

## DIDATTICA E STUDIO CRITICO

### Riassunto

Si mette in evidenza l'importanza di stimolare il senso critico degli studenti nello svolgimento dell'attività didattica. A tale scopo si discutono esempi, tratti da comuni esercitazioni di calcolo, particolarmente soggetti a suscitare dubbi o errate interpretazioni.

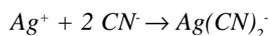
### Abstract

The opportunity for stimulating the students' critical sense during the didactic activity is emphasized. For this purpose, some examples from usual didactic problems, particularly suitable for arousing doubts or misinterpretations are, discussed.

Nella nostra quotidiana attività didattica ci si propone, giustamente, di sviluppare negli studenti un atteggiamento critico nell'affrontare lo studio. Studio critico significa, in pratica, continuare a chiedersi il perché e trovare ogni volta accettabili risposte. La guida e le continue sollecitazioni del docente col proporre i 'perché?' durante i contatti con gli studenti, fino a produrre in essi una abitudine mentale, potrebbe essere, a mio parere, un efficace strumento. Momenti particolarmente adatti per attuare questi buoni propositi sono i corsi di esercitazione sia teorici che pratici.

Fra gli innumerevoli possibili esempi, si consideri l'utilizzazione del seguente tipico esercizio per studenti di chimica nei corsi propedeutici di chimica generale o di chimica analitica:

Ad una soluzione 1,0 M di KCN si aggiunga una piccola quantità di  $\text{AgNO}_3$  in modo da formare il complesso




---

PIETRO LANZA<sup>(\*)</sup>

---

Un elettrodo di argento immerso nella soluzione così ottenuta assume un potenziale di -0,605 V rispetto all'elettrodo standard a idrogeno. Applicando la legge di Nernst, calcolare la concentrazione di  $\text{Ag}^+$  libero, cioè non complessato con  $\text{CN}^-$ , presente nella soluzione.

Come gli è stato insegnato, lo studente applica l'equazione di Nernst nella forma usuale

$$E = E^\circ + 0,059 \log[\text{Ag}^+]$$

e ottiene:

$$\begin{aligned} \log[\text{Ag}^+] &= \\ &= (-0,605 - 0,799)/0,059 = -23,796. \end{aligned}$$

Da cui

$$[\text{Ag}^+] = 1,60 \cdot 10^{-24} \text{ M}$$

A questo punto lo studente controlla il risultato e, se lo trova coincidente con quello riportato alla fine del libro, è tutto soddisfatto. Non si pone nemmeno la domanda se abbia un senso il valore trovato, né mi risulta che i docenti siano in genere molto propensi a sollecitare riflessioni in merito.

In realtà l'esercitazione al senso critico può cominciare già a questo punto. Il problema proposto, tuttavia, può prestarsi a non poche altre considerazioni. Ci si potrebbe chiedere, fra l'altro:

### 1. Che significa una concentrazione

$$[\text{Ag}^+] = 1,60 \cdot 10^{-24} \text{ M} ?$$

Generalmente gli studenti non si lasciano facilmente impressionare dagli esponenti, grandi o piccoli che siano, ma pensiamo un po': che significa una concentrazione del genere?

Essa equivale a g 107,87 di  $\text{Ag}^+$  presenti in un volume di  $6,25 \cdot 10^{23}$  L. (Per

avere, se possibile, qualche idea sull'entità di questa grandezza, si ricordi che il volume della Terra è  $1,083 \cdot 10^{24}$  L.) La soluzione in questione conterrebbe, letteralmente, 1 ione  $\text{Ag}^+$  in circa 1 litro (esattamente 0,963 litri)!

**2. L'equazione di Nernst nella forma su riportata è sempre applicabile direttamente per calcolare concentrazioni?**

**3. Cosa intende il testo del problema per ione libero ?**

**4. Che significato ha il potenziale dell'elettrodo di argento in una soluzione in cui lo ione  $\text{Ag}^+$  è praticamente assente?**

**5. Cosa misura l'elettrodo nelle condizioni del problema?**

Generalmente lo studente medio dei corsi propedeutici, qualora si ponesse tali quesiti, il che succede di rado senza la sollecitazione del docente, non sarebbe in grado di trovare risposte soddisfacenti e ciò mette in evidenza una situazione didattica carente: si deve riconoscere che assai spesso i problemi sono, per alcuni aspetti, formulati poco correttamente, e, soprattutto, sono assegnati senza accertarsi che allo studente siano state date le nozioni necessarie per risolverli col dovuto rigore.

