

Nascita della teoria della dissociazione elettrolitica

Come è noto la teoria della dissociazione elettrolitica è dovuta al chimico-fisico svedese Svante Arrhenius (1859-1927). La sua prima sia pur incompleta enunciazione fu inserita all'interno della dissertazione che lo stesso Arrhenius tenne per il conseguimento della laurea in Chimica nel 1883 all'Università di Uppsala. Arrhenius in realtà dopo un iniziale periodo ad Uppsala prima come allievo del chimico Cleve (più interessato alla pratica sperimentale che agli aspetti teorici) e poi del fisico Thalen (successore e discepolo di Angstrom e dedito prevalentemente agli studi spettrali e alla misura delle lunghezze d'onda) si era trasferito a Stoccolma dove era stato accolto dal fisico Edlund che si occupava essenzialmente di elettricità. Fu qui che Arrhenius intraprese la sua prima ricerca indipendente sulla conducibilità delle soluzioni elettrolitiche. Il suo primo scopo fu quello di studiare se si potesse determinare la massa molecolare di sostanze organiche, quale lo zucchero di canna, tramite misure dell'abbassamento di conducibilità che esse causavano se aggiunte a soluzioni acquose di sali di conosciuta conducibilità (il metodo crioscopico di Raoult verrà pubblicato solo nel 1882). Questo primo originale studio (per altro rivelatosi infruttuoso) spinse comunque Arrhenius verso lo studio della conducibilità delle soluzioni di sali, acidi e basi, al variare delle condizioni sperimentali.

Fu proprio la conducibilità delle soluzioni elettrolitiche l'argomento che egli affrontò nella già ricordata tesi discussa ad Uppsala nel giugno del 1883.

In tale lavoro (pubblicato poi nel 1884 col titolo "Ricerche sulla conducibilità galvanica degli elettroliti") Arrhenius descrisse innanzi tutto gli aspetti sperimentali della sua ricerca, condotta su soluzioni di acidi, basi e sali di concentrazione anche molto bassa (fino a $5 \cdot 10^{-4}$ N e oltre), utilizzando non il ponte di Kohlrausch ma un diverso strumento messo a punto dallo stesso Edlund. Seguivano quindi le sue conclusioni, numerate in 56 "tesi". Innanzitutto, confermando i dati di Kohlrausch, egli trovò che per soluzioni diluite la conducibilità specifica (χ) in molti casi era quasi proporzionale alla concentrazione (tesi 1). Inoltre stabilì che la soluzione diluita di 2 sali aveva una conducibilità pari alla somma di quelle misurate separatamente per i due sali alla stessa concentrazione (tesi 2) e che la conducibilità di una soluzione era pari alla somma della conducibilità del soluto più quella del solvente (tesi 3). Se queste tre leggi non erano osservate ciò era dovuto ad una azione chimica tra le sostanze in soluzione. La resistenza elettrica di una soluzione elettrolitica cresceva inoltre con il crescere della viscosità della soluzione e con la complessità degli ioni (tesi 7-9).

Nella seconda parte del suo lavoro Arrhenius presentò alcune considerazioni di carattere teorico, citando innanzi tutto le ipotesi avanzate precedentemente da Williamson e Clausius, che su due diversi versanti avevano proposto che una piccola frazione delle parti costituenti un sale potesse essere già scissa anche prima del passaggio di corrente in una soluzione. Di seguito Arrhenius illustrò la sua ipotesi secondo cui le molecole di una sostanza in soluzione potessero essere in parte “inattive” in parte “attive”. L’acqua, le molecole attive e quelle inattive erano tra loro in equilibrio e diluendo si aveva un aumento della parte attiva e una diminuzione di quella inattiva (tesi 15). In questo stadio Arrhenius non si lanciò in ipotesi più ardite sulla natura di tali due classi di molecole. Egli introdusse comunque un “coefficiente di attività” come “il rapporto tra il numero di ioni che ci sono in un elettrolita e quello che ci sarebbe se la sostanza fosse completamente trasformata in molecole attive”. Notiamo qui come si stia definendo in maniera più sfumata quello che più tardi verrà chiamata “grado di ionizzazione” (Arrhenius dirà in seguito di aver scelto l’espressione ‘coefficiente di attività’ per prudenza) e come invece il termine scelto avrebbe assunto successivamente un significato diverso nell’ambito della trattazione degli elettroliti forti, che al momento e per molti decenni ancora non risultavano concettualmente distinti rispetto ai deboli.

