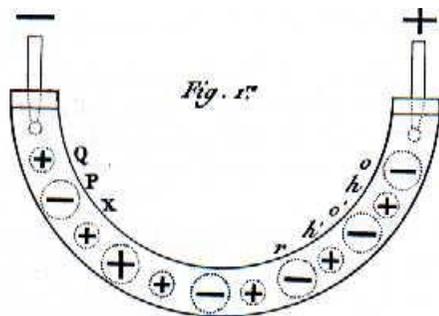


FIG. 1. GROTHUSS DIAGRAM.

elettricità vetrosa del filamento positivo, l'idrogeno h è a sua volta ossidato dall'arrivo di un altro atomo di ossigeno o', l'idrogeno del quale si combina con un altro ossigeno e così via. Lo stesso nel senso opposto avviene alla molecola d'acqua che indicheremo come PQ; dopo che essa avrà dato il suo idrogeno all'elettricità resinosa del filamento negativo, sarà a sua volta reidrogenata

dall'arrivo dell'atomo X (vedi Figura).

Questa alternanza di decomposizione e di combinazione di elementi continua finché tutta l'acqua non sia decomposta”

Questo meccanismo (simile a quello ancora oggi utilizzato per spiegare la anomala conducibilità degli ioni H_3O^+ e OH^-) ed altri analoghi vennero proposti da vari autori per tutta la prima metà del XIX secolo, allo scopo di giustificare il fenomeno della migrazione degli ioni. Questo fu studiato in dettaglio da W. Hittorf che diede al problema la moderna soluzione in una serie di articoli a partire dal 1853.

Egli illustrò il suo modello con diagrammi in cui al contrario di quello di Grotthus i due ioni erano disegnati uno sopra all'altro e lo spostamento reciproco avveniva in direzione orizzontale. *“Supponiamo che l'elettrolita sia tenuto in soluzione in un solvente indifferente che non conduce la corrente. Se si analizza chimicamente la soluzione in un determinato punto, gli ioni durante l'elettrolisi dovranno essere in un rapporto differente in quel punto rispetto all'inizio... Questo rapporto sarà determinato dalle distanze che ogni ione percorre durante il passaggio della corrente”*. Hittorf quindi propose i seguenti due diagrammi che illustravano due diversi casi, quello di una uguale mobilità dei due ioni e quello di una mobilità diseguale.

“Se assumiamo che le distanze sono uguali e che quindi i due ioni muovendosi si incontrano nel mezzo dell'originale separazione tra gli ioni, allora dopo l'elettrolisi la parte del liquido in contatto con l'anodo conterrà un equivalente di anioni in più e

un equivalente di cationi in meno rispetto a prima. L'opposto sarà ovviamente vero per la parte in contatto con il catodo.

Se i due ioni non percorrono uguali distanze e non si incontrano nel mezzo, allora la

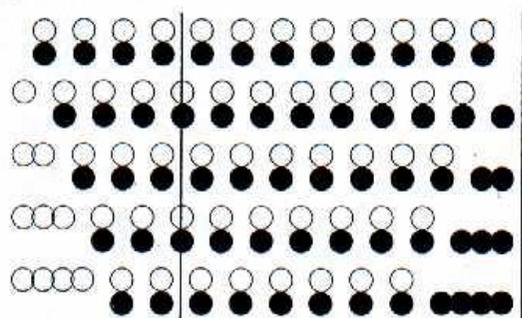


FIG. 55. HITTORF'S DIAGRAM FOR EQUAL ION VELOCITIES.

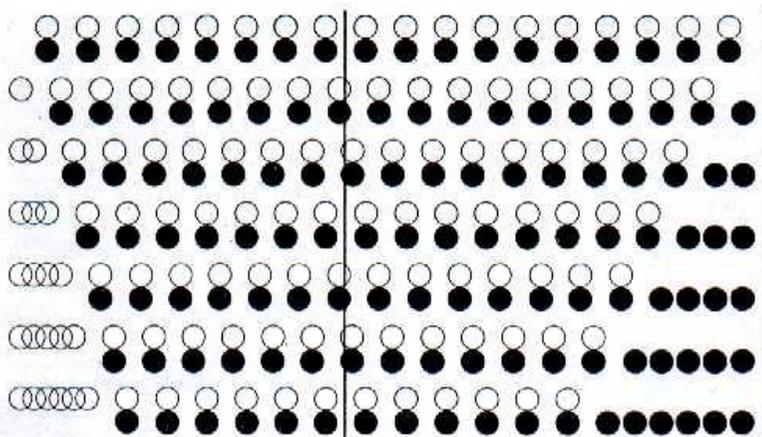


FIG. 56. HITTORF'S DIAGRAM FOR UNEQUAL ION VELOCITIES.

parte del liquido in cui lo ione più veloce compare si arricchirà di esso di più di un equivalente e diminuirà dell'altro di meno di un equivalente. Nella figura è illustrato il caso in cui l'anione percorre $1/3$ e il catione $2/3$ del cammino. Il lato anodico contiene alla fine $1/3$ di equivalente di anione in più è $2/3$ di equivalente di catione in meno. L'altro comparto mostra il rapporto opposto”.

