



GNFSC

CONVEGNO

Dinamica delle reazioni chimiche e
legge di azione di massa
nella storia del pensiero scientifico

In occasione del 150° anniversario
della pubblicazione del primo articolo di Guldberg e Waage
sulla legge di azione della massa

Roma, 4 novembre 2014

Biblioteca dell'Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL
Scuderie Vecchie di Villa Torlonia

Via Lazzaro Spallanzani 1/A



Rendiconti

Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL

Memorie di Scienze Fisiche e Naturali

132° (2015), Vol. XXXVIII, Parte II, pp. 179-181

EMILIA CHIANCONE *

Indirizzo di saluto

Sono lieta di dare il benvenuto a tutti i presenti e portare il saluto dell'Accademia dei XL che da sempre è legata al Gruppo di Storia e Fondamenti della Chimica. Ricordo solo che il Gruppo nacque durante la Presidenza dell'Accademia di Giovanni Battista Marini Bettòlo che non solo fu grande animatore del Gruppo, ma ne assunse anche la Presidenza. Proprio a questo legame risale la tradizione di pubblicare gli atti dei Convegni del Gruppo nell'ambito dei Rendiconti Accademici. Non posso non ricordare anche che quella di oggi è la prima iniziativa del Gruppo alla quale mancherà il contributo di un accademico e chimico illustre, Alessandro Ballio; a lui ed alla sua partecipazione alla vita del Gruppo vorrei quindi dedicare questa giornata.

Una giornata che vuole ricordare i 150 anni dalla pubblicazione di una legge fondamentale, la «Legge d'azione di massa» presentata a Oslo all'Accademia Christiania di Scienze e Lettere da Guldberg e Waage l'11 marzo del 1864. Una legge importante, celebrata nel 1964 non solo con la pubblicazione del volume del centenario da parte dell'Accademia delle Scienze Norvegese, ma anche di una serie di francobolli (Fig. 1).

Non ho titolo per collocare in maniera appropriata la legge d'azione di massa nella storia della chimica, ma trovo affascinante il percorso sperimentale e logico che ha portato i due scienziati da una definizione piuttosto vaga di «forza chimica» alla formulazione matematica della condizione di equilibrio chimico come risultante da due reazioni opposte, un equilibrio «dinamico» che può essere influenzato da sostanze o fattori esterni. Un aspetto quest'ultimo di rilevanza fondamentale non solo in chimica, ma anche nella regolazione dei fenomeni biologici a livello sia molecolare sia metabolico. Non sorprende quindi che i 150 anni dalla pubblicazione della legge siano stati celebrati dal Center for Evidence Based Medicine di Oxford, una

* Presidente Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL.

E-mail: segreteria@accademiaxl.it - emilia.chiancone@uniroma1.it

scuola di pensiero nella quale si sostiene che la pratica clinica deve essere basata su prove scientifiche certe ed in questa ottica fa riferimento alle curve dose-effetto nella somministrazione di farmaci.

Anche in Norvegia è stato celebrato l'anniversario. All'Università di Oslo il pronipote di Guldberg, che porta il suo stesso nome ed è uno degli autori del volume del centenario, annuncia: «non ci sarà lezione martedì 11 marzo perché si celebrano i 150 anni della Legge di Azione di Massa proposta da Cato Guldberg (professore di matematica) e Peter Waage (professore di chimica). Waage era il mio bisnonno e Guldberg il fratello di sua moglie – la mia bisnonna». Nella presentazione dell'evento, oltre a ricordare che la legge d'azione di massa è un pilastro della chimica moderna, mostra anche una bellissima foto dei due scienziati, giovani membri dell'associazione di chimica-fisica. La didascalia dice che l'associazione è stata fondata nel 1858 e forse la foto è proprio di quell'anno. Certamente Guldberg e Waage appaiono molto diversi dall'immagine dei francobolli del centenario» (Fig. 2).



Fig. 1. I francobolli emessi per il centenario della legge d'azione di massa.



*C. M. Guldberg H. Horstaf
J. P. Møller H. Mohn P. Waage J. W. Mohn*

Fig. 2. La associazione di chimica fisica fondata nel 1858.



Rendiconti

Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL

Memorie di Scienze Fisiche e Naturali

132° (2015), Vol. XXXVIII, Parte II, pp. 183-194

ANTONIO DI MEO *

Dalla *qualità* alla *quantità*: le vicissitudini dell'affinità chimica

1. – Perdonatemi, – disse Carlotta, – come io perdono al naturalista; ma non riuscirei mai a scorgere qui una scelta; tutt'al più una necessità naturale, e poi ancora: perché forse in fin dei conti è soltanto una questione di occasioni. L'occasione fa le relazioni, come fa i ladri; e parlando delle vostre sostanze naturali, mi pare che la scelta stia unicamente nelle mani del chimico, che mette in contatto queste sostanze. Ma una volta che sono insieme, eh! che Dio le abbia in gloria!¹

Questo brano delle *Affinità elettive* di Wolfgang Goethe è parte del dialogo contenuto nel capitolo IV fra Edoardo, Carlotta e il Capitano, a proposito delle affinità chimiche e della possibilità di utilizzare la dinamica relazionale fra le sostanze come metafora per quella delle passioni umane. L'opera è del 1809 e riflette molto bene alcuni aspetti centrali delle teorie sulle combinazioni chimiche. Infatti, in queste poche righe sono condensati problemi che riguardano lo statuto della chimica di quell'epoca e il modo particolare col quale essa ha indagato i fenomeni di sua pertinenza. Dire *affinità*, soprattutto a partire dalla seconda metà del Settecento, significava da una parte evocare una teoria della combinazione chimica esclusivamente qualitativa, secondo la quale i corpi reagivano tra loro grazie alla similitudine della loro composizione elementare, ma anche il problema del rapporto fra questo concetto e quello di *attrazione* di derivazione newtoniana². E già in questo caso il brano

* Storico della scienza e della cultura. E.mail: dimeoantonio17@gmail.com

¹ W. Goethe, *Le affinità elettive*, Torino, Einaudi, 1962, p. 45.

² Sulle teorie delle affinità chimiche v. T.L. Levere, *Affinity and matter. Elements of chemical philosophy (1800-1865)*, Oxford, Clarendon Press, 1973; M. Goupil, *Di flou au clair? Histoire de l'affinité chimique*, Paris, Editions du CTHS, 1991; F.L. Holmes, *Affinità, sali* e A. Di Meo, *Affinità chimica e attrazione newtoniana*, in *Storia della scienza*, a cura di S. Petruccioli, Roma, IIEI, 2002, vol. VI, pp. 96-101 e pp. 102-108; M.G. Kim, *Affinity, that Elusive Dream: A Genealogy of the Chemical Revolution*, MIT Press, 2003.

citato ci mette sull'avviso che ci si trova in un contesto differente, sebbene insistentemente negato da molti chimici, in esso infatti si parla di *messa in contatto* di sostanze come condizione necessaria (ma non sufficiente) perché queste reagiscano: l'affinità era considerata da quasi tutti i chimici dell'epoca una *forza di contatto* (o prossima al contatto) e non una *forza a distanza* come l'attrazione gravitazionale (ma su questo tornerò più avanti). Ma il romanzo di Goethe è proprio la dimostrazione massima di come fosse facile convertire il fondamento qualitativo delle affinità chimiche appena menzionato con la dinamica delle passioni, dei sentimenti e delle psicologie umane.

L'altro aspetto di rilievo presente nel brano riguarda il prodursi e lo strutturarsi delle relazioni o dei *rapporti* (precedente termine col quale venivano indicate le affinità) fra le sostanze: essi infatti erano conseguenti al verificarsi di *occasioni* favorevoli, dove quest'ultimo termine era preso in prestito da quello più utilizzato dai chimici di *circostanze*. Mentre l'attrazione newtoniana fra due corpi avviene sempre, dovunque essi si trovino, in maniera indipendente dalle qualità di questi, essendo proporzionale – come formalizzerà Leonhardt Euler – solo alle loro masse e all'inverso del quadrato della distanza, l'affinità – essendo una forza di contatto o prossima al contatto – poteva aver luogo solo se si realizzava un progressivo avvicinamento a questa condizione. Nel caso dei fenomeni di laboratorio il demiurgo che crea le circostanze adeguate perché l'evento possa avvenire, è il chimico, come viene detto nel brano citato all'inizio. Questi, cioè, crea le *condizioni di possibilità* della reazione che però non è detto che avvenga *necessariamente*. Infatti, la caratteristica peculiare delle affinità rispetto all'attrazione gravitazionale, risiede nel fatto che, come dice il titolo del romanzo, esse sono *elettive*, cioè sono discriminanti e soprattutto *tendenziali*: alcune sostanze, infatti, possono reagire o meno con altre, e quando lo fanno ciò avviene in maniera relativa, con gradazioni diverse, a seconda appunto delle *circostanze*, fra le quali la principale è la temperatura oppure la presenza o meno di altre differenti sostanze, ma esse reagiscono soprattutto a seconda delle qualità intime e differenziate delle sostanze reagenti.

Tuttavia, affinché le relazioni chimiche si realizzino, non basta il contatto, non basta la tendenza intrinseca delle sostanze a reagire, ma ci vuole anche un insieme di circostanze favorevoli (oggi diremmo le *condizioni sperimentali* o *naturali* favorevoli), affinché la tendenza o disposizione a reagire possa produrre effettivamente il fenomeno. Le relazioni di affinità fra le diverse sostanze, dunque, rappresentano piuttosto delle *tendenze* che delle vere e proprie *leggi* deterministiche, nel significato che quest'ultimo termine aveva assunto nella fisica meccanica moderna. Esse erano piuttosto delle generalizzazioni fenomenologiche di una pratica sperimentale, come – tra i molti altri – venivano descritte da Louis-Bernard Guyton de Morveau alla grande voce *Affinité* dell'*Encyclopédie méthodique*:

Io prenderei dunque da queste generalità solo quelle che sono più certe, il cui numero è assai limitato, sebbene esse non meritino forse, a rigore, il titolo di leggi dell'affinità³.