Continuando la breve analisi del lavoro di tesi di Arrhenius, troviamo nella parte finale alcune applicazioni di quanto enunciato nella prima parte: date fissate quantità relative di ioni A, B, C e D, la conducibilità misurata era indipendente dalla forma di originale di combinazione, AB e CD, oppure AD e BC (tesi 23). Ogni sale sciolto in acqua risultava parzialmente diviso e la percentuale di dissociazione era maggiore quanto maggiore era la diluizione (tesi 29). La dissociazione diveniva completa a diluizione infinita (tesi 31). Acidi forti spostavano acidi deboli dai loro sali (tesi 34).

Sottolineiamo come in tutto il lavoro non appaia esplicita e forse ancora completamente chiara l'idea di una effettiva dissociazione in ioni, ma che indubbiamente essa era in nuce già presente.

Dal punto di vista accademico la tesi non ebbe una accoglienza completamente positiva. Essa venne approvata senza lode, il ché avrebbe significato la preclusione per Arrhenius della carriera universitaria. Nella commissione era presente in particolare Cleve che mostrò inizialmente forti perplessità ad accettare l'idea che in una soluzione di cloruro di potassio il 'potassio' e il 'cloro' fossero separati e giustificò più tardi le sue riserve con la difficile collocazione delle tematiche chimico-fisiche tra la Fisica e la Chimica propriamente dette.

Arrhenius nel 1884 spedì la sua tesi a importanti scienziati stranieri quali Clausius, Kohlraush e Ostwald. Da essi ebbe in genere cortesi risposte (“*mi trattarono come un collega e non uno studente sciocco*”) ma fu in particolare Ostwald a prestare interesse alle ricerche del giovane scienziato svedese. Ostwald, all’epoca all’Università di Riga, si occupava dell’effetto che avevano gli acidi nell’accelerare alcune reazioni chimiche, quali l’idrolisi dell’acetato di metile o la inversione delle soluzioni acquose di zucchero di canna. Aveva notato una relazione tra la forza degli acidi e la velocità del processo che catalizzavano. La lettura della tesi di Arrhenius gli fece notare un’altro parallelismo tra la forza degli acidi e la conducibilità delle soluzioni elettrolitiche. Pochi mesi dopo andò a trovare Arrhenius ad Uppsala e da lì nacque una stretta ed amichevole cooperazione tra i due. In particolare Ostwald offrì ad Arrhenius una posizione accademica a Riga e grazie a tale riconoscimento lo scienziato svedese poté essere nominato associato in Chimica-Fisica all’Università di Uppsala. Successivamente Arrhenius ottenne una borsa di studio dall’Accademia delle Scienze svedese per poter viaggiare presso altri studiosi all’estero, borsa che Arrhenius sfruttò per visitare Ostwald a Riga (e poi a Lipsia), Kohlrausch a Wurzburg, Boltzmann a Graz e quindi nel 1888 van’t Hoff ad Amsterdam, durante quelli un po’ enfaticamente vennero poi definiti “gli anni meravigliosi” della Chimica Fisica.