A mio parere, ma si tratta ovviamente di una opinione del tutto personale, la causa principale di questo risultato didattico insoddisfacente va ricercata in uno scarso coordinamento degli insegnamenti e in una eccessiva noncuranza nella scelta della propedeuticità degli argomenti.

A nessuno sfugge l'importanza di un buon coordinamento nell'insegnamento. I corsi sono ben coordinati quando ogni docente, all'inizio della sua lezione, sa esattamente cosa, come e quanto deve dire circa l'argo-

(\*) Via Molinelli,7 - 40141 Bologna  
(lanzap@alinet.it)

mento che sta esponendo alla sua scolaresca, ciò comporta che il professore abbia una chiara conoscenza di cosa e quanto i suoi studenti hanno appreso nei corsi propedeutici al suo e cosa dovranno affrontare nelle prossime lezioni dei corsi che trattano argomenti affini o in qualche modo ricollegabili al suo [1]

Esaminando l'esercizio preso in considerazione si possono fare diverse osservazioni di carattere didattico.

In esso si suggerisce allo studente di applicare la legge di Nernst.

Nella forma indicata,  $[Ag^+]$  rappresenta indubbiamente la concentrazione dello ione  $Ag^+$  (o meglio  $Ag(H_2O)_n^+$ ) espressa in Mole/L. Sarebbe opportuno, prima di fargli utilizzare l'equazione, insegnare allo studente che la forma corretta è quella espressa in termini di attività  $a_{Ag}$  e accertarsi che padroneggi con una certa sicurezza i concetti di concentrazione e di attività, che dovrebbero essere trattati con sufficiente rigore in lezioni introduttive. Per non incorrere in assurdi malintesi, lo studente deve aver capito che l'equazione di Nernst in termini di concentrazione può essere applicata solo, come caso limite, a soluzioni ideali. (Nota 1)

Non è opportuno ingannare lo studente nei corsi propedeutici con concetti approssimati, o chiaramente errati, proponendosi di raffinarli o correggerli nei corsi successivi: la verità va detta tutta e subito, curando attentamente una ragionevole propedeuticità degli argomenti.

Lo studente, ignaro di queste cose, ha calcolato l'attività, convinto di calcolare la concentrazione di  $Ag^+$ , e sarebbe assai grave se tale errata convinzione venisse poi confermata nella risposta del libro qualora si trovasse  $[Ag^+] = 1,60 \cdot 10^{-24}$  M anziché

$a_{Ag} = 1,60 \cdot 10^{-24}$  (adimensionale!).

Sarebbe anche opportuno ricordare, o rispiegare bene, che, mentre una concentrazione dell'ordine di  $10^{-24}$  è priva di senso, una attività di questo ordine di grandezza ha un senso ben preciso.

Nell'esempio trattato l'attività esprime la tendenza dello ione  $Ag^+$  a trasferirsi dalla soluzione all'elettrodo o viceversa e il potenziale dell'elettrodo è la misura quantitativa di tale tendenza.

**4** Una attività  $10^{-24}$  significa che in quelle condizioni la specie  $Ag^+$  ha una ten-

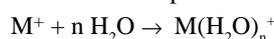
denza al trasferimento pari a  $10^{-24}$  volte quella che avrebbe in una soluzione acquosa 1M a comportamento ideale (Soluzione Standard).

E' opportuno considerare qualche altro esempio di concetti spesso origine di malintesi.

Nell'esercizio si parla di "ioni liberi", anzi si propone di calcolare la concentrazione di  $Ag^+$  libero, cioè non complessato con  $CN^-$ .

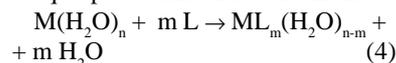
Il concetto di "ione libero" viene tirato in ballo spesso e quasi sempre a sproposito. [2] Ioni 'liberi', per es.  $Ag^+$ , o in generale,  $M^+$  in un solvente possono esistere solo solvatati

In particolare in acqua avviene il processo, a decorso completo:



Limitandosi all'ambiente acquoso, quelli chiamati impropriamente "ioni liberi" sono in realtà acquocomplessi. (Nota 2)

Se si aggiunge alla soluzione acquosa un altro legante in grado di formare complessi più stabili di quelli con l'acqua può verificarsi la reazione



Per quanto riguarda il problema, la risposta quindi è:

**Concentrazione di ioni  $Ag^+$  liberi = 0**  
**Concentrazione di ioni  $Ag^+$  non combinati con  $CN^-$  = 0**

**Lo ione  $Ag^+$  è quantitativamente combinato come  $Ag(CN)_2^-$ .**

A questo punto chiederei ancora ai miei studenti: -'E allora, secondo voi, cos'è che determina il potenziale dell'elettrodo?'