L'approccio fenomenista di Guyton de Morveau era conseguenza del fatto che, sulle orme di Georges-Louis Le Clerc de Buffon, egli condivideva la posizione newtoniana ultra-ortodossa di quest'ultimo secondo la quale ogni tipo di forza attrattiva agente fra i corpi materiali doveva essere considerata identica alla legge della gravitazione universale di Newton, anche a livello microscopico. E siccome in questo caso l'applicazione di questa era impossibile ci si doveva accontentare di indagare solo gli aspetti sperimentali macroscopici dei suoi effetti.

Già da quanto detto finora, si vede bene come adottare in maniera troppo rigida la fisica meccanica come modello di riferimento poneva problemi difficili da risolvere nella spiegazione dei fenomeni chimici, e malgrado ciò molti e ripetuti sono stati i tentativi messi in opera a questo fine – ma in modo contrastato – sia nel Settecento che nell'Ottocento.

Se nel «laboratorio dell'arte» la possibilità del contatto e le condizioni favorevoli alla reazione sono approntate dal ricercatore, cosa accade invece nel «laboratorio della natura»? In esso, ovviamente, le condizioni delle reazioni si creano spontaneamente e incessantemente; inoltre, il processo che porta al contatto o al quasi contatto avviene in maniera più accidentale di quanto avvenga nel laboratorio del chimico, perché quest'ultimo – secondo gli studiosi moderni di questa scienza – agisce con *metodo*, con *volontà*, con *consapevolezza* e con sostanze dotate di un grado sempre più elevato di *purezza*, condizioni queste non presenti in natura. Nelle operazioni naturali, infatti, si riteneva fosse presente un elevato grado di accidentalità, dovuto al variare indefinito delle circostanze. Il passaggio dal «laboratorio della natura» al «laboratorio dell'arte» significa principalmente un passaggio da un insieme di circostanze a un altro. Quello della natura, inoltre, richiede tempi più lunghi, compensati dall'enorme varietà numerica delle possibilità che in essa riescono ad attualizzarsi, cioè dalla enorme varietà degli *individui chimici* che si formano. Ma in seguito, con lo sviluppo della sintesi chimica (soprattutto di quella organica e macromolecolare), da questo punto di vista le cose cambieranno notevolmente fino a rovesciarsi.

2. L'ispiratore principale delle idee chimiche contenute nel romanzo di Goethe era stato lo svedese Tobern Olof Bergman autore di una dissertazione *De attractio-nibus electivis disquisitio* (1775) tradotta in francese nel 1788 col titolo *Traité des affinités chimiques ou Attractions électives* ma dove già le sue idee venivano criticate. Contrariamente ad altri chimici suoi contemporanei, che ritenevano le affinità dipen-

³ L.-B. Guyton de Morveau, *Affinité*, in *Encyclopédie méthodique. Chymie, Pharmacie et Métallurgie*, Paris-Liège, Panckoucke, Plomteux, 1786, t. I, p. 567.

denti esclusivamente dalle circostanze, senza limiti se non quelli sperimentali, Bergman era sostenitore invece sia del carattere legale della dinamica relazionale dei corpi, sia del ruolo delle circostanze nel variare i suoi effetti. Infatti, a suo parere, la stessa forza che generava tale dinamica poteva «secondo le circostanze, produrre effetti molto differenti»⁴, cioè poteva dare luogo a più comportamenti costanti puntualmente efficaci. Ma se le cose stavano in questo modo ne conseguiva che a risultarne sconvolto era lo stesso principio lineare di causalità, cioè che ad ogni causa deve corrispondere un solo effetto. Per Bergman, come per molti altri chimici settecenteschi, tuttavia, le leggi delle affinità chimiche dipendevano da forze analoghe ma non identiche rispetto a quella attrattiva newtoniana. Ma, mentre questa aveva ricevuto una trattazione matematica rigorosa (sebbene per il caso astratto di due soli corpi), malgrado i numerosi tentativi i chimici dell'epoca, invece, non erano ancora riusciti a fondare una coerente teoria quantitativa della combinazione dei corpi, nemmeno a livello macroscopico, fenomenologico. Come scriveva Bergman nel suo *Traité*:

In quest'opera tenterò di determinare l'ordine delle attrazioni secondo le loro forze rispettive; ma una misura più esatta di ciascuna in particolare, che possa essere espressa mediante i numeri, non è ancora definita: essa, tuttavia, getterebbe una grande luce su tutta questa dottrina⁵.

Tuttavia, fra la fine del Settecento e gli inizi dell'Ottocento, con le valutazioni ponderali dei rapporti di combinazione fra gli elementi chimici – dette *leggi stechiometriche* – una grandezza diventerà centrale nello studio quantitativo dei composti, ossia la *massa*, avendo queste leggi come paradigma generale di riferimento la conservazione di questa sia nel complesso sia nel dettaglio dei loro elementi costituenti (*principio o legge di Lavoisier*). Tuttavia ancora non si era arrivati a far dipendere il *percorso* e l'*esito finale* delle reazioni chimiche appunto dalla diversa quantità della massa dei reagenti in esse compresenti e dei loro prodotti o da una qualche grandezza direttamente dipendente da quella. Questo approccio successivo sarà tentato in maniera più sistematica da Claude-Louis Berthollet sempre a cavallo fra Settecento e Ottocento, soprattutto agli inizi di quest'ultimo secolo. Infatti, quando Goethe pubblicò il suo celebre romanzo «psico-chimico» la teoria delle affinità aveva già subito alcune modificazioni rispetto a quella di Bergman, dovute soprattutto a questo chimico savoiardo della scuola di Lavoisier.

3. Sulla base di osservazioni sui laghi salati del deserto egiziano, Berthollet, che aveva seguito Napoleone I Bonaparte nella sua spedizione d'Egitto, si era posto il problema se fra i fattori che influenzavano l'azione dell'affinità chimica, oltre alla temperatura come sostenuto anche da Bergman e da altri, non giocasse un ruolo

⁴ T. Bergmann, *Traité des affinités chimiques ou Attractions électives*, Paris, Buisson, 1788, p. 3.

⁵ *Ivi*, p. 4.

anche la quantità delle sostanze coinvolte; ossia se anche la massa dei reagenti non fosse determinante nel creare le circostanze ambientali nelle quali potevano avvenire le reazioni. Berthollet espose le sue idee in proposito prima nelle *Recherches sur les lois de l'affinité* presentate all'Institut de France nel 1799 e pubblicate nei *Mémoires de l'Institut* nel 1801, e, in seguito, nell'ampio trattato *Essai de statique chimique* del 1803, nel quale si delineava una vera e propria teoria generale della reattività chimica. È in queste opere, specialmente nella seconda, che si ha uno slittamento significativo dell'oggetto della ricerca di questo studioso, ossia dallo studio degli effetti dell'*affinità chimica* nella combinazione delle sostanze a quello più allargato degli effetti dell'*azione chimica*. L'azione chimica, infatti, doveva essere considerata una realtà più complessa, in quanto, sempre secondo Berthollet, era determinata da una parte costante e tipica delle sostanze chimiche in gioco (l'affinità vera e propria, ossia la tendenza di queste a combinarsi) e da una parte variabile (detta *massa chimica*) derivata dalle *quantità relative* di queste stesse sostanze presenti nell'ambiente di reazione. L'azione chimica, in prima istanza, era dunque una funzione composta della massa e dell'affinità. Ma non solo, poiché altre forze potevano intervenire a determinare il corso delle reazioni, il cui esito finale dipendeva dunque da una risultante di più forze chimiche e fisiche concorrenti:

L'azione chimica di una sostanza non dipende soltanto dall'affinità che è propria delle parti che la compongono, e della quantità; essa dipende ancora dallo stato nel quale queste parti si trovano, sia a causa di una combinazione attuale che fa scomparire una parte più o meno grande della loro affinità, sia a causa della loro dilatazione o della loro condensazione che fa variare la loro distanza reciproca: sono queste condizioni che, modificando le proprietà delle parti elementari di una sostanza, formano ciò che io chiamo la sua costituzione: per arrivare all'analisi dell'azione chimica, bisogna valutare non soltanto ciascuna di queste condizioni, ma anche tutte le circostanze con le quali esse hanno un qualche rapporto⁶.

In che cosa consistesse l'*azione chimica*; quale fosse il principio d'azione dei fenomeni chimici; come fosse possibile misurare questa azione; quali fossero i fattori che potevano influenzarla: questi erano i problemi ai quali Berthollet cercherà di dare una risposta. Risposta innovativa, sebbene a tratti molto difficile da decifrare, come nel significato esatto da attribuire al concetto di *massa chimica* (che poi diventerà la *concentrazione*, come vedremo) Del resto l'*incipit* del suo *Essai de statique chimique* dimostra chiaramente come lo scopo delle sue riflessioni fosse, più che l'affinità in senso stretto, l'attività chimica nel suo complesso:

Lo scopo di questo Saggio è quello di estendere le mie prime riflessioni a tutte le cause che possono far variare i risultati dell'azione chimica, ossia del prodotto dell'affinità e della quantità⁷.

⁶ C.-L. Berthollet, *Essai de statique chimique*, Paris, Demonville, An XI-1803, I, p. 3.

⁷ *Ivi*, p. 10.

Azione considerata come un processo continuo e graduale, così come, secondo Berthollet, continue e graduali dovevano essere le proporzioni dei composti che si formavano lungo il processo, che diventavano definite nel caso abbandonassero – per precipitazione o liberazione in forma gassosa – l'ambiente di reazione:

Ho abbastanza moltiplicato le prove che fanno vedere che è proprio dell'essenza dell'azione chimica crescere in ragione delle quantità delle sostanze che l'esercitano, e di produrre combinazioni le cui proporzioni sono graduali dal primo all'ultimo termine di saturazione⁸.