Il primo contatto di Arrhenius con le ricerche di van't Hoff avvenne in realtà durante il suo soggiorno a Wurzburg nel marzo 1887. Lì lesse la memoria dello scienziato olandese (pubblicata alcuni mesi prima), in cui, come già illustrato in una lezione precedente, veniva applicata la legge di Avogadro alle soluzioni acquose. In particolare per la pressione osmotica van't Hoff aveva dedotto la relazione matematica $PV = iRT$ in cui i valeva 1 per molte sostanze ma poteva variare per soluzioni acquose di acidi, basi e sali, evidenziando una “deviazione dall'idealità” del sistema. Il fattore i era stato poi ricavato numericamente da van't Hoff sulla base dei dati crioscopici di Raoult.

La lettura della memoria di van't Hoff chiarificò definitivamente ad Arrhenius i termini del problema. Egli scrisse immediatamente una lettera allo scienziato di Amsterdam (30 marzo 1887). In essa affermava:

***“Il vostro articolo mi ha chiarito completamente la costituzione delle soluzioni. Se ad esempio il cloruro di sodio fosse normale nel suo comportamento, cioè se fosse costituito da molecole semplici, il coefficiente i dovrebbe essere uguale a 1. Ma poiché tale fattore risulta decisamente maggiore di 1, la spiegazione più naturale è affermare che NaCl è parzialmente dissociato, così come I_2 si dissocia ad alta temperatura. Questa assunzione potrebbe sembrare molto ardita, se non fosse che anche su altre basi si sia portati ad assumere che gli elettroliti si decompongano nei loro ioni.*”**

Questi ioni sono carichi elettricamente e quindi non possiamo dire che in soluzione ci sono Na e Cl liberi. D'altro canto la loro carica non influenza la pressione da loro esercitata sulle pareti.... In accordo con tale assunzione della decomposizione degli elettroliti in ioni, il coefficiente i deve assumere valore tra 1 e il numero degli ioni. Questo sembra confermato: infatti il coefficiente si avvicina a 2 per NaCl, KCl, NaOH ecc. che dovrebbero liberare 2 ioni; per Ba(OH)₂, CaCl₂ ecc. che liberano 3 ioni, i si avvicina a 3 e così via.... Noi possiamo pensare di calcolare i dalla conducibilità ed è quello che cercherò di fare. Quelle che ho chiamato nel mio articolo del 1884 molecole attive sono quindi molecole dissociate. Una delle proposizioni da me stabilite in tale circostanza dovrebbe essere ora riscritta come: in tutta probabilità tutti gli elettroliti sono completamente dissociati ad estrema diluizione”.

Van't Hoff accolse favorevolmente l'idea e replicò ad Arrhenius (7 aprile 1887): “La vostra affermazione che il numero degli ioni coincide approssimativamente con i e che anche la conducibilità aumenta con i , si accorda con le esperienze che conosco”. Egli proseguì affermando di aver precedentemente pensato che la dissociazione in ioni fosse confinata a piccole porzioni del sale, ma confessò di non vedere grandi difficoltà nell'assumere una percentuale di dissociazione più grande.

Arrhenius replicò nuovamente il 13 aprile, raccontando di aver parlato a Wurzburg con altri scienziati, che, pur favorevoli personalmente alla nuova teoria, gli avevano però preannunciato una opposizione da parte della maggioranza dei chimici. Egli continuava: *“E’ vero che Clausius ed altri hanno finora assunto che solo una piccola quantità di elettrolita sia dissociato in soluzione. Ma la sola ragione per tale limitazione è una avversione all’idea di una dissociazione anche a bassa temperatura. Nel mio lavoro sulla conducibilità degli elettroliti sono arrivato alla conclusione che a diluizione notevole tutti i sali dovrebbero consistere di molecole semplici conduttrici. Ma le molecole conduttrici sono in accordo all’ipotesi di Clausius-Williamson dissociate; quindi a diluizione estrema tutte le molecole di un sale sono completamente dissociate. Il grado di dissociazione può essere semplicemente calcolato a partire da questa assunzione considerando il rapporto tra la conducibilità molecolare della soluzione in questione e quella a diluizione estrema”*. In queste affermazioni possiamo ritrovare il cuore della nuova teoria.