E mi aspetto che abbiano tutte le nozioni necessarie per rispondere, ben convinti, che il potenziale dell'elettrodo è determinato dalla tendenza dello ione  $Ag^+$ , comunque combinato, a trasferirsi dalla soluzione all'elettrodo, cioè dall'attività  $a_{Ag}$  dello ione  $Ag^+$  e che è questo il parametro che va inserito nell'equazione di Nernst al posto di  $[Ag^+]$ .

Sorge talvolta un'altra causa di perplessità, che deve essere tuttavia ben chiarita prima di procedere alle applicazioni dell'eq. di Nernst: quale valore si deve dare al parametro  $a_1$  nell'equazione se lo ione è presente contemporaneamente in diverse specie chimiche?

Riappare il dibattuto falso problema se siano attivi gli ioni 'liberi' o quelli complessati. Può giovare ancora qualche considerazione sull'esempio seguente, già trattato in una nota di recente pubblicazione [2].

"Per una soluzione di  $CdCl_2$  0,01 M in  $HCl$  1,00 M, note le costanti di formazione  $b_i$ , si calcola la composizione:

$$[Cd^{2+}] = 2,16 \cdot 10^{-5} M$$

$$[CdCl^+] = 4,55 \cdot 10^{-4} M$$

$$[CdCl_2] = 3,58 \cdot 10^{-3} M$$

$$[CdCl_3^-] = 4,40 \cdot 10^{-3} M$$

$$[CdCl_4^{2-}] = 1,54 \cdot 10^{-3} M$$

(Per semplicità di scrittura non si riportano le molecole di acqua coordinata)

In questo esempio sono contemporaneamente presenti in soluzione 4 clorocomplessi e 1 acquocomplesso. Quale o quali di queste specie chimiche partecipano al processo elettrodo? Si può pensare che solo l'acquocomplesso (il cosiddetto ione 'libero') sia attivo verso l'elettrodo? Di tutti i possibili complessi esistenti solo gli acquocomplessi avrebbero la capacità di partecipare ai processi elettrodo? E' più agevole ammettere che lo ione  $Cd^{2+}$ , alla concentrazione totale 0,01 M, introdotto in una soluzione di  $HCl$  1,00 M, si ripartisca fra i vari complessi (clorocomplessi e acquocomplesso) assumendo una attività risultante  $a_{Cd}$ , che determina il potenziale dell'elettrodo, analogamente a quanto succede in un tampone contenente acidi e basi diverse che manifesta un unico valore di  $pH$ ".

Circa l'attività di ipotetici ioni liberi e la presunta inattività degli ioni complessati, malinteso piuttosto diffuso, può essere assai utile ricordare la seguente esperienza, pure compresa nella nota testé citata [2].

"Se si misura il potenziale di un elettrodo di argento in soluzioni sempre più diluite di  $AgNO_3$ , si può osservare che l'elettrodo dà una risposta rapida e riproducibile in soluzioni relativamente concentrate, ma quando si arriva a concentrazioni piuttosto basse ( $< 10^{-5} - 10^{-6}$  M) l'elettrodo risponde sempre più lentamente, stenta sempre più a raggiungere il potenziale di equilibrio e, se si continua a diluire, al di sotto di una certa concentrazione, non risponde più per niente. Se però ad una soluzione  $10^{-3} - 10^{-4}$  M di  $AgNO_3$  si aggiunge un eccesso di  $CN^-$ , per cui la concentrazione di  $Ag^+$

‘libero’ diventa incredibilmente bassa, l’elettrodo risponde perfettamente.