N.B. Banalizzando per maggior chiarezza, nell'ipotesi di uguali distanze percorse (l schema) le 4 “palline bianche” a sinistra aumentano di 2 (da 4 a 6) dopo l'elettrolisi mentre quelle nere diminuiscono comunque della stessa quantità (da 4 a 2) e analogamente a destra. Se i due ioni si

muovono diversamente (Il schema) mentre le “palline” bianche aumentano a sinistra di 4 (da 8 a 12) quelle nere diminuiscono di 2 (da 8 a 6) e analogamente a destra.

“Questo risultato può essere generalizzato. Se uno ione si muove $1/n$ del cammino e l’altro $(n-1)/n$ allora in quella parte del liquido in cui compare il primo ione ci sarà $1/n$ equivalente più di esso e $(n-1)/n$ equivalenti dell’altro. La relazione opposta si avrà nell’altro lato del sistema”.

Hittorf chiamò n e $n-1$ *numeri di trasporto*. Analizzando chimicamente le soluzioni intorno agli elettrodi durante l’elettrolisi egli poté determinare tali numeri di trasporto. Ad esempio per l’elettrolisi del solfato di rame egli trovò che il numero di trasporto del rame era 0.285.

Al di là dell’aspetto specifico della determinazione (successivamente affrontato con altre metodologie da diversi scienziati) è qui importante la implicita conseguenza che il meccanismo proposto da Hittorf finiva per suggerire, quello di una indipendenza nel movimento degli ioni all’interno delle soluzioni elettrolitiche.

Nelle pagine seguenti qualche accenno alla conducibilità delle soluzioni elettrolitiche (per coloro che ne avessero bisogno)

Conduttanza delle soluzioni elettrolitiche; generalità

Una proprietà caratteristica delle soluzioni elettrolitiche è di permettere il passaggio della corrente elettrica per mezzo degli ioni in esse presenti. Si dice che tali soluzioni sono *conduttrici*, e ad esse si dà il nome di *conduttori di seconda specie* (a conduzione ionica, con trasporto di materia) per distinguere questi conduttori da quelli di *prima specie* (a conduzione elettronica, senza trasporto di materia) che sono i metalli.

La *resistenza* (R) di un conduttore, ad es. di un filo metallico di sezione costante percorso da corrente continua, è espressa dalla ben nota relazione

$$R = \rho \cdot l/s \quad (5)$$

nella quale R rappresenta la resistenza del conduttore in *ohm* (Ω), l la sua lunghezza (in *cm*) s la sua sezione (in cm^2), e ρ la sua resistenza specifica.

La (5) per $l=1 \text{ cm}$ ed $s=1 \text{ cm}^2$ diventa $R=\rho$; perciò la *resistenza specifica* o *resistività* (ρ) di un conduttore è la resistenza elettrica di un cubo di quel conduttore di 1 cm di lato, ed ha *dimensioni* $\Omega \cdot cm$ ⁽⁹⁾.

La *conduttanza* di un conduttore è l'inverso della sua resistenza ed è misurata in Ω^{-1} . La *conduttanza specifica* o *conduttività* di un conduttore è l'inverso della sua resistenza specifica e viene misurata in *siemens* ⁽¹⁰⁾ cm^{-1} (cioè in $\Omega^{-1} cm^{-1}$).

Nel caso di una soluzione elettrolitica, la conduttanza dipende, ovviamente, dalla concentrazione degli ioni, dalla loro carica, dalla loro mobilità, e dalla temperatura ⁽¹¹⁾.

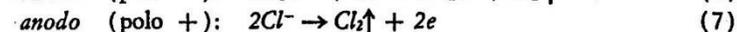
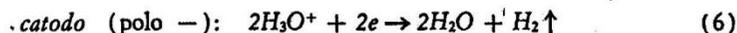
La differenza fondamentale fra i conduttori di prima e di seconda specie è che mentre per i primi è applicabile in ogni caso la legge di Ohm, per i secondi tale legge non è di applicabilità altrettanto generale.

