
Scuola Segre 2022

Osservabili e modelli nella didattica dell'elettrochimica

C'è elettrone ed elettrone

«Uno, nessuno, centomila»

Ugo Cosentino
Università Milano-Bicocca



Mariano Venanzi
Università Roma Tor Vergata



Una storia «in breve» dell'elettrone ...

	Osservabile	Modello
1800 - Volta	Corrente elettrica	Fluido «elettrico»
1833 - Faraday	Elettrolisi	Fluido «elettrico»

L'elettrone portatore di corrente

$$e = \frac{F}{N_A}$$

$$= \frac{96485,3}{6.023 \cdot 10^{23}} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Storicamente: $N_A = \frac{F}{e}$

Una storia «in breve» dell'elettrone ...

	Osservabile	Modello
1800 - Volta	Corrente elettrica	Fluido «elettrico»
1833 - Faraday	Elettrolisi	Fluido «elettrico»
1865 - Maxwell	Elettromagnetismo	Teoria dei campi
1887 - Arrhenius	Proprietà colligative ...	Dissociazione elettrolitica
1897 - Thomson	Raggi catodici	Modello corpuscolare

L'elettrone corpuscolo dotato di carica e massa

1897

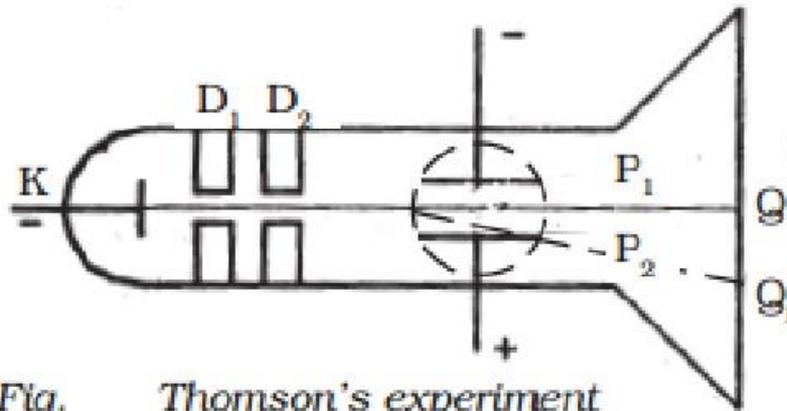


Fig. Thomson's experiment

$$\frac{1}{2}mv^2 = -eV$$

$$\frac{m}{e} = -2V/v^2$$

L'elettrone di Einstein: la massa è quella a riposo

1905

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

La massa dell'elettrone dipende dalla velocità.

Millikan: gocce di elettroni

1910

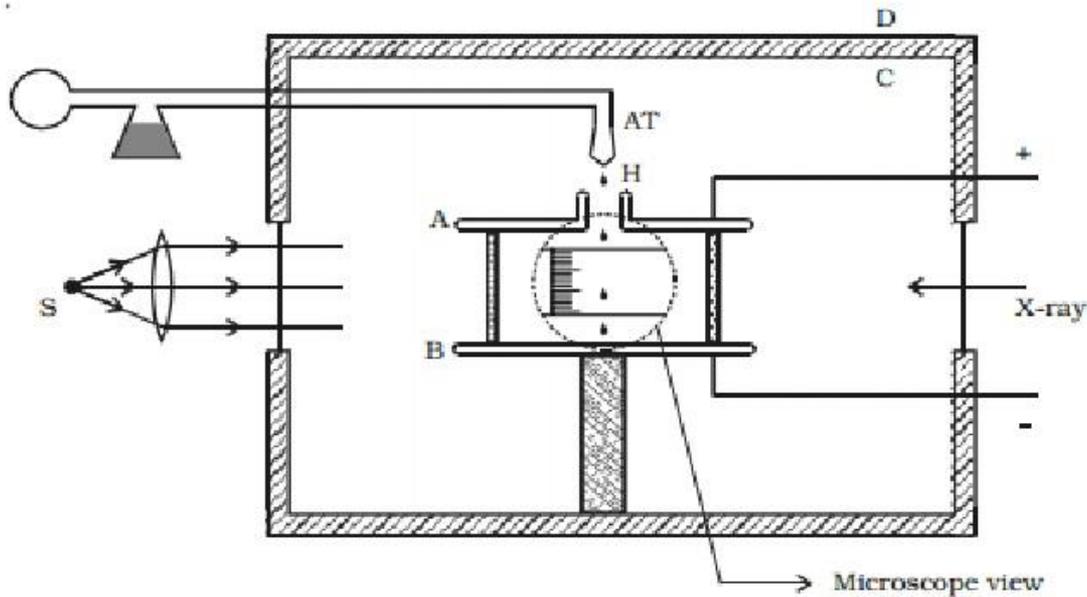


Fig 6.5 Millikan's oil drop experiment

$$eE = Mg$$

Una storia «in breve» dell'elettrone ...

