

Corpuscoli ed elettroni: verso un nuovo modello di reazione chimica (redox)

Eleonora Aquilini, Antonio Testoni

Società Chimica Italiana – Divisione di Didattica della Chimica
Scuola di didattica della chimica «Ulderico Segre»
17 Novembre 2022

Corpuscoli ed elettroni: verso un nuovo modello di reazione chimica (redox)

*“L'articolo di Thomson dell'ottobre **1897*** è uno **spartiacque** nella storia della scienza, nonché uno straordinario modello di chiarezza... Un'enorme quantità di **scienza del 20° secolo** prende le mosse da questo articolo e si può affermare che merita pienamente il plauso che ha ricevuto nel tempo.”*

(G.E. Smith, *J.J. Thomson and the electron: 1897-1899. An Introduction*)

* J.J. Thomson, *Cathode rays*, Philosophical Magazine, 1897

Corpuscoli ed elettroni: verso un nuovo modello di reazione chimica (redox)

Dal punto di vista **storico**, è assodato che:

*“La nascita della fisica dell’atomo fu un evento **rivoluzionario** per gli effetti sconvolgenti che produsse non solo sulle scienze fisiche, ma anche su quelle **chimiche** e biologiche”*

e che:

*“La credenza nella realtà della struttura discreta della materia, nel volgere di una **quindicina d’anni**, fu rafforzata da una serie impressionante di nuovi risultati teorici e sperimentali”*

(R. Maiocchi, *Ricerche sulla vittoria dell’atomismo nella fisica del primo Novecento*)

Corpuscoli ed elettroni: verso un nuovo modello di reazione chimica (redox)

Dal punto di vista **didattico**:

- Oggi ha ancora senso dare spazio a questioni, a teorie, a modelli così obsoleti, ormai ampiamente **superati** ?
- Perché dovremmo insegnare qualcosa che, in seguito, dovrà essere “**disappreso**” ?
- Non c'è il rischio di indurre idee “**fuorvianti**” nello studente alle prime armi ?
- Non è meglio puntare, fin da subito, su un insegnamento che sia **contenutisticamente più aggiornato** ?
- La questione del “**come si è arrivati alla conoscenza di...**” è importante? Oppure riteniamo che sia una questione del tutto secondaria rispetto ai contenuti della conoscenza medesima?

Corpuscoli ed elettroni: verso un nuovo modello di reazione chimica (redox)

*“Quella specie di elaborazione logica che contrassegna la materia trattata nello stadio della maturità non è l’unica possibile e quella la specie di organizzazione che si trova nel materiale scientificamente elaborato è di fatto **indesiderabile** finché la mente non abbia raggiunto un grado di maturità capace di comprendere perché si adotta proprio questa forma piuttosto che un’altra. In realtà, ciò che è strettamente logico dal punto di vista della materia trattata rappresenta le conclusioni di una **mente esperta ed educata**”*

(J. Dewey, *Come pensiamo*)

Corpuscoli ed elettroni: verso un nuovo modello di reazione chimica (redox)

“Siamo in presenza di un nuovo stato della materia, uno stato in cui la suddivisione della materia è portata al di là di quanto accade nel comune stato gassoso: uno stato in cui tutta la materia è di un solo genere. E questa materia è la sostanza con cui sono costituiti tutti gli elementi”

(J.J.Thomson, *Cathod rays*, **1897**)

Corpuscoli ed elettroni: verso un nuovo modello di reazione chimica (redox)

Nel **1834**, a conclusione delle sue indagini sui processi elettrolitici, **Faraday** giunse alle seguenti conclusioni:

- Le quantità delle sostanze che si consumano o che si formano nel corso dell'elettrolisi sono proporzionali alla quantità di elettricità che attraversava il circuito
- Per ogni peso equivalente delle sostanze prodotte/consumate viene impiegata una quantità fissa di elettricità (*un "faraday" pari a 96.496 coulomb*)

(1) ...the chemical power of a current of electricity is in direct proportion to the absolute quantity of electricity which passes
(2) ...the equivalent weights of bodies are simply those quantities of them which contain equal quantities of electricity