Misure di conduttanza di soluzioni elettrolitiche

Se si immergono in una soluzione elettrolitica due *elettrodi* ⁽¹²⁾ fra i quali esiste una opportuna differenza di potenziale elettrico, imposta mediante un circuito esterno, si ha passaggio di corrente attraverso la soluzione ed i fenomeni provocati da questo passaggio di corrente sono diversi a seconda che si tratti di corrente continua o di corrente alternata.

a) Passaggio di corrente continua ⁽¹³⁾

Il polo negativo (*catodo*) cede elettroni a specie chimiche (ioniche o neutre) presenti nella soluzione (che si riducono), mentre il polo positivo (*anodo*) riceve altrettanti elettroni da altre specie chimiche (ioniche o neutre) presenti nella soluzione (che si ossidano) [3-2]; se ad es. la soluzione contiene HCl si ha



Nel circuito in cui è inserita la cella contenente la soluzione elettrolitica passa così corrente (avviene cioè una *elettrolisi*) e le cariche negative circolano nel senso catodo \rightarrow anodo all'interno della soluzione e anodo \rightarrow catodo nel circuito esterno

Una parte dell'energia elettrica che circola nel circuito globale viene trasformata in energia chimica dalle elettrolisi e ciò fa sì che fra intensità della corrente che attraversa la cella elettrolitica e differenza di potenziale applicata agli elettrodi non sussista la relazione di Ohm ⁽¹⁵⁾.

⁽⁹⁾ Tali *dimensioni* risultano immediatamente considerando che la resistenza R viene data in ohm, e che quindi, per la (5), è $\Omega = \rho \cdot cm/cm^2 = \rho/cm$, cioè $\rho = \Omega \cdot cm$. L'Ohm internazionale è definito come la resistenza a $0^\circ C$ di una colonna di mercurio di sezione costante, lunga $106,300 \text{ cm}$, avente massa $14,4521 \text{ g}$.

⁽¹⁰⁾ L'unità Siemens (S), introdotta nel 1933 dall'I.E.C., è troppo grande per la misura delle conduttività di soluzioni elettrolitiche e in pratica si usano sottomultipli: il millisiemens ($1mS = 10^{-3} S$) e più frequentemente il microsiemens ($1\mu S = 10^{-6} S$) (talvolta si usa l'unità *mbo*, equivalente all'unità S).

⁽¹¹⁾ Possiamo renderci conto, da un punto di vista qualitativo, dell'influenza di questi vari fattori sulla conduttanza:

a) se aumenta la concentrazione degli ioni aumenta il numero dei *trasportatori* di elettricità per unità di volume, e quindi aumenta la conduttanza;

b) se uno ione ha una carica maggiore di un altro (ad es. Fe^{3+} rispetto a Fe^{2+}) a parità di concentrazione ionica esso trasporta una maggiore quantità di elettricità e la soluzione è di norma quella più conduttrice;

c) se uno ione, ceteris paribus, si muove con velocità maggiore di un altro perché di massa e/o di dimensioni minori, la sua soluzione è più conduttrice.

Agli effetti della previsione della mobilità di uno ione (nota 25), le dimensioni geometriche non danno valide informazioni: ad es. lo ione Li^+ pur avendo un diametro ionico ($0,68 \text{ \AA}$) circa metà di quello dello ione K^+ ($1,33 \text{ \AA}$) ha una mobilità notevolmente minore di quest'ultimo; ciò perché, a parità di carica, le piccole dimensioni dello ione Li^+ e quindi l'elevato valore del suo campo elettrico ne favoriscono l'idratazione, e lo ione Li^+ idratato ha dimensioni maggiori e quindi si muove più lentamente dello ione K^+ , assai meno idratato;

d) l'aumento di temperatura di una soluzione provoca una diminuzione della viscosità del solvente [6-8] e della idratazione degli ioni (perché l'aumento di temperatura e quindi di energia cinetica [5-12] favorisce la rottura dei legami ione-molecole H_2O); in definitiva quindi si ha un aumento della conduttanza della soluzione stessa ($\sim 2\%$ per $1^\circ C$).

⁽¹²⁾ Si indicano col nome di *elettrodi* i conduttori di prima specie (metalli, grafite), per lo più in forma di lastre, immersi nella soluzione elettrolitica e collegati con una sorgente di elettricità. Noi ammettiamo, per ora, che gli elettrodi siano chimicamente inerti, cioè che non reagiscano con nessuna specie chimica presente nella soluzione in cui sono immersi ad es. elettrodi di platino;

⁽¹³⁾ Il complesso dei fenomeni che si verificano in una soluzione elettrolitica al passaggio della corrente elettrica continua viene indicato col nome di *elettrolisi*; della elettrolisi si tratterà diffusamente nel capitolo 17.