La sintonia dei due scienziati si tradusse pochi mesi dopo nella pubblicazione di due articoli basati sulla teoria, sulla nuova rivista fondata a Lipsia lo “*Zeitschrift fur physikalische Chemie*”, di cui Ostwald e van’t Hoff furono i primi responsabili scientifici. Nel suo articolo van’t Hoff sostanzialmente ripresentò in maniera più sistematica la sua trattazione termodinamica della pressione osmotica e dell’abbassamento crioscopico.

Nel riformulare la sua già citata relazione $PV = iRT$ egli stavolta affermava come fosse stato Arrhenius a fargli notare che il valore di i potesse essere legato alla decomposizione degli elettroliti in ioni.

Su un successivo fascicolo della rivista comparve l'articolo di Arrhenius intitolato "Sulla dissociazione di sostanze disciolte in acqua". Nell'articolo Arrhenius trovava la relazione tra i e il grado di dissociazione da lui introdotto, vale a dire $i = 1 + (k-1)\alpha$. Poiché α era calcolabile come il rapporto tra la conducibilità molecolare della soluzione e quella a diluizione infinita (λ_c/λ_∞), dalle misure di conducibilità si aveva una possibilità di ricavare i , che d'altro canto era, come aveva già fatto vedere van't Hoff, calcolabile anche dai dati colligativi (ad esempio da quelli crioscopici). Questa duplice maniera di ottenere il valore di i consentiva un confronto indipendente tra i due approcci. La sostanziale coincidenza dei due valori per molti elettroliti suonava come una conferma dell'ipotesi ionica (vedi tabella).

($i = t | 18.5$ und $i = 1 + (k - 1) \alpha$). Die untersuchten Körper sind in vier Hauptabteilungen zusammengestellt: 1) Nicht-Leiter, 2) Basen, 3) Säuren, 4) Salze.

1. Nichtleiter.				
Substanz	Formel	α	$i = t 18.5$	$i = 1 + (k - 1) \alpha$
Methylalkohol	CH_3OH	0.00	0.94	1.00
Äthylalkohol	C_2H_5OH	0.00	0.94	1.00
Butylalkohol	C_4H_9OH	0.00	0.93	1.00
Glycerin	$C_3H_5(OH)_3$	0.00	0.92	1.00
Mannit	$C_6H_{14}O_6$	0.00	0.97	1.00
Invertzucker	$C_6H_{12}O_6$	0.00	1.04	1.00
Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$	0.00	1.00	1.00
Phenol	C_6H_5OH	0.00	0.84	1.00
Aceton	C_3H_6O	0.00	0.92	1.00
Äthyläther	$(C_2H_5)_2O$	0.00	0.90	1.00
Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	0.00	0.96	1.00
Acetamid	$C_2H_5ONH_2$	0.00	0.96	1.00
2. Basen.				
Baryt	$Ba(OH)_2$	0.84	2.69	2.67
Strontian	$Sr(OH)_2$	0.86	2.61	2.72
Kalk	$Ca(OH)_2$	0.80	2.59	2.59
Lithion	$LiOH$	0.83	2.02	1.83
Natron	$NaOH$	0.88	1.96	1.88
Kali	KOH	0.93	1.91	1.93
Thallion	$TlOH$	0.90	1.79	1.90
Tetramethylammoniumhydrat	$(CH_3)_4NOH$	—	1.99	—
Tetraäthylammoniumhydrat	$(C_2H_5)_4NOH$	0.92	—	1.92
Ammoniak	NH_3	0.01	1.03	1.01
Methylamin	CH_3NH_2	0.03	1.00	1.03
Trimethylamin	$(CH_3)_3N$	0.03	1.09	1.03
Äthylamin	$C_2H_5NH_2$	0.04	1.00	1.04
Propylamin	$C_3H_7NH_2$	0.04	1.00	1.04
Anilin	$C_6H_5NH_2$	0.00	0.83	1.00
3. Säuren.				
Chlorwasserstoff	HCl	0.90	1.98	1.90
Bromwasserstoff	HBr	0.94	2.03	1.94
Jodwasserstoff	HJ	0.96	2.03	1.96
Kieselfluorwasserstoff	H_2SiF_6	0.75	2.46	1.75
Salpetersäure	$HN O_3$	0.92	1.94	1.92
Chlorsäure	$HCl O_3$	0.91	1.97	1.91
Überchlorsäure	$HCl O_4$	0.94	2.09	1.94
Schwefelsäure	$H_2S O_4$	0.60	2.06	2.19
Selensäure	$H_2S e O_4$	0.66	2.10	2.31
Phosphorsäure	$H_3P O_4$	0.08	2.32	1.24
Schweflige Säure	$H_2S O_3$	0.14	1.03	1.28