Come è noto queste ultime idee contrapposero Berthollet a Louis-Joseph Proust, sostenitore della *legge delle proporzioni costanti o definite* e del carattere elettivo delle affinità, in una celebre *querelle* e che vide relativamente perdente Berthollet, soprattutto perché la sua teoria dell'azione chimica non distingueva chiaramente fra combinazione chimica e miscela oppure fra combinazione e dissoluzione. Per Proust non solo ogni azione chimica dava luogo a un composto i cui componenti vi erano presenti in maniera fissa e costante, ma esso era un risultato finale *indipendente dalle condizioni o circostanze sperimentali o naturali della sua formazione*, ovvero della sua «storia chimica». Per Proust, in effetti, l'*individuo chimico* era il risultato di una legge invariabile (mediante *numero, pondere et mensura*), piuttosto che da un insieme occasionale o voluto di circostanze. Le leggi stechiometriche, quindi – grazie anche al loro carattere discontinuo – ponevano un vincolo all'azione delle circostanze, e all'infinità di possibilità che da esse potevano darsi, o, meglio, sottoponevano a una qualche forma di legalità esplicita il campo delle infinite possibilità delle combinazioni naturali concepibili. Idea, questa della infinità dei composti possibili, assai presente e condivisa nella chimica sei-settecentesca.

Anche Berthollet era sostenitore di una decisa fisicalizzazione della chimica, anche perché analoghe (o le stesse) dovevano essere considerate le forze operanti nei fenomeni fisici e chimici: solo che questi ultimi erano più complessi, dipendenti molto di più dalle *circostanze*, e quindi tali da giustificare per il loro studio e per la loro assiomatizzazione una sorta di metodo induttivo. Come si è visto sopra, fra le proprietà fisiche rilevanti per l'azione chimica vi erano quelle derivate dal calore e dagli stati di condensazione o dilatazione dei corpi, che rendevano possibile l'azione reciproca fra le *molecole insensibili* delle sostanze reagenti. Infatti, sulla scia di una tradizione di ricerca tipicamente francese, Berthollet era convinto che il vero scenario delle reazioni chimiche fosse quello invisibile delle masse di ultima composizione dei corpi, che secondo quella tradizione venivano appunto chiamate *molecole*. Da questo punto di vista anche l'istanza fisicalista di questo chimico doveva risultare inappagata. Tuttavia un importante punto di contatto fra il modello meccanico e quello chimico si realizzerà intorno all'idea che i principi d'azione dei fenomeni chimici e fisici fossero delle *forze* e che l'esito finale delle interazioni delle rispettive

⁸ *Ivi*, p. 339.

forze agenti era uno *stato di equilibrio* (ma di *tipo statico*). Del resto, già D'Alembert nel *Traité de dynamique* (1743) aveva ricondotto la meccanica alle leggi dell'equilibrio nel significato statico del termine e la stessa cosa avveniva contemporaneamente nella chimica dove il concetto di equilibrio giocherà un ruolo sempre maggiore e paradigmatico.

Ogni reazione chimica veniva considerata tendente a raggiungere stati di equilibrio sempre più stabili, nei quali, oltre alle forze di affinità, erano implicate anche le figure delle particelle delle sostanze e il loro contatto, ovvero le forze di coesione agenti fra le parti integranti di queste stesse sostanze; inoltre erano implicate le proprietà intensive della materia come la densità, la temperatura (ovvero la forza espansiva del calorico) e così via. Del resto proprio il titolo dell'opera maggiore di Berthollet, più volte citata stava a dimostrarlo mentre già Antoine-Laurent Lavoisier nel suo *Traité élémentaire de chimie* (1789) aveva sostenuto che il raggiungimento dell'equilibrio doveva essere considerato «una legge generale della Natura in tutte le combinazioni»⁹.

Con queste idee, infine, Berthollet enfatizzava nella chimica il concetto di *attività* che – spesso confuso con quello di affinità e come questo considerato una proprietà essenziale della materia «plurale» di questa scienza – lo rimarrà comunque ancora per molto tempo. Berthollet, tuttavia, come si è visto, sostituirà al precedente significato essenzialista dell'attività chimica uno di tipo relazionale, talvolta – ma come anche nel passato – considerato di tipo antagonistico, i cui esempi paradigmatici erano le reazioni fra gli acidi e gli alcali. In chimica ora non si trattava più – come in precedenza – di *sostanze attive* e *sostanze passive* ma l'attività e la passività diventavano modi di essere e di agire di forze *analoghe* a quelle newtoniane.

I fenomeni chimici saranno valutati sempre più mediante un *principio di azione e reazione*, talché essi stessi saranno sempre più chiamati col termine *reazioni*¹⁰. Tale principio, agli inizi, era stato utilizzato (e lo sarà sempre più) anche nella fisiologia (soprattutto del sistema nervoso), nella medicina, nella teoria della conoscenza e nella teoria morale, soprattutto riguardo alle teorie dei rapporti fra le sensazioni i sentimenti e le facoltà dell'uomo, infine nelle scienze sociali¹¹. Così come avrà largo uso multidisciplinare il concetto di *sfera di attività* (o *sfera d'azione*) che – col significato di spazio circoscritto solo all'interno del quale era sensibile l'azione di una forza a partire da un corpo centrale – dalle teorie del magnetismo¹² e dell'elettricità

⁹ A.-L. Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie*, Paris, Cuchet, 1789, t. II, p. 192.

¹⁰ Vedi anche H. Davy, *Elements of chemical philosophy*, Philadelphia, Bradford and Inskeep, 1812, part 1, volume 1, pp. 18, 121.

¹¹ Su questo – ma più in un contesto molto più ampio di storia delle idee – vedi il suggestivo saggio di J. Starobinski, *Azione e reazione. Vita e avventure di una coppia*, Torino, Einaudi, 2001.

¹² Il concetto di *sfera di attività* può essere fatto derivare dal quello di *orbis virtutis* di W. Gilbert (*De Magnete*, Londra, Short, 1600, pp. 76, 77, 96), ripreso da F. Bacon nel *Novum Organum* (1620) sempre a proposito di Gilbert e del magnetismo (F. Bacon, *Novum Organum*, Amsterdam,

alla fisica newtoniana, si trasferirà alle teorie chimiche delle affinità (oltre che alla medicina, alla farmacia, alla psicologia, alla morale ecc.). In chimica verrà progressivamente utilizzato sempre più, come nel caso di Lavoisier a proposito degli stati della materia¹³, o, ancora, di Berthollet nel suo *Essai*¹⁴ e nelle *Nouvelles recherches sur les lois des affinités* (1806) a proposito delle reazioni chimiche in generale:

Le differenti proporzioni che possono entrare nelle combinazioni e i cambiamenti che esse possono provare grazie all'azione delle altre sostanze, a seconda della loro energia, mostrano come l'affinità produca un effetto che non può completarsi e non può essere distrutto in maniera immediata, ma che è necessario attribuire ad essa una *sfera d'attività* nella quale la sua forza decresce in ragione della distanza, malgrado questa sia insensibile per noi. Questo risultato è assolutamente all'idea corrente di affinità elettiva¹⁵.

Con questo nuovo concetto si era data una conclusione molto fondata alla discussione su quale fosse – in rapporto alla distanza fra le ‘molecole’ reagenti – la condizione di possibilità di una reazione chimica.

4. Malgrado che anche per la chimica si trattasse allora di equilibri statici, tuttavia un aspetto interessante contenuto nelle posizioni di Berthollet consisteva nel-

Wyngaerden, 1650, p. 252) e tradotto poi nelle varie edizioni inglesi come *sphere of influence* (Gilbert) o *sphere of activity* (Bacon), cioè come spazio all'interno del quale era sensibile l'attrazione magnetica. Già Newton, del resto, sempre a proposito dell'attrazione magnetica aveva adoperato il termine latino *sphaera activitatis* poi tradotto in inglese con *sphere of activity* (vedi S. Ducheyne, «*The main Business of natural Philosophy*»: *Isaac Newton's Natural-Philosophical Methodology*, Springer Science & Business Media, 2011). Questo concetto, inoltre, era largamente presente nelle teorie elettriche moderne (vedi J.L. Heilbron, *Electricity in the 17th and 18th Centuries: A Study of Early Modern Physics*, California University Press, 1979) e di conseguenza lo sarà nelle teorie elettrochimiche ottocentesche.

¹³ «Ainsi les molécules des corps peuvent être considérées comme obéissant à deux forces, l'une répulsive, l'autre attractive, entre lesquelles elles sont en équilibre. Tant que la dernière de ces forces, l'attraction, est victorieuse, le corps demeure dans l'état solide; si, au contraire, l'attraction est la plus faible, si la chaleur a tellement écarté les unes des autres les molécules du corps, qu'elles soient hors de la *sphère d'activité de leur attraction*, elles perdent l'adhérence qu'elles avaient entre elles, et le corps cesse d'être un solide» (A.-L. Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie*, cit., p. Corsivo mio).

¹⁴ C.-L. Berthollet, *Essai de statique chimique*, cit., t. I, pp. 13, 18, 72 *passim*.

¹⁵ C.-L. Berthollet, *Nouvelles recherches sur les lois de l'affinité*, Paris, Baudouin, 1806, pp. 49-50. Corsivo mio. Negli stessi anni, comunque, anche l'inglese Humphry Davy aveva allargato – è il caso di dirlo – la sfera di attività della disciplina al più generale problema dell'azione chimica, dando un grande rilievo – tra l'altro – anche al ruolo in essa dell'elettricità. Nel suo *A Syllabus of a Course of Lectures on Chemistry* (Londra, Press of the Royal Institution of Great Britain, 1802) inoltre sosteneva l'esistenza di una qualche influenza della massa delle sostanze che partecipavano alle reazioni, ma anche la dipendenza dell'azione chimica da questa e dall'affinità fra di esse definita «predisposing affinity» o anche, più classicamente, «elective affinity». Tuttavia – nel 1802. Davy si muoveva ancora nell'ambito delle teorie di Bergman (ovviamente solo nel caso delle affinità).

l'inserimento del *tempo* fra le variabili in grado di modificare gli esiti dell'azione chimica: «Vi è ancora nell'azione chimica» – scriveva infatti nella *Introduction* dell'*Essai* – «una condizione che deve essere presa in considerazione, e che serve a spiegare numerosi suoi effetti; si tratta dell'intervallo di tempo che è necessario perché essa si attui, e che è molto variabile a seconda delle sostanze e delle circostanze»¹⁶. Contrariamente alla tradizione chimica prevalente, per la quale tutte le *mistioni*, avvenivano pressoché istantaneamente, in un tempo non misurabile, sia a livello microscopico che macroscopico, Berthollet metteva invece in rilievo come, oltre alle reazioni istantanee, ne avvenissero molte altre lente o addirittura lentissime e che a volte era necessario molto tempo perché le forze agenti nelle reazioni potessero raggiungere lo stato di equilibrio. Si trattava, quindi, di determinare quali fossero le circostanze che favorivano o ritardavano il corso delle reazioni, le quali potevano avere, anche singolarmente, una velocità diversa a seconda dello stadio nel quale la reazione si trovava: più veloce agli inizi, quando l'azione era più viva; più lenta alla fine, quando la saturazione era più avanzata. Inoltre, altri fattori delle condizioni sperimentali – calore, agitazione, peso specifico, ecc. – potevano influenzare l'andamento temporale delle reazioni.