In una soluzione contenente  $10^{-3}$  mole di  $\text{AgNO}_3$  e 1 mole di KCN per litro, essendo la costante globale di formazione del complesso argenticiano  $\beta_2 = 6,3 \cdot 10^{20}$ , le ‘concentrazioni’ (!) all’equilibrio delle specie implicate risultano:

$$[\text{Ag}^+] \text{ o } [\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2^+] = 1,58 \cdot 10^{-24} \text{ M}$$

(leggi  $a_{\text{Ag}^+} = 1,58 \cdot 10^{-24}$ )

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] \approx 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Quindi, in presenza di un eccesso di complessante, restando inalterata la concentrazione totale di argento  $C_{\text{Ag}^+}$ , la specie  $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2^+$  praticamente scompare, la attività  $a_{\text{Ag}^+}$  nella soluzione subisce un crollo per cui la ‘tendenza’ dello ione  $\text{Ag}^+$  a trasferirsi dal metallo alla soluzione subisce un incremento enorme, evidenziato dall’enorme salto di potenziale.

La tabella 1 riassume le situazioni che si verificano nelle soluzioni testé considerate:

E’ evidente quanto sia deviante l’idea che l’elettrodo ‘senta’ cioè risponda all’attività di ioni liberi inesistenti”. (Nota 3)

Un altro concetto che non riguarda il problema preso in esame, ma che deve essere trattato con molto riguardo è il **prodotto di solubilità**.

Tale grandezza, nei corsi propedeutici, viene introdotta dicendo:

“ In una soluzione satura di un sale MA, in equilibrio col corpo di fondo, il sale è presente nella soluzione alla concentrazione di saturazione (S) e può considerarsi completamente dissociato. Si avrà perciò  $[\text{M}^+] = [\text{A}^-] = \text{S}$ .

Per sali mono-monovalenti si definisce **prodotto di solubilità** la costante

$$K_{ps} = [\text{M}^+][\text{A}^-] = \text{S}^2 \quad (5)$$

Molti valori di questa grandezza sono raccolti in tabelle e manuali e sono utilissimi per calcolare la solubilità di numerosi composti; si ricava infatti

$$\text{S} = \sqrt{K_{ps}} \quad \text{”} \quad (6)$$

Speriamo che lo studente non prenda alla lettera questa descrizione piena di bugie.

Intanto, anche se il nome ‘prodotto di solubilità’ è correntemente in uso, si tratta di una espressione infelice che sembra fatta apposta per trarre in inganno.  $K_{ps}$  è un prodotto di attività di ioni in soluzione satura e andrebbe pertanto espressa correttamente:

$$K_{ps} = a_{\text{M}^+} \cdot a_{\text{A}^-} \quad (7)$$

Tuttavia l’attività non è la concentrazione, le due grandezze possono essere enormemente diverse; possono coincidere numericamente solo in sistemi ideali, qualora la scala dell’attività venga riferita alla soluzione 1 M ideale, scelta come stato standard.

Per poter ricavare la concentrazione dalla (5) la soluzione satura deve contenere il sale completamente dissociato ed avere un comportamento ideale ( $\gamma_+ = \gamma_- = 1$ )

E’ assai diffusa l’abitudine di considerare tutti i sali elettroliti forti, ma

to, per alcuni sali, le solubilità calcolate dai  $K_{ps}$  con le solubilità ottenute da misure dirette.

Come si vede le discrepanze sono molte; generalmente la solubilità misurata supera quella calcolata dal prodotto di solubilità. Cio è plausibile quando si pensi che la misura diretta della solubilità comprende tutto ciò che è in soluzione: sali indissociati, prodotti di idrolisi ecc. mentre  $K_{ps}$  misura il prodotto delle attività ioniche ed esclude per definizione i contributi di ogni altra possibile specie presente.

**Tab.1.** CONCENTRAZIONE E ATTIVITA’ DI  $\text{Ag}^+$  IN ALCUNE SOLUZIONI

Composizione [ $\text{AgNO}_3$ ] [CN <sup>-</sup> ]	$C_{\text{Ag}^+}$	$\gamma_{\text{Ag}^+}$	$a_{\text{Ag}^+} = C_{\text{Ag}^+} \cdot \gamma_{\text{Ag}^+}$	E
$10^{-3}$ -	$10^{-3}$	$\approx 1$	$\approx 10^{-3}$	0,622 V
$10^{-5}$ -	$10^{-5}$	1	$10^{-5}$	0,51 V
$10^{-10}$ -	$10^{-10}$	1	$10^{-10}$	el. non risp.
$10^{-3}$ 1	$10^{-3}$	$1,58 \cdot 10^{-21}$	$1,58 \cdot 10^{-24}$	-0,605 V