⁽¹⁵⁾ La legge di Ohm è valida soltanto per *circuiti ohmici* nei quali l'unica dissipazione di energia elettrica è quella per effetto Joule. E' interessante fare una osservazione: la legge di Ohm può essere valida anche per il passaggio di corrente continua in conduttori di seconda specie se i processi agli elettrodi sono l'uno l'inverso dell'altro: costituiti cioè l'uno dall'ossidazione $A \rightarrow A^+ + e$, l'altro dalla riduzione $A^+ + e \rightarrow A$ (ad es.: elettrolisi di una soluzione di $CuSO_4$ con elettrodi di rame anodo: $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$; catodo: $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$). In tal caso, globalmente, è $\Delta G=0$, e non essendovi trasformazione di energia elettrica in energia chimica, è valida la legge di Ohm.

$$V = I \cdot R$$

b) Passaggio di corrente alternata

Il continuo cambiamento della polarità dei due elettrodi⁽¹⁶⁾, e quindi del verso della corrente, fa sì che i fenomeni di elettrolisi avvenuti nel tempuscolo in cui un elettrodo è ad es. positivo si ripetano invertiti nel tempuscolo successivo in cui l'elettrodo è negativo.

Pertanto non si ha, mediamente, trasformazione di energia elettrica in energia chimica e per il passaggio di corrente alternata attraverso una soluzione elettrolitica è valida la legge di Ohm⁽¹⁸⁾.

Le misure di conduttanza di soluzioni elettrolitiche, che in realtà consistono in misure di resistenza, vengono perciò effettuate usando correnti alternate di opportuna frequenza (per lo più 1000 ÷ 2000 Hz) e di debole intensità (<0,5 mA), il cui passaggio attraverso la soluzione non ne altera, praticamente, alcuna caratteristica.

Tali misure vengono effettuate mediante il ponte di Kohlrausch, alimentato con corrente alternata⁽¹⁹⁾, del tipo del ben noto ponte di Wheatstone alimentato invece con corrente continua e usato per la misura della resistenza di conduttori di prima specie. Il liquido di cui si vuol misurare la conducibilità è contenuto in una opportuna cella, schematizzata nella fig. 2.

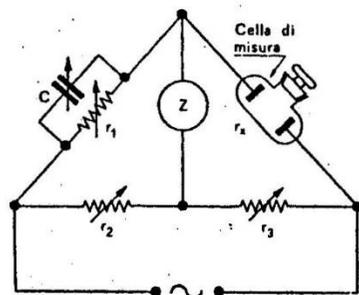


Fig. 2 — Ponte (antiinduttivo) di Kohlrausch per la misura della resistenza di soluzioni elettrolitiche (in corrente alternata).

Conduttanza specifica (o conducibilità) di soluzioni elettrolitiche

Il valore della conduttanza specifica (χ) di una soluzione elettrolitica è dato, per definizione, dall'inverso del valore della resistenza specifica della soluzione stessa; quest'ultimo valore è ottenuto come misura della resistenza di una cella cubica ideale di lato interno $l=1$ cm, avente due facce opposte costituite dai due elettrodi, le altre da materiale isolante e riempita con la soluzione in esame⁽²⁰⁾. Le

misure di χ vengono agevolmente effettuate mediante il ponte di Kohlrausch (nota 19), ed i valori di χ vengono espressi in *siemens* o in *mho*

Conducibilità equivalente

È una grandezza, derivata dalla conduttanza specifica, che consente il confronto delle proprietà conduttrici non soltanto di soluzioni di elettroliti diversi, ma anche delle singole specie ioniche.

Si definisce *conducibilità equivalente* di una soluzione di concentrazione c alla temperatura t , e si indica con Λ_c , la conduttanza che viene misurata a quella temperatura fra due elettrodi paralleli, distanti 1 cm e fra i quali è contenuto un volume di soluzione tale da contenere disciolto un equivalente di elettrolita. Una tale misura è puramente ideale⁽²¹⁾, e non è realizzabile in pratica. Per determinare il valore della *conducibilità equivalente* (Λ_c) di una soluzione, se ne misura la conduttanza specifica (χ) e dal valore di questa si calcola poi il valore di Λ_c mediante una formula che lega le due grandezze (e che ora dimostreremo). Perciò ogni determinazione sperimentale di conduttanza di un conduttore di seconda specie è sempre una misura di conduttanza specifica (χ).

⁽¹⁶⁾ Impiegando ad esempio una corrente alternata di frequenza 1000 Hz, il segno degli elettrodi si inverte ogni millisecondo.