Berthollet, comunque, non intraprenderà la via di una sistematica misurazione quantitativa dei tempi di reazione (e quindi delle velocità di reazione) proprio perché – come si è visto – la sua era una visione fondamentalmente statica dei fenomeni chimici. Tuttavia la introduzione della variabile tempo come grandezza significativa dello svolgimento delle reazioni rappresenterà una iniziale svolta teorica necessaria per un nuovo approccio allo studio delle reazioni stesse. Solo nella prima metà dell'Ottocento, grazie alle numerose ricerche sulle reazioni lente, si arriverà infatti a una formulazione rigorosa della teoria degli equilibri chimici nel senso dinamico dell'eguaglianza costante nel tempo fra velocità di reazione diretta e inversa.

Un ruolo particolare – fra i molti altri – per l'affermazione di una visione dinamica dell'equilibrio chimico, come bilanciamento fra due opposte reazioni in atto in quello stato, lo ebbero i lavori pionieristici sulla esterificazione (allora detta «eterificazione») di Alexander William Williamson, che fece anche uno dei primi tentativi di concettualizzazione della «velocità» di una reazione e ciò all'interno di una visione altrettanto dinamica dell'atomismo chimico ovvero dello stato degli atomi nei composti come sosterrà estesamente nelle *Suggestions for the dynamics of chemistry derived from the theory of etherifications* del 1851¹⁷.

Un primo importante livello di formalizzazione quantitativa e concettuale della teoria degli equilibri chimici in relazione all'affinità e all'attività chimiche delle sostanze si ebbe grazie agli studi dei norvegesi Cato Maximilian Guldberg e Peter

¹⁶ C.-L. Berthollet, *Essai*, cit., pp. 20-21.

¹⁷ A.W. Williamson, *Suggestions for the dynamics of chemistry derived from the theory of etherifications*, in *Notices of the Proceedings at the Meetings of the Members of the Royal Institution*, 1851, 1, pp. 90-94.

Waage i quali si erano posti il problema di determinare il valore della *forza di affinità*. La loro prima memoria sull'argomento è del 1864 e scritta in norvegese, *Studien over affinitaten*, tradotta poi e sviluppata negli *Etudes sur les affinités chimiques*, pubblicati in francese nel 1867. In essa si sosteneva appunto che la determinazione delle affinità chimiche passava attraverso la misurazione delle velocità di reazione e delle concentrazioni delle sostanze in gioco in una reazione chimica reversibile, dato che in questo processo agivano due forze opposte: una che tendeva a formare nuove sostanze e un'altra che, a partire da queste ultime, tendeva a riformare le sostanze originarie. Lo stato di equilibrio si raggiungeva quando queste due forze si eguagliavano. Secondo Guldberg e Waage, nelle reazioni chimiche le grandezze sperimentalmente misurabili erano le quantità delle sostanze e la velocità della loro mutua trasformazione; quindi solo da queste era possibile ricavare informazioni sulle forze sconosciute che davano luogo a questi fenomeni. Anch'essi si muovevano dunque all'interno di un programma di ricerca che, come nel caso di Berthollet e di molti chimici successivi, aveva nella meccanica il proprio modello di riferimento, soprattutto per quanto riguardava il principio di azione e reazione e l'equilibrio che esso poteva generare. L'aspetto dinamico del processo reattivo si manifestava nel caso delle reazioni parziali, cioè nelle quali una parte dei prodotti reagivano a loro volta per dar luogo ai reagenti iniziali:

In chimica, come in meccanica, il metodo più naturale sarà quello di determinare le forze nel loro stato di equilibrio. Vale a dire si dovrà studiare le reazioni chimiche nelle quali le forze che producono le combinazioni sono equilibrate da altre forze. È ciò che ha luogo nelle reazioni chimiche nelle quali la reazione non è completa ma parziale¹⁸.

Fino ad allora, secondo i due autori, i tentativi in questa direzione erano stati sostanzialmente vani e avevano portato ad una situazione di stallo, che non era stato superato nemmeno con l'approccio termochimico, secondo il quale le reazioni avvenivano nel senso di una liberazione del calore, poiché esso non era in grado di spiegare quelle reazioni nelle quali non si aveva nessuna liberazione di esso nell'ambiente esterno. Anche per Guldberg e Waage lo studio dell'affinità richiedeva la ricerca sperimentale della grandezza di questa forza che doveva essere espressa in termini matematici, ma tenendo conto della straordinaria complessità di moltissime delle reazioni chimiche allora note, e ciò, quindi, poteva avvenire solo con un approccio nuovo, come quello da loro proposto. Nella memoria pubblicata in tedesco nel 1879 (*Ueber die chemische Affinität*), infatti, i due chimici norvegesi arrivarono a sostenere più esplicitamente, quella che poi sarà chiamata *legge di azione di massa*, ossia che quando in una reazione si raggiunge l'equilibrio i reagenti e i prodotti sono presenti in quantità fisse, costanti nel tempo e dipendenti solo dalla temperatura. La velocità

¹⁸ C.M. Guldberg, P. Waage, *Etudes sur les affinités chimiques*, Christiania, Brogger & Christie, 1867, p. 6.

della reazione diretta può essere calcolata come il prodotto delle *concentrazioni* (dette *masse attive*) dei reagenti elevate ad una potenza eguale ai loro coefficienti stechiometrici e moltiplicate per una costante di velocità, mentre quella inversa è eguale al prodotto delle concentrazioni dei prodotti elevate ad una potenza eguale ai loro coefficienti stechiometrici e moltiplicate per una costante di velocità. All'equilibrio (detto *equilibrio mobile*) le due velocità sono eguali e in questo modo si può determinare la costante di equilibrio dell'intera reazione, che dipende sia dalla temperatura e sia dalla natura dei corpi coinvolti. Da notare come la legge degli equilibri chimici venga definita di *azione* di massa: ossia essa si riferisce a qualcosa che va al di là della semplice affinità fra le sostanze chimiche coinvolte.

I due scienziati riprendono e sviluppano l'idea di uno spazio concreto limitato solo all'interno del quale si realizza l'azione chimica e che chiamano *sfera d'attrazione* o *sfera d'azione* i cui valori assoluti non potevano essere calcolati ma lo potevano essere quelli relativi, ossia le *masse attive* dei corpi, ossia le quantità di questi presenti in un volume di 1 centimetro cubo, ossia le loro concentrazioni. Di qui, la definizione di due altre grandezze necessarie a descrivere quantitativamente le reazioni chimiche: il *coefficiente di affinità* k , che sta a indicare la risultante delle forze di affinità agenti in esse (che deve essere sempre > 0); la *funzione delle masse*, $k p^m q^n$, dove p e q sono le masse attive di due reagenti e k , m , n dei coefficienti costanti. Infine la *velocità di reazione*, definita come la quantità di prodotti che si formano dai reagenti nell'unità di tempo.

Nella già menzionata memoria del 1879 l'approccio dei due chimici cambierà a favore di un modello cinetico-statistico, infatti, non tutte le molecole dei corpi coinvolti nella reazione partecipavano alla medesima, ma solo una frazione di quelle di una data sostanza che urtavano quelle dell'altra sostanza, ossia sostenevano che non tutti gli «urti» fra le molecole erano favorevoli per attivare la reazione diretta o quella inversa:

Fra le molecole p di A che si trovano nell'unità di volume, in generale se ne trova solo una frazione a in condizione di dare luogo a una trasformazione in seguito all'incontro delle molecole di B. Allo stesso modo, fra le molecole q di B che sono contenute nell'unità di volume vi è solo una frazione b che si troverà in condizione di dare luogo a una trasformazione per mezzo degli incontri con A. Nell'unità di volume, dunque, vi sono dunque ap molecole del corpo A e bq molecole del corpo B che grazie al loro incontro saranno trasformati nei nuovi corpi A' B'. Di conseguenza la frequenza degli incontri delle molecole che sono in grado di trasformarsi può essere rappresentata dal prodotto $ap \cdot bq$ e la velocità con la quale ha luogo la formazione del nuovo corpo può essere espressa per mezzo della formula: $\Psi ap \cdot bq$ oppure $K pq$ ponendo, per abbreviare, $K = \Psi \cdot ab$.¹

Questo aspetto del meccanismo probabilistico delle reazioni chimiche a livello microscopico era già stato elaborato da alcuni studiosi, in particolare dal fisico e chi-

¹⁹ C. M. Guldberg, P. Waage, *Ueber die chemische Affinität*, in *Journal für praktische Chemie*, Bd. 19, 1879, p. 77.

mico austriaco Leopold Pfaundler partire dal 1867, riprendendo l'ipotesi di James Clerk Maxwell e di Rudolf Clausius sulla distribuzione delle velocità delle molecole dei gas a una data temperatura, secondo la quale, alla temperatura ordinaria, solo una piccola frazione di molecole possedeva una energia cinetica molto superiore alla media, e tale frazione cresceva in maniera esponenziale col crescere della temperatura

5. A questo punto, in conclusione, penso sia utile ritornare al problema di partenza, ossia a quello del ruolo delle *qualità* delle differenti sostanze che partecipano ai fenomeni chimici. Certo il problema si era posto in modo molto diverso nella prima e nella seconda metà del Settecento e poi nel secolo successivo: tuttavia non era stato possibile eliminarlo. Malgrado lo sforzo di rendere «meccanica» la chimica; di matematizzare il più possibile i fenomeni di sua pertinenza; di acquisire dalla fisica i modelli più o meno generali per descriverli e spiegarli, ogni legge o modello quantitativo sottintendeva una fondamentale diversità delle sostanze e delle loro proprietà. L'attrazione newtoniana avviene fra due corpi dotati di massa (riducibili a un punto) indipendentemente dalle loro caratteristiche costitutive: la stessa cosa non poteva dirsi per l'attrazione chimica. Le stesse leggi stechiometriche rivelano – per il loro carattere discontinuo – che le differenze quantitative risultanti dalle combinazioni chimiche dipendono dal fatto che i reagenti sono qualitativamente diversi tra loro, al punto che si potrebbe dire che tali differenze non sono altro che un riflesso delle sottostanti diversità delle proprietà dei corpi sottoposti ai loro vincoli. Gli stessi Guldberg e Waage sostenevano che la funzione delle masse da loro elaborata

stabilisce una differenza qualitativa fra l'azione di A e quella di B. Ora, le esperienze dimostrano l'esistenza di questa differenza qualitativa dei corpi diversi; poiché raddoppiando, triplicando la massa di A, non si troverà lo stesso risultato se viene raddoppiata, triplicata la massa di B²⁰.