	Osservabile	Modello
1800 - Volta	Corrente elettrica	Fluido «elettrico»
1833 - Faraday	Elettrolisi	Fluido «elettrico»
1865 - Maxwell	Elettromagnetismo	Teoria dei campi
1887 - Arrhenius	Proprietà colligative	Dissociazione elettrolitica
1897 - Thomson	Raggi catodici	Modello corpuscolare
1913 - Bohr	Spettri atomici	Modello corpuscolare quantizzato
1916 - Lewis	Polarità composti	Modello corpuscolare

Una storia «in breve» dell'elettrone ...

		Osservabile	Modello
┌	1924 – De Broglie	Raggi X	Natura duale
├	1926 – Schroedinger	Nat. ondulatoria	Modello quantistico
└	1927 – Heisenberg	Variabili coniugate	Indeterminazione

L'elettrone di De Broglie: l'elettrone è un'onda

1925

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

$$m=9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}; \quad e=1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Applying a 50kV potential:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = qV = 1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 50000 = 8 \cdot 10^{-15} \text{ J}$$

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m}} = 1.3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$p = mv = 9.1 \cdot 10^{-31} \cdot 1.3 \cdot 10^8 = 1.2 \cdot 10^{-22} \text{ m} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34}}{1.2 \cdot 10^{-22}} = 5.52 \cdot 10^{-12} \text{ m} = \mathbf{5.52 \text{ pm}}$$

L'elettrone incerto della *QM*

1927

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

*A particle confined to a tiny volume must have an enormous momentum (**quantum confinement**).*

Ex. speed of an electron confined to a hydrogen atom ($d \approx 1 \text{ \AA}$)

$$\Delta p = \frac{h}{4\pi\Delta x} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34}}{4\pi \cdot 10^{-10}} = 5.27 \cdot 10^{-25} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\Delta v = \frac{\Delta p}{m} = \frac{5.27 \cdot 10^{-25}}{9.1 \cdot 10^{-31}} = 5.8 \cdot 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim h$$

The uncertainty in energy of a particle observed for a very short time can be enormous.

Ex. lifetime of an **electronic** transition with a band gap of 4eV

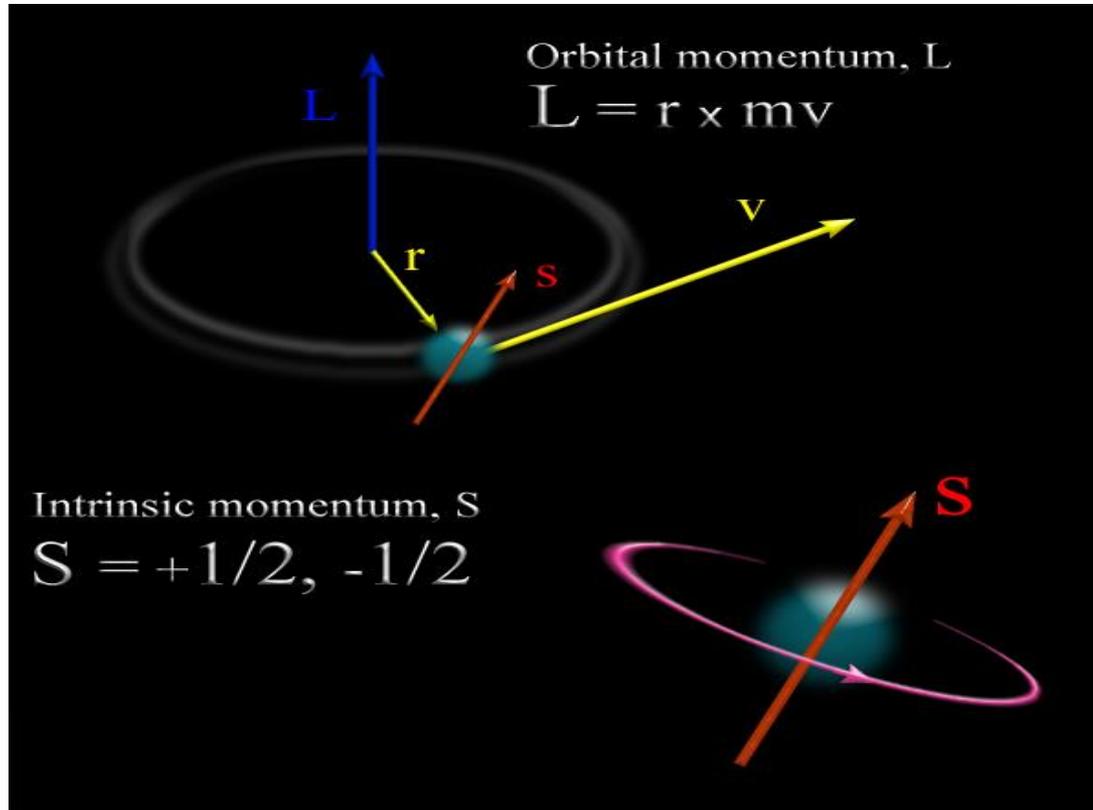
$$h = 4.14 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$$