⁽¹⁸⁾ La validità della legge di Ohm nel passaggio di corrente alternata in una soluzione elettrolitica è accettabile anche se in realtà, oltre alla dissipazione di energia elettrica per effetto Joule (nota 15), esiste una dissipazione di energia dovuta al fatto che ad ogni inversione di segno corrisponde un'inversione dell'orientamento delle molecole d'acqua, dipolari presenti nell'interfase elettrodo/soluzione. Di tale dissipazione di energia, assai modesta, non si tiene però conto nelle usuali misure di resistenza di soluzioni elettrolitiche.

⁽¹⁹⁾ Il ponte di Kohlrausch (fig. 2) ha resistori (r_1, r_2, r_3) antiinduttivi, ed ha come strumento di zero (Z) non un galvanometro (come lo ha il ponte di Wheatstone), ma un oscilloscopio o una cuffia telefonica o altro adatto strumento di zero valido in corrente alternata. Azzerato Z, agendo sui resistori variabili di resistenze note r_1, r_2, r_3 , si ha, con relazione analoga a quella che si ricava per il ponte di Wheatstone, $r_x = r_1 \cdot r_3 / r_2$ ove r_x è la resistenza incognita della cella contenente la soluzione in esame. Va notato che i due elettrodi della cella, costituiti da due lastre di platino ($1+2$ cm²) affiancate, introducono una capacità in parallelo sulla resistenza r_x della cella stessa, e questa capacità viene compensata con un opportuno condensatore variabile C, messo in parallelo sul resistore di misura r_1 . Tipi di conduttometri impiegati in pratica sono illustrati, ad es., in: D. Bobos: *Electronic Electrochemical Measuring Instruments* (449 pagine). Editore: Terra, Budapest (anno 1966).

⁽²⁰⁾ In pratica, data la difficoltà di disporre di una tale cella geometricamente perfetta, nelle usuali misure ci si serve di celle, del tipo schematizzato in fig. 2, che vengono *una tantum* tarate. La taratura di una cella consiste nell'effettuare con questa la misura della conduttanza di una soluzione, generalmente di KCl, di cui sia esattamente noto il valore χ (ad es.: a 25°C, per una soluzione 0,1000 N di KCl è $\chi=0,0128862 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$); per confronto fra il valore trovato e quello noto si determina poi la *costante della cella* (cioè il fattore di correzione).

⁽²¹⁾ Un esempio mostra la pratica inattuabilità della misura diretta di Λ_c : si supponga di voler effettuare tale misura su due soluzioni, una 10^{-2} N ed una 10^{-3} N di acido acetico (CH₃COOH). La definizione di conducibilità equivalente implica che nel primo caso ciascun elettrodo della cella di misura abbia una superficie di 10^4 cm² (100 litri contenuti fra i due elettrodi distanti 1 cm) e nel secondo di 10^6 cm² (1000 litri contenuti fra gli elettrodi); infatti solo con queste dimensioni degli elettrodi si ha, nei due casi, la presenza di un equivalente di elettrolita fra essi

$$10^{-2} \text{ N} \times 100 \text{ l} = 1 \text{ equivalente di acido acetico}$$

$$10^{-3} \text{ N} \times 1000 \text{ l} = 1 \text{ equivalente di acido acetico}$$

È ovvio che in pratica non è pensabile fare misure con celle i cui elettrodi abbiano superficie di 10 o 100 m², e siano, per di più, perfettamente paralleli!

La dimostrazione della formula che lega χ a Λ_c è la seguente:

Se abbiamo una soluzione di un elettrolita di normalità N e per essa misuriamo un valore di χ , che come riportato nelle pagine precedenti corrisponde alla conducibilità di 1 cm^3 di soluzione, possiamo ovviamente dire che la conducibilità di 1 litro (cioè 1000 cm^3) di tale soluzione sarà pari a $\chi \cdot 1000$. Se adesso vogliamo calcolare la conducibilità che si avrebbe per una soluzione 1 equivalente/litro dell'elettrolita, possiamo impostare la proporzione:

$$N : (\chi \cdot 1000) = 1 : \Lambda_c$$

Da cui:

$$\Lambda_c = \frac{\chi \cdot 1000}{N}$$

Note:

- Si adopera la Normalità N in quanto si deve tener conto della diversa capacità di trasporto degli ioni a seconda che siano mono o plurivalenti. Ad esempio se prendiamo una soluzione 1 M di NaCl essa contiene 1 mole/Litro di ioni Na^+ che trasportano 1 mole di cariche positive (o, il ché è lo stesso, contiene 1 mole di ioni Cl^- che trasportano 1 mole di cariche negative).

