

---

## **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 ...*

---

|                | <b>Osservabile</b> | <b>Modello</b>     |
|----------------|--------------------|--------------------|
| 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»          |
| <b>1865 - Maxwell</b> | <b>Elettromagnetismo</b>  | <b>Teoria dei campi</b>     |
| 1887 - Arrhenius      | Proprietà colligative ... | Dissociazione elettrolitica |
| <b>1897 - Thomson</b> | <b>Raggi catodici</b>     | <b>Modello corpuscolare</b> |

# L'elettrone corpuscolo dotato di carica e massa

1897

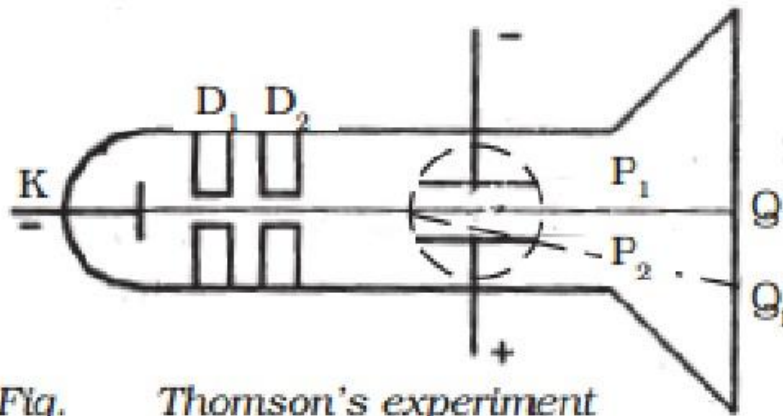


Fig. Thomson's experiment

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

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

# 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

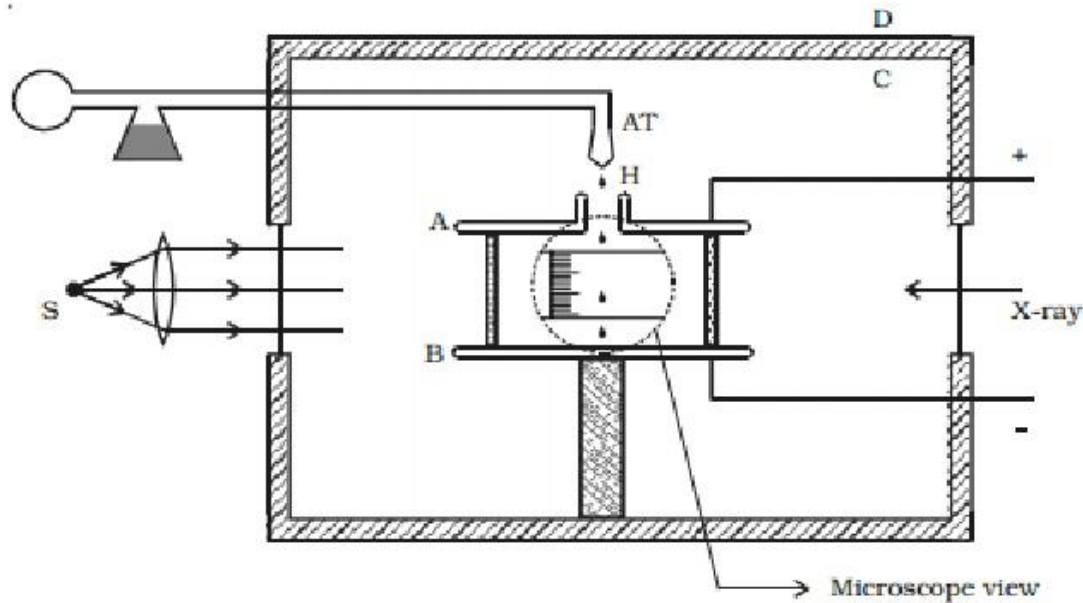


Fig 6.5 Millikan's oil drop experiment

$$eE = Mg$$

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

---

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



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

---

|   |                            | <b>Osservabile</b>      | <b>Modello</b>             |
|---|----------------------------|-------------------------|----------------------------|
| ┌ | 1924 – De Broglie          | Raggi X                 | Natura duale               |
| ├ | <b>1926 – Schroedinger</b> | <b>Nat. ondulatoria</b> | <b>Modello quantistico</b> |
| └ | 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