Corpuscoli ed elettroni: verso un nuovo modello di reazione chimica (redox)

Anche se il termine "atomo" compare occasionalmente nelle opere di **Faraday**, l'idea dell'atomo come corpuscolo solido indivisibile e impenetrabile che si muove nello spazio **vuoto** gli appariva oltremodo dubbia: «*Devo confessare* – scriveva Faraday in proposito nelle "Experimental researches in electricity" – *che **diffido** del termine atomo; poiché sebbene sia assai facile parlare di atomi, è molto difficile farsi un'idea precisa della loro natura*».

Corpuscoli ed elettroni: verso un nuovo modello di reazione chimica (redox)

«Nel **1881**, Hermann von **Helmholtz**, giunse a queste conclusioni: Il risultato più stupefacente della legge di Faraday è forse questo: **se accettiamo l'ipotesi** secondo cui le sostanze elementari sono composte di **atomi**, non possiamo non concludere che anche l'elettricità, sia positiva che negativa, è divisa in definite porzioni elementari che si comportano come **atomi di elettricità**.

Se facciamo di questa quantità definita di elettricità, che chiameremo **E**, la nostra **unità di misura dell'elettricità** - aggiunge Stoney - *probabilmente avremo fatto un passo molto importante nello studio dei fenomeni molecolari*», perché ad ogni legame chimico rotto all'interno di un elettrolita, secondo Stoney, corrisponde sempre una **stessa carica** (E) associata allo ione (+) ed allo ione (-) monovalenti.

(G.J.Stoney, *Of the "Electron," or Atom of Electricity*, 1894)

Corpuscoli ed elettroni: verso un nuovo modello di reazione chimica (redox)

Stoney, collegandosi al processo di revisione delle unità di misura elettriche avviato dalla British Association (1860), propose di costruire un nuovo sistema di unità di misura a partire da alcune «*unità fondamentali*» (costanti fisiche fondamentali). Due grandezze erano già state individuate: **c** e **G**. Nella ricerca di una terza grandezza che riguardasse i fenomeni elettrici, egli giunse ad una particolare lettura delle leggi di Faraday sull'elettrolisi, che lo portò ad individuare «*una singola definita quantità di elettricità, sempre presente e invariante rispetto al tipo di reazione elettrolitica*», che proprio per essere «*invariante*», si prestava ad essere «*l'unità di carica elettrica*», che andava ad aggiungersi a **c** e **G**.

Unità di carica elettrica = **Elettrone** (1891)

Corpuscoli ed elettroni: verso un nuovo modello di reazione chimica (redox)

Sulla base della **teoria cinetica dei gas** Stoney ricava il diametro di una “*molecola di gas*” che corrisponde a **circa 10^{-6} mm**, quindi il volume occupato da una molecola di gas è approssimativamente 10^{-18} mm³. Ragion per cui il numero ***N*** di molecole contenute in 1 mm³ di gas è $N = 10^{18}$ (in **1 dm³ → $N = 10^{24}$**).

Corpuscoli ed elettroni: verso un nuovo modello di reazione chimica (redox)

A questo punto, noto N , nota la massa M di 1 litro di H_2 (10^{-1} g) \rightarrow massa molecola $H_2 = 10^{-25}$ g, \rightarrow massa atomo $H = 0,5 \cdot 10^{-25}$ g. Nel caso dell'**elettrolisi dell'acqua**, 1 C di elettricità libera circa 10^{-5} g di H_2 \rightarrow **$0,5 \cdot 10^{-5}$ g di H**, ossia circa 10^{20} atomi di H. Dal momento che per ogni atomo di H reso libero corrisponde un legame rotto, il numero di legami rotti risulta anch'esso 10^{20} . Poiché ad ogni legame rotto corrisponde una carica unitaria E , si ottiene:

$$1 \text{ C} \approx 10^{20} E \rightarrow \mathbf{E = 10^{-20} \text{ C}}$$

A questa "unità di carica elettrica", Stoney (1891) diede il nome di **elettrone**.