- Se prendessimo CaCl_2 1M, invece, esso libererebbe 1 mole di ioni Ca^{+2} che trasportano 2 moli di cariche positive (o, il ch      lo stesso, libererebbe 2 moli di ioni Cl^- che trasportano ovviamente 2 moli di cariche negative). Se utilizziamo solo elettroliti uni-univalenti il problema della distinzione tra molarit   e normalit   non si pone.

In base a quanto detto, Λ_c potrebbe quindi essere vista come la conducibilit   globale che ha 1 equivalente di un elettrolita in qualunque volume si trovi disciolto. Da ci   risulterebbe che per elettroliti forti Λ_c dovrebbe essere costante. Ricordiamo per   che in soluzioni concentrate non possono essere trascurate le interazioni tra le particelle di soluto.

CONDUCIBILIT   DELLE SOLUZIONI ELETTROLITICHE LEGGE DELL'INDIPENDENTE MIGRAZIONE DEGLI IONI

Il fatto che mentre l'acqua distillata non conduceva praticamente la corrente, mentre le soluzioni acquose di acidi, basi e sali mostravano una conducibilit   fu osservato sin dalle origini delle ricerche di carattere elettrochimico. Ad esempio Davy nel 1821 trov   che *“il potere conduttivo dei migliori fluidi conduttori deve essere alcune centinaia di migliaia di volte minore di quello dei metalli peggior conduttori”*. Uno dei principali errori in queste prime misure era l'uso di corrente continua con conseguenti concomitanti fenomeni di elettrolisi (polarizzazione degli elettrodi).

Un miglioramento si ebbe con l'applicazione di un dispositivo costruito sulla falsariga di quanto utilizzato nella telegrafia elettrica dal suo inventore C. Wheatstone, dispositivo chiamato appunto "ponte di Wheatstone". La variazione ad esso che in seguito apportò Kohlrausch fu essenzialmente quella di utilizzare una corrente alternata, il ché, come detto nel paragrafo precedente, eliminava del tutto qualsiasi effetto di polarizzazione.

Gli studi di conducibilità delle soluzioni elettrolitiche furono iniziati dal fisico tedesco F. Kohlrausch nel 1868 e proseguirono negli anni seguenti. Egli innanzi tutto controllò la temperatura nel corso dei suoi esperimenti, fissandola in genere a 18 °C. Misurò quindi la conducibilità dell'acqua accuratamente distillata trovando un valore assai piccolo (anche se non del tutto nullo). Fu Kohlrausch che introdusse la conducibilità equivalente e ne vide l'aumento al diminuire della concentrazione di un elettrolita fino ad un valore limite massimo Λ_{∞} .

La memoria in cui enunciò la sua legge della indipendente migrazione degli ioni è del 1876. Nell'introduzione egli affermava:

“L'acqua pura non possiede una apprezzabile conducibilità e quindi è naturale considerare la conducibilità delle soluzioni acquose dovuta non all'acqua ma alle particelle in essa disciolte.

Questa maniera di vedere è comune oggi a molti fisici (p.e. Hittorf). In accordo a ciò l'acqua agisce solo come un mezzo in cui avviene lo spostamento elettrolitico e la resistenza elettrica della soluzione dovrebbe consistere nella resistenza di attrito che gli elementi del sale che migrano subiscono tra di essi e contro le particelle dell'acqua.

Se la soluzione è molto diluita questa resistenza sarà dovuta principalmente alle particelle dell'acqua. Da ciò si sarebbe tentati di concludere – e questa è una conclusione che a mia conoscenza nessuno ha mai raggiunto sino ad ora – che in ogni soluzione diluita ogni elemento elettrochimico (ad esempio idrogeno, cloro o un radicale come NO^3) ha una resistenza perfettamente definita che gli è propria, indipendentemente dal corpo da cui esso è elettrolizzato. Poiché però conosciamo poco sulla natura delle soluzioni è chiaro che una tale assunzione può essere giustificata solo da una verifica sperimentale”.