$$\Delta t = \frac{h}{\Delta E} = \frac{4.15 \cdot 10^{-15}}{4} \approx 10^{-15} \text{ s} = 1 \text{ fs}$$

Una storia «in breve» dell'elettrone ...

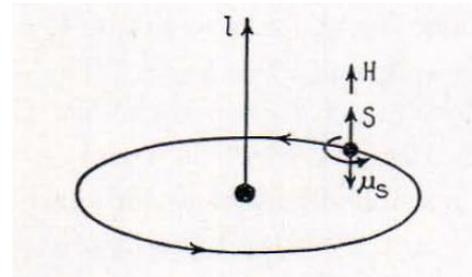
		Osservabile	Modello
	1924 – De Broglie	Raggi X	Natura duale
	1926 – Schroedinger	Nat. ondulatoria	Modello quantistico
	1927 – Heisenberg	Variabili coniugate	Indeterminazione
	1928 – Dirac	Nat. Ondulatoria e relativistica	Modello quantistico e relativistico

L'elettrone di Dirac: l'elettrone fa spinning

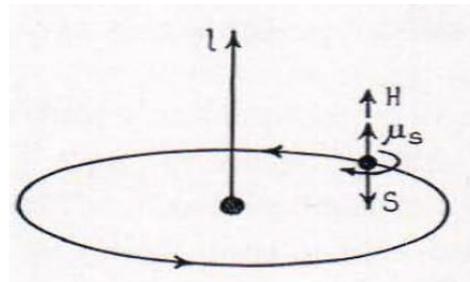


Uhlenbeck-Goudsmit

1925



$$s = \frac{1}{2}$$



$$s = -\frac{1}{2}$$

La chimica risolta: l'equazione di Dirac

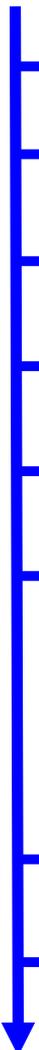
$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$$

$$\hat{H} = -i\hbar c \alpha \hat{\nabla} + \beta m c^2$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -i\hbar c \alpha \hat{\nabla} \Psi + \beta m c^2 \Psi$$

La soluzione di questa equazione è una funzione a quattro componenti (spinore).

Una storia «in breve» dell'elettrone ...



	Osservabile	Modello
1924 – De Broglie	Raggi X	Natura duale
1926 – Schroedinger	Nat. ondulatoria	Modello quantistico
1927 – Heisenberg	Variabili coniugate	Indeterminazione
1928 – Dirac	Nat. Ondulatoria e relativistica	Modello quantistico e relativistico
1931 – Pauling	Legame chimico	Metodo VB
1930 – 1939 Hartree, Fock, Hund, Mulliken, Slater, Lennard-Jones	Legame chimico	Metodo MO
1939 – autori vari	Geometrie molecolari	Modello VSEPR corpuscolare
1950 – Marcus	Cinetica ET	Outer sphere ET

L'elettrone nei testi di Chimica Generale

Atomo «moderno» (modello quantistico-ondulatorio)

- configurazioni elettroniche
- proprietà periodiche

Ma ...

The positive charge of the nucleus exactly cancels the negative charge of the surrounding electrons. As a result, an atom is electrically neutral (uncharged). Because each electron has a single negative charge, for each electron in an atom there is a particle inside the nucleus that has a single positive charge. These positively charged particles are called protons (denoted p); their properties are given in **TABLE B.1**. A proton is nearly 2000 times as heavy as an electron.