Ciò stava a significare che la stessa variazione quantitativa della semplice massa generica dei differenti corpi nel caso dei fenomeni chimici dava luogo a effetti diversi. Ovvero, che le stesse cause, in fisica e in chimica, non davano luogo agli stessi risultati.

²⁰ C.M. Guldberg, P. Waage, *Etudes*, cit., p. 12.



Rendiconti
Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL
Memorie di Scienze Fisiche e Naturali
132° (2015), Vol. XXXVIII, Parte II, pp. 195-205

MARCO TADDIA *

Verso il concetto di equilibrio chimico: Malaguti e l'azione reciproca fra i sali

Toward the concept of chemical equilibrium: Malaguti experiments on the mutual action between salts

Summary – Faustino Malaguti was born in Pragatto, near Bologna, in 1802. He studied Pharmacy at the University of Bologna and took his primary certificate in 1818. Briefly worked alongside his father in the family's pharmacy then served as an Assistant at the Medical Clinic and was also Health Delegate at the Customs. In 1827 he was arrested and briefly imprisoned for conspiracy against the Papal State's government. Following the Revolution of 1831 and the subsequent Restoration by the Austrian troops, he went into exile in France. He started his scientific career in the Gay Lussac's Laboratory (Paris) then he moved to the Sevres Porcelain Factory, before graduating at the Sorbonne in 1839. Three years later he became professor of agricultural chemistry at the University of Rennes where he remained until his death in 1878. Malaguti was a chemist in a broad sense, engaged in several branches of the discipline. He studied the double reaction between couples of salts and tried to interpret the partial displacement by a general treatment of chemical equilibrium

Riassunto – Faustino Malaguti nacque a Pragatto, nei pressi di Bologna, nel 1802. Studiò Farmacia a Bologna e si diplomò nel 1818. Per qualche tempo aiutò il padre nella farmacia di famiglia poi divenne assistente di Clinica Medica. Fu anche delegato di sanità alla Dogana. Nel 1827 fu tratto in arresto e trattenuto per un po' in prigione come cospiratore contro il Governo Pontificio. Partecipò alla Rivoluzione del 1831. Dopo la Restaurazione ad opera delle truppe austriache, fu esule in Francia. A Parigi frequentò il Laboratorio di Gay-Lussac. Successivamente fu assunto come chimico a Sèvres. Si laureò alla Sorbona nel 1839, poi divenne professore di Chimica Agraria a Rennes, dove rimase fino al termine dei suoi giorni (1878). Malaguti fu un chimico che spaziò in quasi tutte le branche della disciplina. Egli studiò le reazioni fra più coppie di sali e cercò di interpretarne il grado di avanzamento trattando l'equilibrio chimico in termini generali.

Parole chiave: Faustino Malaguti; Equilibrio chimico; Guldberg e Waage; Legge di azione di massa.

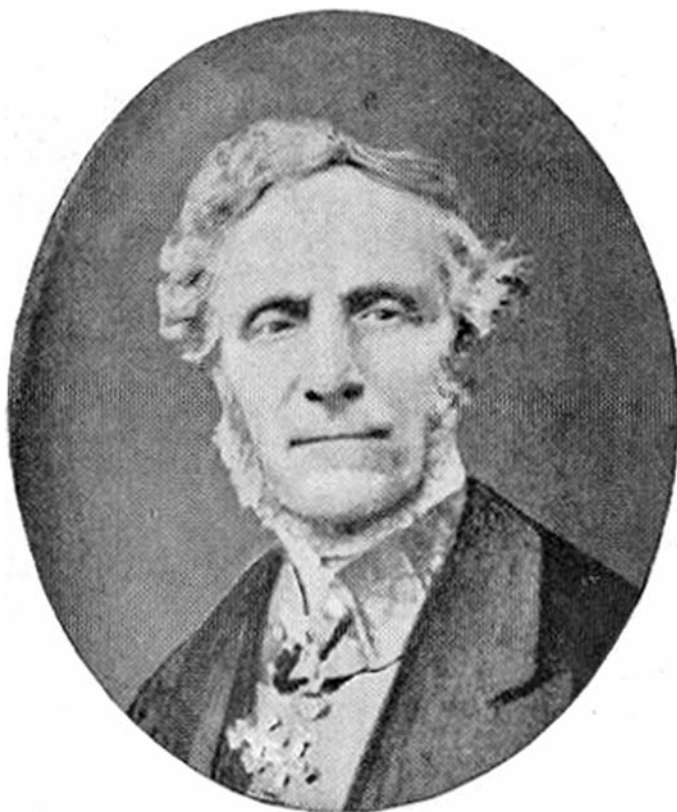
* Università di Bologna, Dipartimento di Chimica «G. Ciamician».
E-mail: marco.taddia@unibo.it

Sono trascorsi ormai centocinquanta'anni da quando il chimico norvegese Peter Waage (Flekkefjord, 1833 - Oslo, 1900) lesse davanti ai componenti dell'Accademia delle Scienze di Oslo (allora Videnskabs-Selskabet i Christiania), una comunicazione di circa quattro pagine, dal titolo «Studier over Affiniteten» (Studi concernenti l'affinità) [17]. Quel contributo, firmato anche dall'amico e cognato Cato Maximilian Gulbberg (Oslo, 1836-1902), seguito da altri due che vennero pubblicati nello stesso anno [18, 7], assegna a Waage e Gulberg una posizione di primo piano per quanto riguarda l'elaborazione della moderna teoria dell'equilibrio chimico [1, 12]. Si erano dedicati allo studio di tale argomento con molto impegno, ed erano giunti empiricamente alle loro conclusioni dopo aver effettuato almeno 300 esperimenti di laboratorio. Avevano intrapreso quelle ricerche perché le teorie in voga (elettrochimica e termochimica) non apparivano del tutto adeguate a spiegare la dinamica delle reazioni chimiche e volevano cercare una vera e propria legge. In apertura del loro lavoro scrivevano infatti: «Le teorie prevalenti sul modo in cui agiscono le forze chimiche sono insoddisfacenti per i chimici» [17]. Altri avevano già introdotto criteri di valutazione quantitativa in questo campo. Tra i contributi più importanti non si può dimenticare quello di Claude Louis Berthollet (Talloires, 9 dicembre 1748 - Arcueil, 6 novembre 1822) inerente le affinità chimiche. Anche Faustino Malaguti (Pragatto 1802 - Rennes 1878) (Fig. 1), un chimico di origine italiana naturalizzato francese, aveva condotto una serie di esperimenti il cui valore non era sfuggito alla comunità scientifica. Vediamo dunque, innanzitutto, di tracciare un breve profilo di Malaguti prima di esaminarne i contributi scientifici nel campo degli equilibri. Chi scrive si è occupato ampiamente di Malaguti alcuni anni orsono così, chi fosse interessato ad approfondirne le biografie, può fare riferimento a quell'articolo e relativa bibliografia [16].

Malaguti, vita e opere

Faustino Malaguti viveva e lavorava in Francia, così la prima commemorazione ufficiale, dopo la morte avvenuta a Rennes il 26 aprile 1878, fu affidata a Jean-Baptiste Dumas (1800-1884) [4]. Il suo breve discorso pronunciato a Parigi il 6 maggio 1878, presso l'Académie des Sciences, ci fornisce i tratti essenziali dell'opera di Malaguti. Altre notizie ci sono pervenute tramite la memoria che il Prof. Adolfo Casali lesse alcuni mesi dopo, a Bologna, nella sede della Società Agraria [2]. Ad essa è allegato l'elenco completo delle opere, dei titoli e delle onorificenze di colui che è tuttora considerato il chimico più importante di Rennes oltreché un modello di integrazione pienamente riuscita. Da questi documenti e da successivi approfondimenti [6, 15] è ricavato il breve profilo presentato di seguito.

Faustino Giovita (Jovita) Mariano Malaguti nacque a Pragatto, in provincia di Bologna, il 15 febbraio 1802 da Giuseppe Valerio, farmacista e Anna Medici. Quando sette anni dopo la famiglia si trasferì a Bologna, dove il padre gestiva una farmacia, Faustino fu affidato ai Padri Barnabiti. Frequentò poi l'Università, stu-



A handwritten signature in cursive script, reading "F. Malaguti". The signature is written in dark ink and is positioned below the portrait. It features a long, sweeping underline that extends across the width of the signature.