Nella memoria Kohlrausch passava quindi a considerare due soluzioni elettrochimicamente equivalenti, contenenti cioè un ugual numero di molecole elettrochimiche in volumi uguali. I due elettroliti erano scelti in maniera da avere un componente in comune, di velocità u_0 . Nei due elettroliti tale componente era accoppiato con altre due parti le cui velocità erano u_1 e u_2 . Se l'ipotesi sopra detta era vera, la conducibilità equivalente delle due soluzioni doveva essere rispettivamente:

$$\Lambda_1 = u_0 + u_1; \Lambda_2 = u_0 + u_2.$$

Dividendo membro a membro:

$$\frac{\Lambda_1}{\Lambda_2} = \frac{u_0 + u_1}{u_0 + u_2}$$

D'altro canto Hittorf aveva definito numero di trasporto ad esempio per il componente 0 in un suo composto il rapporto:

$$n = \frac{u_0}{u_0 + u}$$

Mettendo insieme le due relazioni:

$$\frac{\Lambda_1}{\Lambda_2} = \frac{u_0 + u_1}{u_0 + u_2} = \frac{\left(\frac{u_0}{u_0 + u_2} \right)}{\left(\frac{u_0}{u_0 + u_1} \right)} = \frac{n_2}{n_1}$$

“Quindi la nostra ipotesi richiede che la conducibilità di soluzioni elettrochimicamente equivalenti di due elettroliti che hanno un componente in comune vari in maniera inversamente proporzionale rispetto al numero di trasporto del componente in comune; od anche che il prodotto della conducibilità di ogni soluzione moltiplicato per il corrispondente numero di trasporto del componente in comune debba essere uguale ($\Lambda_1 \cdot n_1 = \Lambda_2 \cdot n_2$). Questa conclusione è verificata dalla elaborazione di tutti i dati relativi a elettroliti di acidi univalenti a mia disposizione”.

	Λ_1	n_1		Λ_2	n_2	$\frac{\Lambda_1}{\Lambda_2}$	$\frac{n_2}{n_1}$
KCl	977	0.510	NaCl	807	0.63	1.21	1.23
“	“	“	NH ₄ Cl	949	0.51	1.03	1.00
“	“	“	Ca $\frac{1}{2}$ Cl	742	0.68	1.32	1.33
“	“	“	Mg $\frac{1}{2}$ Cl	712	0.69	1.37	1.35
“	“	“	Ba $\frac{1}{2}$ Cl	800	0.62	1.22	1.22
“	“	“	Sr $\frac{1}{2}$ Cl	777	0.65	1.26	1.27
“	“	“	HCl	3230	0.161	0.302	0.316
KNO ₃	927	0.495	AgNO ₃	810	0.53	1.14	1.07
“	“	“	HNO ₃	3360	0.142	0.275	0.287
KBr	1044	0.514	HBr	3100	0.178	0.329	0.346
KI	1048	0.50	HI	3190	0.258	0.328	0.516
KCl	977	0.490	KBr	1044	0.486	0.94	0.99
“	“	“	KI	1048	0.50	0.93	1.02
“	“	“	KNO ₃	927	0.505	1.05	1.03
“	“	“	KClO ₃	843	0.55	1.16	1.12
“	“	“	KAc	699	0.676	1.40	1.38

Oltre alla elaborazione originale di Kohlrausch - nella versione riportata su "*The fundamentals/ laws of Electrolytic Conduction*, 1899 (Goodwin ed.) - la verifica sperimentale della legge della indipendente migrazione degli ioni può essere data dal seguente tipo di analisi dei dati (riportata su quasi tutti i libri di testo).

— Differenze fra le conducibilità equivalenti a diluizione infinita di coppie di elettroliti con uguale catione ed anione diverso, e con uguale anione e catione diverso

Coppie di elettroliti con uguale catione e anioni diversi	Λ_0 $\Omega^{-1} cm^2$	$\Delta \Lambda_0$	Coppie di elettroliti con uguale anione e cationi diversi	Λ_0 $\Omega^{-1} cm^2$	$\Delta \Lambda_0$
KNO_3 KCl	144,9 149,8	4,9	KNO_3 $LiNO_3$	144,9 110,1	34,8
$LiNO_3$ $LiCl$	110,1 115,0	4,9	$KClO_3$ $LiClO_3$	138,1 103,3	34,8
$NaNO_3$ $NaCl$	121,5 126,4	4,9	KCl $LiCl$	149,8 115,0	34,8
NH_4NO_3 NH_4Cl	144,8 149,7	4,9	KBr $LiBr$	151,6 116,8	34,8

Dalla legge di Kohlrausche dalla determinazione dei numeri di trasporto è possibile ricavare la conducibilità equivalente a diluizione infinita delle singole specie ioniche (vedi Tabella)

Tabella 2 - Conducibilità equivalente λ^0 ($ohm^{-1} cm^2 equivalenti^{-1}$) di alcune specie ioniche in soluzione acquosa, a 25°C.