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

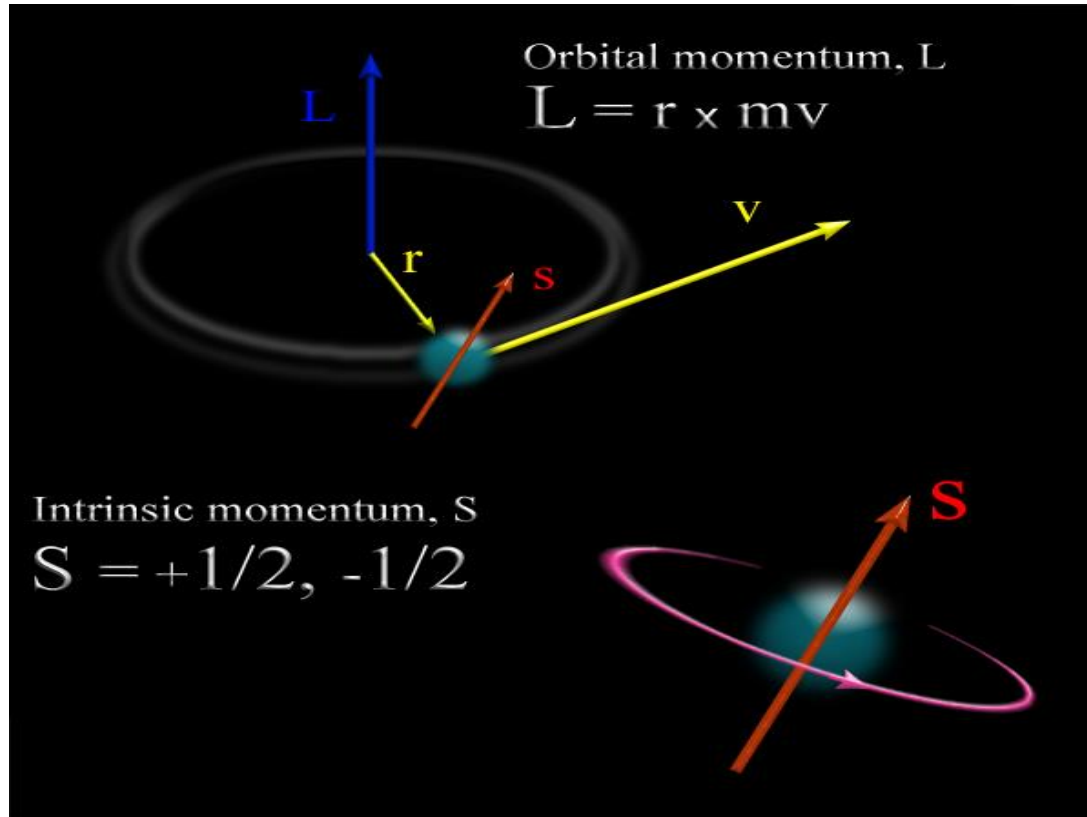
$$\Delta t = \frac{h}{\Delta E} = \frac{4.15 \cdot 10^{-15}}{4} \approx 10^{-15} \text{ s} = 1 \text{ fs}$$