Substanz	Formel	α	$i = t 18.5$	$i = 1 + (k - 1) \alpha$
Schwefelwasserstoff	H_2S	0.00	1.04	1.00
Jodsäure	$HJ O_3$	0.73	1.30	1.73
Phosphorige Säure	$P(OH)_3$	0.46	1.29	1.46
Borsäure	$B(OH)_3$	0.00	1.11	1.00
Cyanwasserstoff	HCN	0.00	1.05	1.00
Ameisensäure	$HCOOH$	0.03	1.04	1.03
Essigsäure	CH_3COOH	0.01	1.03	1.01
Buttersäure	C_3H_7COOH	0.01	1.01	1.01
Oxalsäure	$(COOH)_2$	0.25	1.25	1.49
Weinsäure	$C_4H_6O_6$	0.06	1.05	1.11
Äpfelsäure	$C_4H_6O_5$	0.04	1.08	1.07
Milchsäure	$C_3H_5O_3$	0.03	1.01	1.03

4. Salze.

Chlorkalium	KCl	0.86	1.82	1.86
Chlornatrium	$NaCl$	0.82	1.90	1.82
Chlorlithium	$LiCl$	0.75	1.99	1.75
Chlorammonium	NH_4Cl	0.84	1.88	1.84
Jodkalium	KJ	0.92	1.90	1.92
Bromkalium	KBr	0.92	1.90	1.92
Cyankalium	KCN	0.88	1.74	1.88
Kaliumnitrat	KNO_3	0.81	1.67	1.81
Natriumnitrat	$NaN O_3$	0.82	1.82	1.82
Ammoniumnitrat	NH_4NO_3	0.81	1.73	1.81
Kaliumacetat	$K C_2H_3O_2$	0.83	1.86	1.83
Natriumacetat	$Na C_2H_3O_2$	0.79	1.73	1.79
Kaliumformiat	$KCHO_2$	0.83	1.90	1.83
Silbernitrat	$AgNO_3$	0.86	1.60	1.86
Kaliumchlorat	$KClO_3$	0.83	1.78	1.83
Kaliumcarbonat	K_2CO_3	0.69	2.26	2.38
Natriumcarbonat	Na_2CO_3	0.61	2.18	2.22
Kaliumsulfat	K_2SO_4	0.67	2.11	2.33
Natriumsulfat	Na_2SO_4	0.62	1.91	2.24
Ammoniumsulfat	$(NH_4)_2SO_4$	0.59	2.00	2.17
Kaliumoxalat	$K_2C_2O_4$	0.66	2.43	2.32
Chlorbaryum	$BaCl_2$	0.77	2.63	2.54
Chlorstrontium	$SrCl_2$	0.75	2.76	2.50
Chlorcalcium	$CaCl_2$	0.75	2.70	2.50
Kupferchlorid	$CuCl_2$	—	2.58	—
Zinkchlorid	$ZnCl_2$	0.70	—	2.40
Baryumnitrat	$Ba(NO_3)_2$	0.57	2.19	2.13
Strontiumnitrat	$Sr(NO_3)_2$	0.62	2.23	2.23
Calciumnitrat	$Ca(NO_3)_2$	0.67	2.02	2.33
Bleinitrat	$Pb(NO_3)_2$	0.54	2.02	2.08
Magnesiumsulfat	$MgSO_4$	0.40	1.04	1.40
Ferrosulfat	$FeSO_4$	0.35	1.00	1.35