Ione	λ^0	Ione	λ^0	Ione	λ^0	Ione	λ^0
<i>(cationi)</i>				<i>(anioni)</i>			
$H_3O^+ (H^+)$	349,85	$1/2 Hg^{2+}$	63,6	OH^-	197,60	HCO_3^-	44,5
K^+	73,50	$1/2 Ca^{2+}$	59,5	CN^-	82,9	CH_3COO^-	40,9
NH_4^+	73,40	$1/2 Co^{2+}$	55,0	Br^-	78,17	IO_3^-	40,75
Ag^+	61,92	$1/2 Mg^{2+}$	53,1	Cl^-	76,35	$H_2PO_4^-$	36,0
Na^+	50,15	$1/2 Fe^{2+}$	53,0	NO_3^-	71,44	$1/2 CrO_4^{2-}$	83,0
Li^+	38,64	$1/2 Zn^{2+}$	52,8	ClO_3^-	64,6	$1/2 SO_4^{2-}$	80,0
$1/2 Pb^{2+}$ (27)	70,0	$1/3 Fe^{3+}$	68,0	MnO_4^-	61,0	$1/2 CO_3^{2-}$	69,3
$1/2 Ba^{2+}$	63,6	$1/3 Cr^{+3}$	67,0	F^-	55,4	$1/2 ossalico^{2-}$	24,0

LA POSSIBILE SPIEGAZIONE DI DIVERSI DATI SPERIMENTALI

In precedenza abbiamo visto come in un versante che potremmo definire chimico-fisico Raoult fosse arrivato all'idea che “la diminuzione delle altezze capillari, l'accrescimento delle densità, la contrazione del protoplasma, l'abbassamento del punto di congelamento, in breve in breve la maggior parte degli effetti fisici prodotti dai sali sull'acqua dissolvente sono la somma degli effetti prodotti separatamente dai radicali elettropositivi e elettronegativi” (per ricordare le affermazioni di Raoult del 1885).

In questo breve excursus nell'elettrochimica abbiamo incontrato modelli e ipotesi per spiegare i fenomeni dell'elettrolisi e della conducibilità delle soluzioni elettrolitiche in cui appariva sempre più forte la tentazione di considerare le parti che costituivano gli acidi le basi e i sali in qualche misura indipendenti tra di loro, una volta sciolte in soluzione acquosa. Questa ipotesi sicuramente doveva apparire troppo forte ma ugualmente a suggerirla contribuivano anche altri fatti, quali ad esempio la osservazione già da parte di Faraday che anche forze elettromotrici piccole erano in grado di provocare l'elettrolisi. Del resto anche Hittorf aveva effettuato le sue misure di numeri di trasporto con correnti molto deboli. Appariva quindi possibile concludere che la ionizzazione aveva luogo in acqua senza spese notevoli di energia elettrica.

Tra i primi che esplicitò questa ipotesi fu nel 1857 il celebre fisico tedesco R. Clausius, che propose appunto l'idea che in qualche maniera alcune molecole in soluzione fossero già parzialmente libere prima della imposizione di un campo elettrico. Questa ipotesi nasceva in Clausius anche dal parallelismo che egli vedeva col movimento delle particelle di un gas dovuto al calore (non dimentichiamo che lo stesso Clausius fu tra i pionieri della termodinamica e della cosiddetta teoria cinetico-molecolare). Egli era in qualche misura portato a pensare a molecole che costantemente urtavano le une con le altre e scambiavano le proprie posizione. In questo speculazione poteva essere confortato da una precedente affermazione di un chimico inglese A. Williamson che nel 1851 aveva parlato di radicali chimici che scambiano la propria posizione nelle reazioni di doppio scambio e generalizzando aveva affermato che *“in qualsiasi aggregato di molecole di ogni composto ha luogo un continuo interscambio tra gli elementi contenuti in esse”*. Questa *“ipotesi di Williamson Clausius”*, come venne all'epoca chiamata fu ad esempio abbracciata con convinzione da Hittorf e fu leggendo gli scritti di quest'ultimo che Arrhenius ne venne anni dopo a conoscenza. Un aspetto in particolare aveva colpito Hittorf, l'analogia tra il comportamento delle soluzioni e quello dei gas.

Egli scrisse: “*L’analogia tra le sostanze in soluzione e i gas si pone con forza all’attenzione di ognuno interessato allo studio esatto dei fenomeni in soluzione*”. Ricordiamo come tale analogia costituì anche la base degli studi di van’t Hoff sulla pressione osmotica.

A tutto ciò si univa ora la legge di Kohlrausch, che di nuovo sembrava suggerire l’indipendenza in soluzione delle parti, cariche, costituenti i sali. Colui che diede una prima completa interpretazione di questa serie di dati diversi nella sua teoria della dissociazione elettrolitica fu lo svedese Svante Arrhenius.