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

---

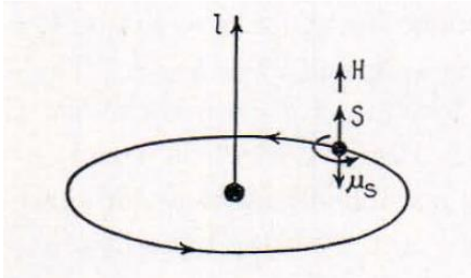
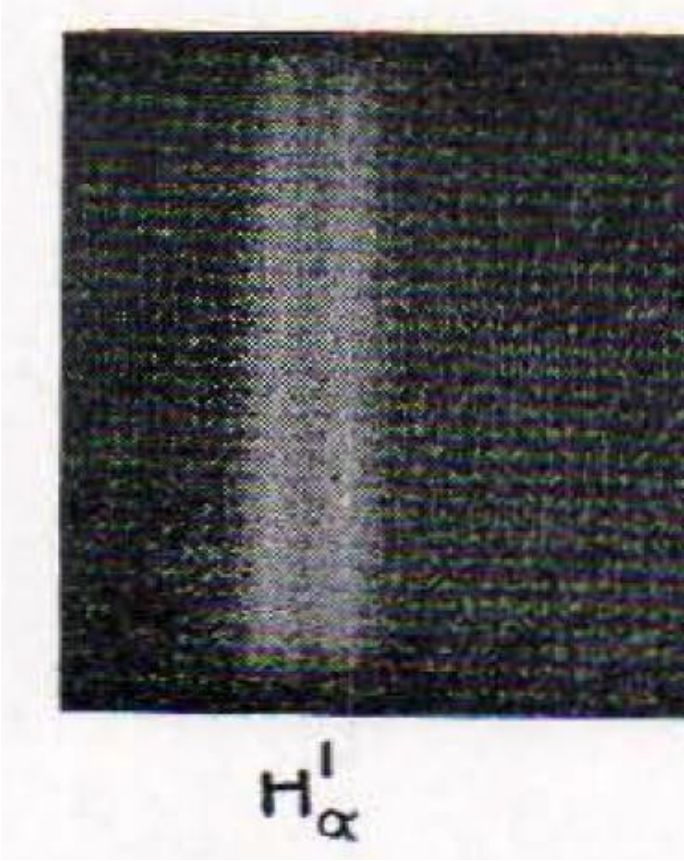
|  |                            | <b>Osservabile</b>               | <b>Modello</b>                      |
|--|----------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
|  | 1924 – De Broglie          | Raggi X                          | Natura duale     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

## L'elettrone di Dirac: l'elettrone fa spinning

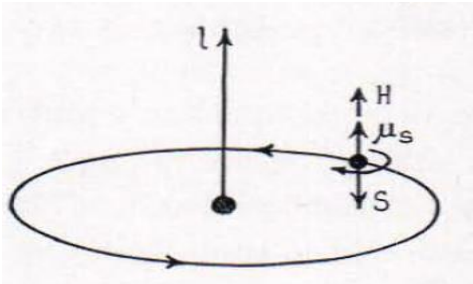


# Uhlenbeck-Goudsmit

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 ...



|   | <b>Osservabile</b>               | <b>Modello</b>                      |
|---|----------------------------------|-------------------------------------|
| 1924 – De Broglie   | Raggi X                          | Natura duale                        |
| <b>1926 – Schroedinger</b>  | <b>Nat. ondulatoria</b>          | <b>Modello quantistico</b>          |
| 1927 – Heisenberg   | Variabili coniugate              | Indeterminazione                    |
| 1928 – Dirac  | Nat. Ondulatoria e relativistica | Modello quantistico e relativistico |
| 1931 – Pauling  | Legame chimico                   | Metodo VB                           |
| 1930 – 1939<br>Hartree, Fock, Hund,<br>Mulliken, Slater,<br>Lennard-Jones | Legame chimico                   | Metodo MO                           |
| 1939 – autori vari  | Geometrie molecolari             | Modello VSEPR<br>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      | $9.109 \times 10^{-31}$ |
| proton   | p      | +1      | $1.673 \times 10^{-27}$ |
| neutron  | n      | 0       | $1.675 \times 10^{-27}$ |

**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<br>of Electrons | F88 |

Nella versione italiana: Numeri di ossidazione

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

# Atoms

# The chemical bond

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 3.12 | Correcting the Covalent Model:<br>Electronegativity     | 90  |
| 3.13 | Correcting the Ionic Model: Polarizability              | 92  |
| 4.5  | Electron Promotion and the Hybridization<br>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:<br>Electronegativity     | 90  |
| 3.13 | Correcting the Ionic Model: Polarizability              | 92  |
| 4.5  | Electron Promotion and the Hybridization<br>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.