La legge della diluizione e il problema degli elettroliti forti

Abbiamo accennato alle difficoltà che la teoria della dissociazione elettrolitica incontrò inizialmente. Un fattore che aiutò la sua accettazione fu la dimostrazione che anche per gli elettroliti in soluzione poteva essere applicata la legge degli equilibri chimici. Questo compito fu portato a termine dal “terzo moschettiere” di questo gruppo di “loner” (sia l'appellativo che il soprannome furono conati da alcuni più o meno fantasiosi contemporanei), vale a dire il già citato W. Ostwald. In un suo articolo del 1888 sempre sulla rivista “Zeitschrift für physikalische Chemie” egli affermava:

“Le ricerche di van't Hoff ed Arrhenius sulle soluzioni diluite hanno recentemente portato al riconoscimento di una completa analogia di queste con i gas. Una delle più notevoli conseguenze di questi studi è stato che composti usualmente considerati tenuti insieme dall'affinità chimica più forte, quali cloruro di potassio, acido cloridrico, idrossido di potassio devono essere ritenuti largamente dissociati in soluzioni diluite.

Poiché questo risultato è derivato a partire dalle leggi della termodinamica, esso non sembrerebbe lasciare alcuna spazio ad obiezioni. D'altro canto però, prima di accettare completamente un tale mutamento di ottica, abbiamo comunque il dovere di effettuare i test più convincenti per la sua verifica.

Un tale tipo di test dovrebbe dedurre le conseguenze più ampie possibili che discendono dalla teoria e confrontarle poi con la pratica. La presente comunicazione si colloca appunto in questa linea.

Se gli elettroliti sono dissociati in soluzione acquosa e quindi obbediscono a leggi analoghe a quelle dei gas, allora la legge della dissociazione che abbiamo appreso valida nel caso dei gas, dovrebbe essere applicabile anche alle soluzioni”.

Ostwald passò quindi ad elaborare la legge della dissociazione gassosa nel caso di un equilibrio di dissociazione di un elettrolita. L’espressione a cui arrivò fu la seguente:

$$\frac{m^2}{(1-m) \times V} = k$$

dove con m era indicato il grado di dissociazione e V rappresentava il volume in cui era disciolto 1 equivalente dell’elettrolita.

Poiché d'altro canto Arrhenius aveva mostrato come il grado di dissociazione era ricavabile dal rapporto tra conducibilità equivalente ad una certa concentrazione e conducibilità equivalente a diluizione infinita (nella simbologia di Ostwald $m=\mu/\mu_\infty$), risultava possibile da misure di conducibilità vedere se al variare della diluizione di un elettrolita si manteneva costante la costante dell'equilibrio.

Questa dimostrazione sperimentale fu portata avanti da Ostwald negli anni seguenti. Qui sotto riportiamo alcune serie di dati per un certo numero di acidi organici.

Tab. 1. Ameisensäure, $HCOOH$.

ν	$\mu_{\infty} = 376.$		
	μ	$100m$	$100k$
8	15.22	4.05	0.0214
16	21.19	6.63	0.0210
32	29.31	7.79	0.0206
64	40.50	10.78	0.0203
128	55.54	14.76	0.0200
256	75.66	20.12	0.0198
512	102.1	27.10	0.0197
1024	134.7	35.80	0.0195

$$K = 0.0214$$

Tab. 2. Essigsäure, $CH^3.COOH$.