Fig. 1. Faustino Malaguti (1802-1878).

diando Farmacia e conseguendo a sedici anni il diploma di farmacista. Con questo poté coadiuvare il padre nell'esercizio della professione. Intanto divenne assistente farmacista nella Clinica Medica dell'Università diretta da Tommasini e, successivamente, Delegato di Sanità alla Dogana. Questo incarico governativo non gli impedì di manifestare il suo dissenso politico dal Governo dello Stato Pontificio. Il suo primo arresto avvenne il 12 ottobre 1827, con l'accusa di sovversione. L'accusa si rivelò infondata e fu presto liberato. Più tardi lo troviamo implicato nella rivoluzione che interessò Bologna e le città limitrofe nel febbraio del 1831, rapidamente soffocata dagli austriaci. Quando fu firmata la resa, Malaguti s'imbarcò per la Francia. A

seguito di un tradimento, i profughi furono fatti prigionieri da una corvetta austriaca e condotti in carcere a Venezia, dove rimasero per quattro mesi. Vennero poi trasferiti a Civitavecchia in attesa delle deliberazioni di papa Gregorio XVI. Malaguti e altri vennero definitivamente esiliati. Sbarcato a Marsiglia, Malaguti si recò a Parigi dopo fu accolto in casa dell'avvocato Antonio Zanolini, altro esiliato bolognese. Sposò Fanny Megissier, sorella della moglie del primogenito di Zanolini. Nel 1839 si laureò in Scienze alla Sorbona. Nel 1840 prese la naturalizzazione francese e due anni dopo vinse il concorso per la cattedra di chimica a Rennes. Di questa Università fu poi a lungo Rettore. Non tornò più in Italia. Dopo il 1859 furono svolte pratiche per richiamarlo su una cattedra universitaria italiana ma Malaguti rifiutò. Morì a Rennes, per vizio cardiaco, il 26 aprile 1878. Poco prima aveva espresso il desiderio di non essere pubblicamente commemorato ma, come abbiamo visto, questo desiderio non fu rispettato. La sua memoria pare sia più viva in Francia che in Italia. A Bologna gli è stata dedicata una via (con la qualifica di patriota) e un busto marmoreo che ha subito varie traversie. Nel 1904 è stata posta una bella lapide (Fig. 2), opera di Golfarelli, nella sua casa natale. A proposito di onori e riconoscimenti negati, vale la pena ricordare che nel 1840, quando Malaguti fu nominato corrispondente dell'Accademia delle Scienze di Bologna, l'arcivescovo di Bologna, che doveva approvarla, scrisse al Segretario dell'Accademia che Malaguti rimaneva escluso. I fatti del 1831, evidentemente, non erano stati dimenticati dal Governo. Soltanto sedici anni dopo, il 26 febbraio 1856, la nomina venne approvata.



Fig. 2. Lapide commemorativa posta sulla casa natale di Malaguti (Pragatto, Bologna. Foto di Filippo Monti).

La carriera scientifica

All'arrivo in Francia, il primo che aiutò Malaguti a prendere contatto con la comunità dei chimici fu Pelouze. Tramite suo, fu ammesso nel laboratorio di Gay-Lussac. Intanto frequentava l'*Ecole Polytechnique*. Si fece apprezzare anche da Brongniart, direttore della Manifattura Nazionale delle porcellane di Sèvres e strinse amicizia con i più celebri chimici francesi. Terminato il corso all'*Ecole*, lasciò il laboratorio di Gay-Lussac per assumere la funzione di chimico addetto alla Manifattura di Sèvres. Uno dei suoi primi successi fu la scoperta della composizione del *pink-colour*, il colore rosso garofano delle maioliche. Nel nuovo incarico, si distinse a tal punto, che Brongniart lo presentava ai visitatori come «prince des Chimistes italiens». Alternava al lavoro e alle ricerche a Sèvres gli studi, cosicché poté laurearsi in Scienze alla Sorbona nel 1839. Intanto le sue pubblicazioni scientifiche lo imponevano all'attenzione dei Colleghi. Nel 1842 vinse la cattedra di chimica nella Facoltà di scienze dell'Università di Rennes. Era una Facoltà istituita da poco (1840) e i corsi erano incominciati nel 1841 [14]. Malaguti venne subito inserito nel corpo docente e si fece apprezzare al punto da essere chiamato più tardi all'incarico di Rettore.

Le ricerche

La produzione scientifica di Malaguti è piuttosto vasta. È autore di 66 note scientifiche, pubblicate in francese su importanti riviste. Alcuni lavori sono frutto di collaborazioni. Tra i coautori compaiono Baudrimont, Sarzeau, Durocher, Dumas e Leblanc. Il nome di Durocher, in particolare, ricorre nove volte. I lavori di Malaguti spaziano un po' in tutti i campi della chimica di base e si estendono alla chimica mineralogica, geologica e tossicologica, con varie applicazioni. Di notevole interesse quello pubblicato con Durocher, nel 1858, sulla distribuzione degli elementi nelle piante. Ma, forse, quelli più importanti sono i due dedicati all'azione reciproca dei sali solubili e insolubili e al problema delle affinità [10, 11]. Di essi si parlerà più avanti. Un cenno particolare merita il rapporto fra Malaguti e i chimici Laurent e Gerhardt. Le teorie innovative di Laurent e Gerhardt [9] erano osteggiate dalla maggioranza dei chimici e per questo i due si trovavano isolati. Malaguti non fece loro mancare la sua personale solidarietà. Anche lui, come Laurent, si occupò delle reazioni di sostituzione in relazione agli eteri, e perciò viene citato ancor oggi fra coloro che contribuirono a fare accettare questo importante concetto. Malaguti rimase essenzialmente un chimico sperimentale, attento all'applicazione delle conoscenze più che all'interpretazione teorica dei fenomeni. Ciononostante condusse alcune ricerche di carattere pionieristico, come quelle sull'azione chimica della luce, ricordate da Ostwald [13].

Le opere didattiche

Malaguti era stimato anche per la sua dedizione all'insegnamento. Frutto del suo impegno sono alcuni manuali didattici: *Leçons de Chimie Agricole* (1848), *Leçons élémentaires de Chimie* (1853), *Chimie appliquée à l'Agriculture* (1862), *Petit cours de Chimie Agricole* (1863). Com'è noto, Malaguti fu il primo a insegnare la chimica agraria in un'Università francese di provincia. Le sue lezioni sull'argomento e i manuali che scrisse s'imposero ben oltre i confini della Bretagna e della stessa Francia. Malaguti era un'abile divulgatore e s'impegnò per diffondere i rudimenti della cultura chimica pratica anche fra gli agricoltori. In realtà, più che di Chimica Agraria modernamente intesa, i suoi libri trattavano di agronomia, zootecnia e industrie agrarie, intervallate da numerose tabelle con dati di composizione chimica. Il successo «spettacolare» delle lezioni di chimica agraria di Malaguti venne riconosciuto anche dai giornali locali [14].

L'elenco dei libri di Malaguti riportato dal suo primo biografo non cita le *Notions préliminaires de chimie* (Parigi 1866), cui seguiranno la *Chimie Organique* e le *Notions de Chimie, les sels et les métaux* per la scuola secondaria, mentre include il citato *Petit cours* per la primaria. Forse lo stesso Malaguti non le riteneva importanti, ma, dal punto di vista storico, non si possono trascurare perché il coautore è il celebre entomologo e naturalista H.J. Fabre (1823-1915). Ironia della sorte, alcuni libri di Malaguti, scritti in francese, furono tradotti in italiano da Antonio Selmi e anche in Italia ebbero larga diffusione.

Questo profilo non sarebbe completo senza un ricordo curioso che si tramanda a Rennes. Oltre alle qualità di Malaguti non sono state dimenticate le lamentele di coloro che abitavano nei pressi del suo laboratorio: «Les voisins se plaignaient des odeurs épouvantables qui se répandaient dans les rue pendant certaines de ses expériences» [14].

Gli esperimenti sull'equilibrio chimico

I contributi di Malaguti su questo argomento sono due [10, 11] ma qui, per ragioni di spazio, ci si limiterà a discutere il primo e più citato, presentato all'Académie des Sciences nel 1852 (Fig. 3). Malaguti era socio corrispondente di quella istituzione e forse pensò di divulgarlo in fretta ricorrendo ai *Comptes Rendus*, dato che il settimanale dell'Accademia era il giornale a pubblicazione più rapida. Troviamo la nota «Sur quelques faits relatifs à l'action réciproque des sels solubles» nel volume dei *Comptes Rendus* uscito nel secondo semestre. L'anno dopo, la stessa nota la ritroviamo nelle *Annales de Chimie* [10]. Essa si apre con una citazione di una frase di Berthollet: «Quando alla soluzione di un sale neutro si aggiunge un acido, esso compete con l'acido che si trova combinato nel sale, ed entrambi agiscono sulla base alcalina, ciascuno in ragione della rispettiva massa, come se la combinazione iniziale non fosse mai esistita». Malaguti prosegue con un ragionamento articolato

EXPOSITION DE QUELQUES FAITS RELATIFS A L'ACTION RÉCIPROQUE DES SELS SOLUBLES ;

PAR M. J. MALAGUTI,
Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Rennes.

Fig. 3. Il primo articolo di Malaguti sugli equilibri (1853).

che lo porta a ricavare una serie di conseguenze pratiche da questo enunciato di Berthollet. I termini impiegati sono un po' diversi da quelli attuali ma la sostanza non cambia molto. In primo luogo egli afferma che tanto più l'acido è debole tanto maggiore sarà la quantità richiesta per dar luogo allo scambio, mentre nel caso che i due acidi abbiano la stessa forza, essi si divideranno la base in maniera proporzionale al numero di atomi. Se invece si pongono in soluzione due sali, la loro decomposizione (diremmo noi la reazione di doppio scambio) sarà più spinta quanto più l'acido e la base più forte sono inizialmente separati, mentre due esperienze inverse daranno lo stesso risultato perché, specifica l'Autore, «è come se le combinazioni [iniziali] non fossero mai esistite». Anche qui i termini non sono quelli moderni ma si capisce che tanto più sono dissociati i sali presenti in soluzione tanto più procede lo scambio. Se si esprime per mezzo di un coefficiente numerico la quantità di sali decomposta delle due coppie, contenenti gli stessi elementi inversamente distribuiti, i due coefficienti saranno complementari.

Malaguti si dice convinto di aver ottenuto dei risultati che confermano tali deduzioni e passa a descrivere gli esperimenti e i relativi risultati.

Aveva scelto coppie di sali solubili simultaneamente in acqua senza che subissero un'apparente alterazione ma uno dei quali doveva essere insolubile in alcool. In base alle sue considerazioni essi dovevano dar luogo a una nuova coppia e uno dei due doveva, a sua volta, essere insolubile in alcool. Versando in quest'ultimo solvente la soluzione acquosa di partenza, Malaguti otteneva un precipitato costituito da uno o più sali insolubili e poi li analizzava. I risultati dell'analisi gli indicavano il modo e l'entità della decomposizione.