Particle	Symbol	Charge [†]	Mass, kg
electron	e ⁻	-1	9.109×10^{-31}
proton	p	+1	1.673×10^{-27}
neutron	n	0	1.675×10^{-27}

Atomo «classico» di Lewis (modello corpuscolare - **simbolico**)

Atkins «I simboli di Lewis»

Legame chimico

- Legame di Lewis (modello corpuscolare - **simbolico**)
- Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR): geometrie molecolari (modello corpuscolare)
- Metodo VB: ibridizzazione (modello quantistico)
- Modello MO: molecole biatomiche (modello quantistico)

Reazioni ossido-riduzione

- Scambio di elettroni fra due specie chimiche (modello corpuscolare)
bilanciamento reazioni redox (uno schema di reazione chimica è anche una «equazione chimica», risolvibile algebricamente!). Le reazioni redox si possono bilanciare senza fare riferimento ai numeri di ossidazione, ma usando il principio di conservazione delle masse e (nel caso di specie ioniche presenti) tenendo anche conto del principio di bilanciamento delle cariche.

L'elettrone nei testi di Chimica Generale

Acidi e basi

- Arrhenius: modello «dissociativo», con liberazione H^+ e OH^-
- Brønsted-Lowry: modello «associativo», con cessione H^+ fra coppie acido-base
- Lewis: modello «elettronico corpuscolare», con cessione/acquisizione coppia elettronica

Dissociazione elettrolitica e proprietà colligative (modello Arrhenius)

Elettrochimica (Ultimo capitolo)

- Reazioni ossido-riduzione nel contesto delle celle galvaniche/elettrochimiche
Descrizione termodinamica: modello elettrone corpuscolare
(reversibilità e determinazione potenziale di cella)
- Corsi avanzati
Descrizione cinetica: teoria di Marcus trasferimento elettronico

La fine è nota ...

“**Duttilità**” dell’elettrone è insita nella sua **natura duale** onda-particella

Modello di elettrone si è storicamente evoluto in funzione delle osservabili

La capacità di un “chimico” di passare “con fluidità” da un modello all’altro a seconda del contesto di applicazione è il risultato della formazione che viene offerta dagli studi universitari.

A livello didattico il passaggio senza soluzione di continuità da un modello rappresentativo all’altro può costituire un ostacolo cognitivo o comunque un fattore di disorientamento per uno studente che si affaccia allo studio della Chimica.

Occorre sempre dichiarare «le regole del gioco», esplicitando il modello che viene utilizzato e contestualizzandone i limiti di applicabilità

Che fare?

(riservato a studenti del I anno in un corso di laurea in Chimica)

(???)

1. Introdurre l'elettrone su basi storiche sperimentali (massa, carica, spin)
2. Introdurre i concetti fondamentali della meccanica quantistica in maniera qualitativa seguendo un approccio storico sperimentale (vecchia teoria dei quanti)
3. Chiarire la natura modellistica della trattazione dei singoli argomenti.
4. Dedicherei il primo giorno di lezione degli studenti immatricolati ad una introduzione al METODO SCIENTIFICO.

STUDIARE CON METODO

Che cosa è il metodo scientifico

Natura della conoscenza scientifica

Metodi induttivi e deduttivi

Naturalismo, pragmatismo, realismo

intersubjectivity, parsimony, coherence, and conceptual transparency

Models vs. reality

Level 1. models as copies of reality.

Correlation between the structure of models and reality.

‘A model is a simplified or schematic representation of reality’

Level 2. models being created for a purpose

Level 3. A model is created to test ideas.

- The modeller has an active role in its construction
- Models can be tested and changed
- Predictivity of models.
- Social (historical) context of models.