ν	$\mu_{\infty} = 364.$		
	μ	$100m$	$100k$
8	4.34	1.193	0.00180
16	6.10	1.673	0.00179
32	8.65	2.380	0.00182
64	12.09	3.33	0.00179
128	16.99	4.68	0.00179
256	23.82	6.56	0.00180
512	32.20	9.14	0.00180
1024	46.00	12.66	0.00177

$$K = 0.00180$$

Tab. 8. Monochloressigsäure, $CH^3Cl.COOH$.

ν	$\mu_{\infty} = 362.$		
	μ	$100m$	$100k$
16	53.1	14.56	0.155
32	72.4	19.94	0.155
64	96.8	26.67	0.152
128	127.7	35.2	0.150
256	164.0	45.2	0.146
512	205.8	56.8	0.146
1024	249.2	68.7	0.147

$$K = 0.155$$

Tab. 9. Dichloressigsäure, $CHCl^2.COOH$.

ν	$\mu_{\infty} = 361.$		
	μ	$100m$	$100k$
32	253.1	70.2	5.17
64	290.7	80.5	5.20
128	317.5	88.0	5.04
256	337.0	93.4	5.16
512	352.2	97.6	—
1024	360.1	99.7	—

$$K = 5.14$$

Tale approccio si rivelò quindi fruttuoso per gli acidi deboli.

Per gli elettroliti più forti al contrario apparve evidente che la legge di Ostwald non poteva essere applicata. Si tentarono negli anni seguenti aggiustamenti più o meno convincenti ma una accettabile soluzione del problema la si raggiunse solo diversi decenni dopo, a partire dalle ricerche di P. Debye e E. Huckel. Questi trattarono il problema ipotizzando per gli elettroliti forti una dissociazione completa a qualsiasi concentrazione e spiegarono la non coincidenza tra la conducibilità equivalente per soluzioni più concentrate e quella a diluizione infinita con l'esistenza di interazioni elettrostatiche inter-ioniche. La loro teoria (che fu ulteriormente perfezionata da altri scienziati) definì per gli elettroliti forti il rapporto λ/λ_{∞} come coefficiente di conduttività e stabilì su basi semiempiriche che la relazione tra λ e λ_{∞} era del tipo $\lambda = \lambda_{\infty} - ac^{1/2}$, con c = normalità e a costante dipendente dalla temperatura e dal tipo di solvente.

Abbiamo ricordato sopra la definizione di “loner” che venne coniata per van't Hoff, Arrhenius, Ostwald ed in genere per i primi padri della Chimica-Fisica. Di tale gruppo di fondatori fece parte anche W. Nernst, di pochi anni di loro più giovane.

Come formazione Nernst fu un fisico che studiò in varie parti della Germania ed ebbe quindi modo di seguire le lezioni di docenti quali Boltzmann, Helmholtz e Kohlrausch. Fu presso quest'ultimo che si laureò nel 1887 a Wurzburg e fu qui che nacquero i suoi interessi nell'elettrochimica.

A Wurzburg conobbe anche Arrhenius, ospite in quel periodo di Kohlrausch. Arrhenius lo presentò a Ostwald e questi, una volta spostatosi da Riga a Lipsia, prese Nernst come suo assistente. A Lipsia, partendo dalla teoria della dissociazione elettrolitica di Arrhenius e dall'accettata analogia tra gas e soluzioni, Nernst iniziò nel 1888 ad occuparsi della relazione tra mobilità ionica, coefficienti di diffusione e forze elettromotrici nelle cosiddette celle di concentrazione. La fondamentale relazione tra forza elettromotrice e concentrazione ionica venne da lui elaborata già nel 1889. La forma con la quale la espresse nella più tarda conferenza per il conferimento del premio Nobel (1920) fu la seguente:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C}{c}$$

con R = costante dei gas; n = carica dello ione; F = costante di Faraday; C = costante dipendente dall'elettrodo; c = concentrazione molare dello ione. La ricordiamo qui in conclusione solo per creare in tal maniera un minimo aggancio con gli argomenti di elettrochimica accennati in altre parti del corso.