**Tab. 2** COSTANTI DI DISSOCIAZIONE DI ALCUNI SALI

SALE	$K_i$	SALE	$K_i$
$\text{AgSO}_4^-$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$\text{KSO}_4^-$	$1,1 \cdot 10^{-1}$
$\text{CaC}_2\text{O}_4$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$\text{LaSO}_4^+$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
$\text{CaFe}(\text{CN})_6^{2-}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$\text{MgOH}^+$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
$\text{CaSO}_4$	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$\text{MgSO}_4$	$4,9 \cdot 10^{-3}$
$\text{CuSO}_4$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$\text{ZnOH}^+$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
$\text{FeCl}_2^+$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$\text{ZnSO}_4$	$4,4 \cdot 10^{-3}$

**Tab. 3** SOLUBILITA’ E PRODOTTO DI SOLUBILITA’ (a 25°C) [4]

SALE	$K_{ps}$	Solubilità M/L calcolata	Solubilità M/L misurata
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	$1,33 \cdot 10^{-5}$	$1,36 \cdot 10^{-5}$
BaSO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-6}$
CaCO <sub>3</sub>	$4,5 \cdot 10^{-9}$	$6,71 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$
Ca(OH) <sub>2</sub>	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$1,17 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
CaSO <sub>4</sub>	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$4,90 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Mg(OH) <sub>2</sub>	$7,1 \cdot 10^{-12}$	$1,21 \cdot 10^{-4}$	$3,97 \cdot 10^{-4}$
PbCl <sub>2</sub>	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,62 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$

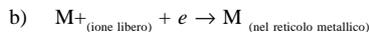
ciò non è vero, come appare dalla Tabella 2

Da quanto sopra esposto ne consegue che le solubilità ottenibili dal prodotto di solubilità applicando direttamente la (5) cioè senza tener conto di formazione di coppie ioniche, di processi idrolitici, di formazione di complessi e di coefficienti di attività, non possono che essere errate [3]. Nella tabella 3 si mettono a confronto

**Nota 1.** Nei sistemi reali il potenziale E non dipende dalla concentrazione e quindi non è possibile ricavare direttamente la concentrazione dal potenziale. Può essere utile ricordare, a questo punto, che quando dalle misure potenziometriche si desidera trovare direttamente una concentrazione, come succede di norma nell’uso degli elettrodi ionoselettivi, non si applica l’equazione di Nernst, ma si ricorre ad opportune tarature E/log C. Tali curve di taratura solo eccezionalmente manifestano la pendenza teorica e risultano lineari per un campo esteso di concentrazione.

**Nota 2.** Si può ipotizzare l'esistenza di ioni liberi, nel corso del processo di trasferimento, nella fase di attraversamento della barriera di potenziale costituita dal doppio strato elettrico fra elettrodo e soluzione.

Nel trasferimento SOLUZIONE → ELETTRODO lo ione solvatato o complessato, arrivato dalla soluzione nei pressi dell'elettrodo per migrazione e/o diffusione, giunto al doppio strato, perde l'acqua di solvatazione o i leganti; lo ione, ora libero, supera la barriera di potenziale abbandonando la carica positiva per venire incorporato nel reticolo cristallino [5].



Naturalmente il processo di riduzione (trasferimento SOLUZIONE→ELETTRODO) ha tante più possibilità di procedere quanto meno stabile è il complesso di M e più abbondante la sua presenza nella soluzione. Nell'esempio considerato, quindi, il processo di riduzione sarà favorito nel senso della successione

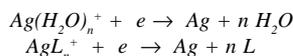


Pertanto non ha senso chiedersi come può l'elettrodo di Ag 'sentire' ioni di Ag+ inesistenti in soluzione. Nel caso considerato il processo è definito dalla concentrazione della specie  $Ag(CN)_2^-$ .

Il processo all'elettrodo, indicato usualmente



può essere meglio espresso come segue



Non vengono chiamati in causa ioni liberi e non c'è motivo di distinguere l'acquocomplesso da tutti gli altri complessi.