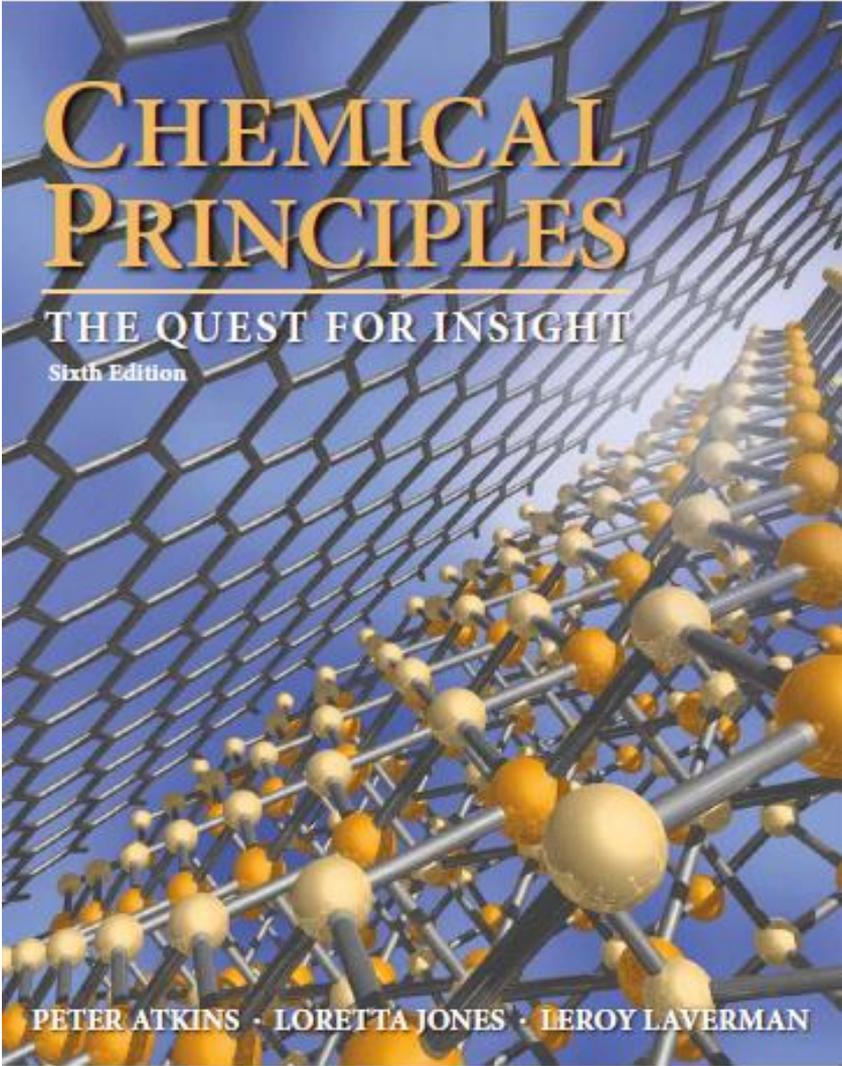
Good practice

Intersubjectivity, parsimony, coherence, and conceptual transparency.

- Explicitly introduce the representational conventions in use
- Introduce the students to the ‘nature of model’
- State scope and limitations of the model in use
- Avoid the use of hybrid models
- Provide opportunities for students to develop and test their own models



Grazie Antonio e Ulderico!



CHEMICAL PRINCIPLES

THE QUEST FOR INSIGHT

Sixth Edition

PETER ATKINS · LORETTA JONES · LEROY LAVERMAN

La parola chiave Elettrone

K	Redox Reactions	F86
K.1	Oxidation and Reduction	F87
K.2	Oxidation Numbers: Keeping Track of Electrons	F88

Nella versione italiana: Numeri di ossidazione

The Hydrogen Atom	31
2.1 The Principal Quantum Number	32
2.2 Atomic Orbitals	33
2.3 Electron Spin	40
BOX 2.1 • How Do We Know . . . That an Electron Has Spin?	41
2.4 The Electronic Structure of Hydrogen	41
Many-Electron Atoms	42
2.5 Orbital Energies	42
2.6 The Building-Up Principle	44
TOOLBOX 2.1 • How to Predict the Ground- State Electron Configuration of an Atom	47
2.7 Electronic Structure and the Periodic Table	49
2.11 Electron Affinity	

Atoms

The chemical bond

3.12	Correcting the Covalent Model: Electronegativity	90
3.13	Correcting the Ionic Model: Polarizability	92
4.5	Electron Promotion and the Hybridization of Orbitals	122

BOX 4.2 • How Do We Know . . . That Electrons are Not Paired? 130

4.8	The Limitations of Lewis's Theory	130
4.9	Molecular Orbitals	131
4.10	Electron Configurations of Diatomic Molecules	132

Toolbox 4.2 • How to Determine the Electron Configuration and Bond Order of a Homonuclear Diatomic Species

The chemical bond

3.12	Correcting the Covalent Model: Electronegativity	90
3.13	Correcting the Ionic Model: Polarizability	92
4.5	Electron Promotion and the Hybridization of Orbitals	122

BOX 4.2 • How Do We Know . . . That Electrons are Not Paired? 130

4.8	The Limitations of Lewis's Theory	130
4.9	Molecular Orbitals	131
4.10	Electron Configurations of Diatomic Molecules	132

Toolbox 4.2 • How to Determine the Electron Configuration and Bond Order of a Homonuclear Diatomic Species

The Electronic Structures of Complexes

749

2C Ground-State Electron Configurations

A19

Nei libri di testo i tanti elettroni che abbiamo descritto si rincorrono e si intrecciano a seconda dell'argomento trattato, mescolando modelli e rappresentazioni.

La difficoltà didattica è formidabile ed è intrinseca alla natura quantistica dell'elettrone, di cui dobbiamo narrare con un linguaggio tutto basato sulla fisica classica.