Corpuscoli ed elettroni: verso un nuovo modello di reazione chimica (redox)

Come mai J.J.Thomson nel 1897, **non utilizza** questo valore di carica elettrica per ricavare la massa dei corpuscoli dei raggi catodici, visto che aveva già ricavato il valore del rapporto carica/massa? In altri termini: Come mai Thomson chiama le particelle dei raggi catodici «corpuscoli» e non «**elettroni**»?

Questo gli avrebbe permesso facilmente di avvalorare l'ipotesi di considerare i corpuscoli come particelle subatomiche.

Corpuscoli ed elettroni: verso un nuovo modello di reazione chimica (redox)

Thomson, tra il **1897** e il **1899**, intraprese un intenso programma di ricerca con l'obiettivo di ottenere una ***misura diretta della carica del corpuscolo*** (conseguentemente anche la massa) e del rapporto e/m. Non essendo riuscito in questo intento con i raggi catodici, Thomson prese in esame nuove fenomenologie in cui erano coinvolti corpuscoli con lo stesso rapporto carica/massa di quelli dei raggi catodici, ma che consentivano una misura diretta della carica. Le fenomenologie studiate riguardarono principalmente il comportamento di:

- 1) un gas investito da una radiazione di raggi X
- 2) una superficie metallica colpita da una radiazione ultravioletta
- 3) un filamento metallico o di carbone portato all'incandescenza

La tecnica innovativa che permise tali misure si basò sulla "***camera a nebbia di Wilson***".

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

«Gli esperimenti appena descritti, presi congiuntamente ai precedenti sul valore di m/e per i raggi catodici, mostrano che nei gas a basse pressioni l'elettricità negativa, anche se prodotta con mezzi diversi, è costituita da unità dotate ciascuna di una determinata carica negativa; l'entità di questa carica negativa è di circa $6 \cdot 10^{-10}$ unità elettrostatiche [$1,8 \cdot 10^{-19} \text{C}$] ed è uguale alla carica positiva trasportata dall'atomo di idrogeno nell'elettrolisi delle soluzioni. Nei gas a bassa pressione queste unità di carica elettrica negativa sono sempre associate a portatori di una determinata massa. Questa massa è estremamente piccola, essendo solo circa $1,4 \cdot 10^{-3}$ di quella dello ione idrogeno, la massa più piccola finora riconosciuta come capace di un'esistenza separata.»

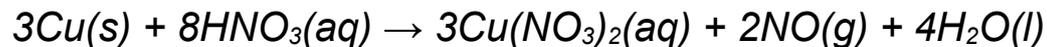
J.J. Thomson, *On the masses of the ions in Gases at low pressures*, 1899

«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.**»

Corpuscoli ed elettroni: verso un nuovo modello di reazione chimica (redox)

Da questa nuova visione dei processi elettrochimici, nel volgere di pochi anni si affermò anche un nuovo modo per **bilanciare** le reazioni basato sulla conservazione degli “*elettroni corpuscolo*”, cioè degli elettroni atomici. Un modo che si aggiunse ad altri metodi già messi a punto dai chimici nel corso della seconda metà del 1800, come ad esempio, il **metodo della conservazione della valenza**.

«...the generalization of oxidation to subsume valence increase in general and reduction to subsume valence decrease in general, the conserved quantity now became the **change in valence ΔV** :



oxidation: $[\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}} (\text{NO}_3)_2]: \Delta V = 2$

reduction: $[\text{H}(\text{N}^{\text{V}}\text{O}_3) \rightarrow \text{N}^{\text{II}}\text{O}]: \Delta V = 3$

and:

oxidation: $3[\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}} (\text{NO}_3)_2]$ net valence gain = $3 \times \Delta V = 3 \times 2 = 6$

reduction: $2[\text{H}(\text{N}^{\text{V}}\text{O}_3) \rightarrow \text{N}^{\text{II}}\text{O}]$ net valence loss = $2 \times \Delta V = 2 \times 3 = 6$