**Nota 3.** Si potrà rilevare che nella soluzione alla concentrazione  $10^{-10}$  ottenuta per diluizione si ha una  $a_{Ag^+} = 10^{-10}$ , circa 150.000 miliardi di volte maggiore dell'attività di Ag+ nella soluzione cianidrica. Come mai in questa soluzione l'elettrodo non risponde, mentre risponde benissimo in soluzione cianidrica? La spiegazione si trova considerando fattori cinetici: nella soluzione esente da CN<sup>-</sup>, la concentrazione della specie attiva  $Ag(H_2O)_2^+$  è 10 milioni di volte più diluita della specie attiva nella soluzione cianidrica  $Ag(CN)_2^-$ . In soluzioni così diluite il potenziale dell'elettrodo non può venir imposto dalla specie  $Ag(H_2O)_2^+$ , ma risulta piuttosto definito da reazioni secondarie (riduzione di O<sub>2</sub>, impurezze, ecc.) (Eventualmente, se rientra nelle finalità di un corso propedeutico, si può introdurre qualche nozione di cinetica elettrodica e di corrente di scambio).

**Nota 4.** Dagli ultimi due esempi riportati in tabella si può rilevare che l'attività può essere bassa perché lo è la concentrazione o perché, pur essendo elevata la concentrazione, è basso il coefficiente di attività. A questo proposito va pure smentita la diffusa opinione che il coefficiente di attività non possa avere valori estremamente bassi o assai maggiori di 1. Questo malinteso deriva dal fatto che si limita il concetto di coefficiente di attività al parametro calcolabile nelle soluzioni diluite di elettroliti 'forti' mediante le equazioni di Debye-Hückel.

Nei nostri corsi, infatti, esaurito il capitolo sulla teoria degli elettroliti, i coefficienti di attività vengono pressoché ignorati.

### Riferimenti Bibliografici

- [1] P. Lanza, *La Chimica nella Scuola*, XVI,(1),(1994)9.
- [2] P. Lanza, *La Chimica nella Scuola*, XXI,(1),(1999)3.
- [3] L. Meites, J.S.E. Podes H.C. Thomas, *J.Chem.Ed.* **43**, 667 (1966)
- [4] R.W.Clark, J.M. Bonicamp, *J. Chem. Ed.* **75**,1182(1998)
- [5] J.O'M. Bockris and A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Vol.II, Cap. VII,VIII. Plenum Press, New York, 1972.

---



---

## ORBITALI CON SVISTA

Nel numero di ottobre 1999 della rivista *Le Scienze* si poteva ammirare, nella rubrica "Scienza e Società", una bellissima illustrazione a colori accompagnata da un commento a firma Marco Cattaneo intitolato "Orbitali molecolari con vista" [1]. Questo titolo, combinato col fatto che alcune delle immagini che appaiono nell'illustrazione presentano, almeno a prima vista, una notevole somiglianza con la forma dell'orbitale  $d_{z^2}$ , può aver indotto qualche lettore a pensare che gli orbitali siano degli enti fisici suscettibili di osservazione diretta. Poiché questo non corrisponde al vero, penso che sia necessaria qualche precisazione.

---

PAOLO MIRONE (\*)

---

Innanzitutto non bisogna dimenticare che il termine *orbitale* è stato introdotto da Mulliken nel 1931 come sinonimo di "funzione d'onda orbitale monoelettronica". Cioè l'orbitale è una funzione matematica delle coordinate spaziali di un elettrone avente il carattere di un'ampiezza d'onda quantistica. Ciò significa che il quadrato della funzione orbitale calcolato in un punto è proporzionale alla probabilità che l'elettrone si trovi nell'elemento di volume individuato da quel punto. Ma bisogna aggiungere che in realtà la probabilità di trovare l'elettrone in una certa posizione dipende anche dalle posizioni degli al-

tri elettroni in conseguenza delle mutue repulsioni elettrostatiche; quindi il calcolo della probabilità come quadrato della funzione orbitale fornisce soltanto un valore approssimato, in quanto tale funzione è *monoelettronica*, cioè dipende dalle coordinate di un unico elettrone. Tutto questo - combinato con la condizione, imposta dal principio di esclusione, che la funzione d'onda di un sistema formato da più elettroni dev'essere antisimmetrica rispetto allo scambio di due particelle - fa sì che a un singolo orbitale non si possa far corrispondere alcun ente fisicamente osservabile. L'unico ente suscettibile di osservazione diretta è la nuvola elettronica formata da tutti gli elettroni di un atomo (isolato) o di una molecola o, come vedremo fra poco, della cella elementare di un cristallo.

L'autore del commento usa invece il termine *orbitale* come sinonimo di *nube elettronica* - un equivoco pur-

6

(\*) Dipartimento di Chimica  
Università di Modena e Reggio Emilia  
Via Campi 183 - 41100 Modena