Ad esempio, da una soluzione acquosa contenente acetato di bario (un equivalente) e nitrato di piombo (un equivalente) versata in alcool (precisamente metanolo o «spirito di legno»), egli otteneva un precipitato misto di nitrato di bario (0,225 equivalenti) e acetato di piombo (0,775 equivalenti). Questi risultati gli sembrano una conferma delle sue deduzioni e per rafforzarle ulteriormente egli previene le possibili obiezioni al suo metodo sperimentale elencando con precisione tutti gli accorgimenti adottati. Specifica anche che la soluzione acquosa di partenza veniva riscaldata fino all'ebollizione poi, prima di essere versata nell'alcool, raffreddata com-

pletamente. L'analisi quantitativa era effettuata con il massimo scrupolo e non era limitata alla frazione solida ma estesa anche a quella in soluzione e ad entrambi i sali. Se mescolando un equivalente di solfato di potassio ed un equivalente di acetato di sodio si ritrovava nell'alcool 0,64 di solfato di potassio voleva dire che il coefficiente di decomposizione era 0,36. Ma il suo obiettivo è giungere a prevedere, per questa via, le «energie chimiche» dei componenti il sistema perché sono queste che determinano il «senso» in cui procede scambio. La tabella in cui Malaguti raccoglie i suoi risultati è riprodotta in Fig. 4. Si può notare che è divisa in due parti, secondo il coefficiente di decomposizione delle coppie saline. Nella prima ci sono quelle in cui coefficiente di decomposizione è superiore a 50, nella seconda quella in cui è inferiore a tale valore. Si va da un massimo di 92 per la coppia acetato di potassio-nitrato di piombo a un minimo di 9 per la coppia acetato di piombo-nitrato di potassio. A parte alcune eccezioni, Malaguti giunge alla conclusione che la doppia decomposizione (incompleta) delle coppie avveniva in accordo con le previsioni dedotte dalla teoria di Berthollet. I coefficienti più elevati si riscontravano quando sia l'acido che la base ad «energia chimica» maggiore erano inizialmente separati nei

<i>Couples salins dont le coefficient de décomposition est supérieur à la moitié de l'équivalent.</i>			<i>Couples salins dont le coefficient de décomposition est inférieur à la moitié de l'équivalent.</i>		
Noms des sels.	Formules.	Coefficient	Noms des sels.	Formules.	Coeffic.
Acétate de potasse.....	KO, C' H ³ O ³	} 92	Acétate de plomb.....	PbO, C' H ³ O ³	} 9
Acétate de plomb.....	PbO, Az O ³		Azotate de potasse.....	KO, Az O ³	
Chlorure de potassium...	K Cl	} 84	Chlorure de zinc.....	Zn Cl	} 17,6
Sulfate de zinc.....	ZnO, SO ³		Sulfate de potasse.....	KO, SO ³	
Acétate de baryte.....	BaO, C' H ³ O ³	} 77	Acétate de plomb.....	PbO, C' H ³ O ³	} 22
Azotate de plomb.....	PbO, Az O ³		Azotate de baryte.....	BaO, Az O ³	
Chlorure de sodium.....	Na Cl	} 72	Chlorure de zinc.....	Zn Cl	} 29
Sulfate de zinc.....	ZnO, SO ³		Sulfate de soude.....	NaO, SO ³	
Acétate de baryte.....	BaO, C' H ³ O ³	} 72	Acétate de potasse.....	KO, C' H ³ O ³	} 27
Azotate de potasse.....	KO, Az O ³		Azotate de baryte.....	BaO, Az O ³	
Acétate de potasse.....	KO, C' H ³ O ³	} 67	Acétate de strontiane....	SrO, C' H ³ O ³	} 36
Azotate de strontiane....	SrO, Az O ³		Azotate de potasse.....	KO, Az O ³	
Acétate de strontiane....	SrO, C' H ³ O ³	} 65,5	Acétate de plomb.....	PbO, C' H ³ O ³	} 33
Azotate de plomb.....	PbO, Az O ³		Azotate de strontiane....	SrO, Az O ³	
Acétate de potasse.....	KO, C' H ³ O ³	} 62	Acétate de soude.....	NaO, C' H ³ O ³	} 36,5
Sulfate de soude.....	NaO, SO ³		Sulfate de potasse.....	KO, SO ³	
Chlorure de potassium...	K Cl	} 58	Chlorure de manganèse... Mn Cl	} 42,5	
Sulfate de manganèse....	MnO, SO ³		Sulfate de potasse.....		KO, SO ³
Chlorure de potassium...	K Cl	} 56	Chlorure de magnésium... Mg Cl	} 43	
Sulfate de magnésie....	MgO, SO ³		Sulfate de potasse.....		KO, SO ³
Chlorure de sodium.....	Na Cl	} 54,50	Chlorure de magnésium... Mg Cl	} 45,8	
Sulfate de maguésie....	MgO, SO ³		Sulfate de soude.....		NaO, SO ³

Fig. 4. Tabella dei coefficienti di decomposizione (rif. 10).

due sali, mentre quelli di valore inferiore appartenevano alle coppie in cui l'acido e la base più forti si ritrovano in uno solo dei sali. Un'eccezione era costituita dalla coppia in cui erano presenti gli acidi nitrico e acetico con le basi potassa e barite. In base ai risultati si sarebbe dovuto concludere che la barite fosse una base più forte della potassa ma lui non intendeva affatto giungere a questa conclusione, anche dopo aver effettuato altri esperimenti. Introduceva quindi l'ipotesi che in tal caso valesse una legge «particolare» e pertanto lasciava in sospeso il discorso.

I riconoscimenti al lavoro di Malaguti non tardarono ad arrivare. Uno dei più autorevoli fu quello del britannico John H. Gladstone (1827-1902) che nell'articolo «*On Circumstances modifying the Action of Chemical Affinity*», pubblicato nel 1855 sulle *Philosophical Transactions* [5], introdusse un apposito paragrafo dedicato ai risultati di Malaguti. A questa ne seguiranno altre [8] fino ai tempi più recenti. Ai tempi dell'autarchia, quando i chimici italiani vicino al regime fascista si davano particolarmente da fare per esaltare il contributo del «genio» italico allo sviluppo della chimica, il contributo di Malaguti era spesso citato.

Per quanto riguarda il secondo articolo di Malaguti (1857) è il caso di dire che pur essendo il meno citato è forse quello che più si avvicina al modo corrente d'interpretare il fenomeno dell'equilibrio chimico. Il grande Pierre Duhem (1861-1916) (Fig. 5) lo mise sinteticamente in evidenza. Scrisse infatti: «*All chemical equilibrium is a dynamic equilibrium, a state where the permanent rates of two reactions, the one the inverse of the other, exactly compensate one another. The idea has been mentioned as an aside by Malaguti*» [3].

In apertura [11], Malaguti questi si rifà ad un vecchio lavoro di Pierre Louis Dulong (1785-1838) pubblicato nel 1812 sulle *Annales* e a una comunicazione più recente (1855) di Heinrich Rose (1795-1864) all'Accademia delle Scienze di Berlino. Pur dando atto a Dulong di aver riconosciuto la causa che limita la reazione di scambio fra due sali mette in evidenza che non è riuscito ad enunciare una legge generale che la esprima. Detto questo, presenta alcune eleganti esperienze centrate sulla reazione fra solfato bario e carbonato di sodio, confrontata con quella fra carbonato di bario e lo stesso solfato di sodio, entrambe condotte all'ebollizione e seguite nel tempo. Nel lavoro vengono riportate due curve: coefficiente di decomposizione *vs.* tempo di ebollizione. Descrivendo ad esempio l'azione reciproca del solfato di bario e del carbonato di sodio con ebollizioni di durata variabile e cercando di spiegare la reazione inversa fra carbonato di bario e solfato di sodio, Malaguti scrive che essa, all'inizio, è troppo debole per farsi sentire e costituire un ostacolo serio ma poi le cose cambiano. In particolare: «*mais enfin cet obstacle se fait sentir, et alors les actions contraires luttent jusque'à ce qu'elles deviennent égales...*». Oggi si dice che le velocità delle reazioni diretta ed inversa si eguagliano all'equilibrio. Malaguti precisa, con riferimento alla reazione fra carbonato di potassio in soluzione acquosa e solfato di bario in sospensione: «*il arrive un moment où la quantité du sel insoluble qui se décompose est égale à la quantité de même sel insoluble qui se forme*». Vengo riportati anche numerosi altri dati, riferiti a diverse coppie saline, con i coef-



Fig. 5. Pierre Duhem (1861-1916).

ficienti di decomposizione sperimentali e calcolati. L'Autore afferma che la decomposizione di due coppie saline dà luogo a rapporti che sono l'uno il reciproco dell'altro quando si invertono gli elementi costituenti le coppie. Si sforza inoltre di interpretare i dati sulla base della solubilità, della coesione e dell'affinità.