*This approach was first explicitly articulated by the American chemist, **Otis Coe Johnson**, in 1880*»*

* «Negative bonds and rule for balancing equations»

O.C. Johnson, *Negative bonds and rule for balancing equations*, 1880

By the *bonds* of an element is meant the *amount of oxidation* it has sustained, or a *bond* is the *measuring unit of oxidation*. The terms positive and negative are used *not* in an electrical but in a strictly numerical sense. The bonds of an element may always be ascertained with certainty by one of the following rules:—

(1.) Free elements have no bonds, and may be represented by zero, written thus— Cl^0 or Cl_2^0 , Ba^0 , Al^0 , &c.

(2.) Hydrogen in combination has always one bond, and it is positive, written thus, H^{I} .

(3.) Oxygen in combination has two bonds, always minus, written thus, $\text{O}^{-\text{II}}$.

(4.) The bonds of the metals in combination are usually plus. The most prominent exceptions are their combinations with hydrogen, $\text{Sb}^{-\text{III}}\text{H}^{+\text{III}}$, $\text{As}^{-\text{III}}\text{H}^{+\text{III}}$.

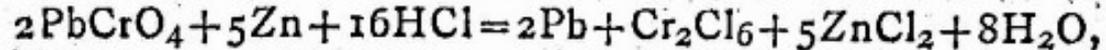
(5.) The sum of the bonds of any compound is always zero. Thus, $\text{H}^{\text{I}}\text{N}^{+\text{V}}\text{O}_3^{-\text{VI}}=0$; that is, the H has one positive bond, the N five positive bonds, and each atom of O has two negative bonds, and the three atoms have six negative bonds: six positive bonds added to six negative equals zero. In the same way, $\text{H}^{\text{I}}\text{Cl}^{+\text{V}}\text{O}^{-\text{VI}}=0$,

$\text{H}_2^{\text{II}}\text{S}^{+\text{VI}}\text{O}_4^{-\text{VIII}}=0$, $\text{H}_3^{\text{III}}\text{P}^{+\text{V}}\text{O}_4^{-\text{VIII}}=0$,

$\text{Ba}^{\text{II}}\text{O}_2^{-\text{IV}}\text{H}_2^{+\text{II}}=0$, $\text{Fe}_2^{\text{VI}}\text{O}_6^{-\text{XII}}\text{H}_6^{+\text{VI}}=0$,

$\text{Ba}^{\text{II}}\text{H}_4^{+\text{IV}}\text{P}_2^{+\text{X}}\text{O}_8^{-\text{XVI}}=0$.

An *oxidising agent* is one that can increase the number of bonds of some other substance; hence oxidation of one substance *must* involve the reduction of some other. The number of bonds gained by one are lost by the other. The real bonds are transferred from the oxidising to the reducing agent. Thus in the equation—



it can be proven that the ten bonds lost by the lead chromate are transferred to the zinc.

From these principles is derived a rule for writing equations, by which every equation involving oxidation may be balanced almost at a glance, if we know the products

W.T. Hall, *Oxidation-reduction reactions*, 1929

Dopo Thomson, il bilanciamento delle reazioni redox con il metodo delle due semi-reazioni basato sulla conservazione degli elettroni atomici, si impose a quello proposto da Johnson basato sulla conservazione della valenza, come lo dimostrano una serie di importanti contributi pubblicati nei primi anni del '900 (Fry **1912**, Fry **1914**, Fry **1915**, Brinkley **1925**, Jette e La Mer **1927**, Hall **1929**). Per brevità, ne cito uno:

*“La teoria di Johnson della riduzione e dell'ossidazione è sorprendentemente simile alle visioni più moderne; tanto è vero, infatti, che quando la teoria elettronica fu enunciata per la prima volta, ogni **insegnante** che aveva usato il metodo di scrittura delle equazioni di Johnson vide subito **l'applicazione della teoria elettronica alle reazioni di ossido-riduzione**. A dire il vero, Johnson ha enfatizzato i legami negativi, ma quello che ha detto sui legami negativi si può dire di quelli che oggi chiamiamo elettroni.”*