In base ai risultati egli trae le conclusioni che elenca in otto diversi punti. I più importanti sono i seguenti: (i) la causa principale che arresta la decomposizione di una coppia salina è la mutua azione dei nuovi sali che si generano dalla prima decomposizione (ii) quando due sistemi molecolari agiscono l'uno sull'altro, i loro elementi tendono sempre a costituire nuovi sistemi più stabili all'equilibrio. Questo secondo lavoro di Malaguti meriterebbe lo stesso approfondimento riservato al contributo del 1852 ma anche per ragioni di spazio è meglio rimandarlo ad altra occasione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Califano S., 2012. *Pathways to Modern Chemical Physics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 27.
- [2] Casali A., 1879. Fustino Malaguti e le sue opere, *Ann. Soc. Agr. Bologna*, p. 88.
- [3] Duhem P. 1900. *Le mixte et la combinaison chimique: Essai sur l'évolution d'une idée*, C. Naud, Paris, 1902 (ristampa Fayard, Paris, 1985) Da *Revue de Philosophie*, 1 (1900), 69-99, 167-97, 331-57, 430-67, 730-45. (Mixture and Chemical Combination: And Related Essays (ed. Paul Needham ed.) 2002.
- [4] Dumas P., 1878. *Comptes Rendus*, Tome 86 (18), p. 143.
- [5] Gladstone G., 1855. On Circumstances Modifying the Action of Chemical Affinity. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 145, p. 179.
- [6] Guareschi I., 1902. *Faustino Malaguti e le sue opere*, Supplemento annuale alla *Enciclopedia di Chimica – Storia della Chimica*, II. UTET, Torino, 1902.
- [7] Guldberg, C.M., 1864. *Forhandlinger i Videnskabs-Selskabet i Christiania*, p. 111.
- [8] Holmes F.L., 1962. From Elective Affinities to Chemical Equilibria: Berthollet's Law of Mass Action, *Chymia*, vol. 8 (p. 105 e segg.) p. 133.
- [9] Klein U., 2003. *Experiments, Models, Paper Tools: Cultures of Organic Chemistry in the Nineteenth Century*, Stanford University Press, Palo Alto, CA, USA, 2003, p. 200.
- [10] Malaguti J., 1853. Exposition de quelques faits relatifs a l'action réciproque des sels solubles, *Ann. Chem.*, 37, p. 198.
- [11] Malaguti J., 1857. Sur l'action réciproque des sels solubles et des sels insolubles, *Ann. Chem.* 51, p. 328.
- [12] Murrell J.N., 2003. Understanding the Rates of Chemical Reactions in *Fundamental World of Quantum Chemistry*, vol II, 155-180, E.J. Brandas, and E.S. Kryachko (Eds.), Kluwer Academic Publishers. <http://www.sussex.ac.uk/chemistry/documents/rates.pdf>
- [13] Ostwald W., 1893. *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, II.1, Verlag Von Wilhelm Engelmann, Leipzig, p. 1027.
- [14] Pennec J., Escofier J.P., 1994. Un centre de développement scientifique au XIX^e siècle: la faculté des sciences de Rennes in «La Bretagne des savants et des ingénieurs: 1825-1900» v. II, sous la direction de Jean Dhombres, Editions Ouest-France, Rennes, 1994, p. 278.
- [15] Provenzal G., 1938. *Profili bio-bibliografici di chimici italiani*, Sec. XV - Sec. XIX, Istituto Nazionale Medico Farmacologico «Seron», Roma, p. 77.
- [16] Taddia M., 2006. Un esule magnifico, *Sapere*, 72 (6), p. 22.
- [17] Waage P., Guldberg C.M., 1864. *Forhandlinger: Videnskabs-Selskabet i Christiania*, 35 (vers. inglese: *J. Chem. Ed.* 1986, 63 (12), p. 1044).
- [18] Waage P., 1864. *Forhandlinger i Videnskabs-Selskabet i Christiania*, p. 92.



Rendiconti

Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL

Memorie di Scienze Fisiche e Naturali

132° (2015), Vol. XXXVIII, Parte II, pp. 207-216

SERGIO CARRÀ*

Legge di azione di massa: dagli albori della Chimica Fisica alla sua estesa rilevanza e pervasività nella scienza e nella tecnologia

Se per chimica fisica intendiamo la disciplina intesa a descrivere e prevedere in termini quantitativi l'evoluzione delle trasformazioni chimiche, è legittimo assumere che sia decollata con la formulazione della «legge di azione di massa» comunicata nel 1864 da due studiosi norvegesi in una nota dal titolo emblematico «*Studies concerning affinity*» [1]. Con essa infatti veniva riconosciuto che le reazioni chimiche non esprimessero solo il passaggio da una ad un'altra combinazione di alcuni elementi, ma anche che l'entità della trasformazione doveva essere compatibile con i valori di alcuni parametri, quale la temperatura, che caratterizzano lo stato fisico di un sistema. Inoltre si offriva uno strumento a chi operava nella ricerca o nelle attività produttive della nascente industria chimica in grado di determinare i limiti entro i quali possono essere condotte le trasformazioni della materia.

La chimica, intesa come un corpo di conoscenze empiriche regolate e ordinate dalla teoria, è emersa all'inizio dell'ottocento dopo un periodo di grandi sovertimenti concettuali presentati con un nuovo linguaggio formulato nel libro *Traité élémentaire de chimie* pubblicato nel 1789 da Antoine-Laurent de Lavoisier. Grazie alla sua diffusione in tutti i paesi europei, la chimica cominciò così ad emanciparsi dal ruolo di pratica empirica funzionale alle industrie farmaceutica, metallurgica e dei coloranti.

John Dalton, raccogliendo una eredità concettuale che risale a Democrito formulò la nuova teoria atomica nella quale si assume che la materia sia costituita da particelle e corpuscoli, la cui coesione è dovuta alla presenza di particolari forze di aggregazione. Battezzate «di affinità», con un larvato riferimento ai rapporti sociali,

* Politecnico Milano, Accademia Nazionale Lincei. E.mail: s.carra@libero.it

avrebbero giocato un ruolo importante negli sviluppi successivi. Tuttavia la realtà fisica degli atomi, pur rivelandosi estremamente efficace, non era del tutto accettata dal mondo scientifico per l'ostilità degli appartenenti alla dottrina, più filosofica che scientifica, dell'«energismo» [2] che aveva in Ernest Mach uno dei principali assertori, unitamente a Wilhelm Ostwald, che sarebbe stato insignito del premio Nobel per i contributi dati nella seconda metà dell'ottocento all'esordiente Chimica Fisica.

In realtà nell'ottocento la chimica stava subendo una evoluzione verso un approccio dinamico che la emancipava dalla visione statica sancita dal libro di Lavoisier, incentrato sul bilancio dei componenti coinvolti nelle trasformazioni della materia. In realtà l'esistenza di un punto, detto di saturazione, oltre il quale una reazione chimica non procede ulteriormente era già stato introdotto nel settecento lasciando sottintendere una analogia con la meccanica newtoniana poiché invocava la presenza di forze simili a quella gravitazionale.

Nella prima metà dell'ottocento vennero svolte diverse ricerche intese ad esprimere in forma quantitativa i fatti precedenti riconducendoli al quadro concettuale della meccanica razionale che era arrivata ad un significativo livello di sviluppo. Questo approccio trovava un acceso assertore in Claude-Louis Berthollet, fondatore ed animatore della *Société d'Arcueil*, nel cui ambito sosteneva che la chimica dovesse raggiungere una formalizzazione simile a quello della fisica teorica [3]. In tale quadro si riteneva che i mutamenti chimici fossero associati ad un passaggio da una energia potenziale ad una forma di energia cinetica grazie all'azione esercitata dalla masse dei diversi componenti. Un ruolo essenziale veniva attribuito al menzionato concetto di affinità intesa come la potenza chimica presente in un particolare stadio della reazione. Il tutto compatibilmente ad un programma promosso da Laplace che poneva in primo piano le forze «molecolari» a corto raggio, considerate responsabili di tutti i fenomeni chimici.

Stava però maturando la consapevolezza che l'arresto delle reazioni chimiche fosse solo apparente e che le condizioni di equilibrio risultassero caratterizzate da un contemporaneo comporsi e decomporsi dei reagenti e dei prodotti, ponendo l'attenzione sulla velocità con la quale le reazioni si svolgevano. Particolare importanza va quindi attribuita ad una ricerca pubblicata nel 1850 da Ludwig Wilhemly riguardante l'inversione dello zucchero di canna in soluzione acquosa per azione degli acidi. L'espressione matematica in grado di descrivere l'andamento dei valori sperimentali della velocità del processo risultava proporzionale alle quantità di zucchero e di acido, che agiva quale catalizzatore.

In questo quadro si inserisce il lavoro sviluppato da Maximilian Guldberg, matematico, e Peter Waage, chimico, entrambi professori presso l'Università di Christiania, che prendendo le mosse dalla teoria dell'affinità si resero conto che il concetto di massa non fosse facilmente utilizzabile poiché in una soluzione doveva essere sostituito dalle concentrazioni delle diverse sostanze, chiamate «masse attive». La loro biografia è esemplare; legati da una profonda amicizia iniziata durante gli studi, e rinforzata da un rapporto di parentela poiché avevano sposato due sorelle, hanno trascorso una vita dedicata alle ricerche traendone meriti onori e riconoscimenti.

La legge di azione di massa che porta il loro nome fu formulata in tre stadi che si riconducono a tre memorie pubblicate nel periodo compreso fra il 1864 e il 1879. Ad un esame attuale l'impostazione seguita colpisce per il taglio pragmatico conferito alla ricerca che emerge dalla terza nota, pubblicata in tedesco nel 1879 [4]. Nella sostanza si assumeva che le velocità delle reazioni diretta e inversa fossero proporzionali al prodotto delle concentrazioni dei reagenti ciascuna elevata ad una potenza da determinarsi sperimentalmente. All'equilibrio le due velocità si identificano per cui emerge la legge di azione di massa. Concisamente è espressa dal fatto che il prodotto delle concentrazioni di tutti i componenti coinvolti nella reazione elevate ad un opportuno esponente a temperatura assegnata ha un valore costante. Al suo aumento ha luogo uno spostamento dell'equilibrio da sinistra verso destra, mentre la sua diminuzione ha l'effetto contrario.

Tale risultato è stato ricavato utilizzando i dati sperimentali sulle reazioni di esterificazione degli acidi organici e di alcuni equilibri eterogenei. Concettualmente venivano sfidate le menzionate incertezze presenti sulla reale esistenza degli atomi, che stavano creando una situazione a dir poco curiosa se si tiene conto dei successi cui l'ipotesi atomica stava arrecando all'analisi delle quantità delle sostanze che prendono parte alle trasformazioni chimiche. Nella scienza ufficiale gli atomi avrebbe ricevuto piena dignità solo all'inizio del novecento in seguito alla pubblicazione dei lavori di Jan Perrin [5] concernenti l'interpretazione dei dati sperimentali sul comportamento delle dispersioni colloidali. Basata sulla teoria formulata da Einstein nel 1905, nella quale i moti erratici browniani delle particelle di polline disperse in un liquido venivano attribuiti alle fluttuazioni di energia associata ai movimenti caotici degli atomi [6].

Nella comunità scientifica europea della seconda metà dell'ottocento prevaleva la menzionata teoria dell'energismo che trovava supporto nel fatto che la formulazione in corso del principio di conservazione dell'energia ne unificava le diverse forme, inclusa quella termica [7]. Nel contempo l'esordiente termodinamica estendeva le sue applicazioni anche alle trasformazioni chimiche. Sul piano epistemologico era però presente una tensione intellettuale che viene considerata la causa del suicidio di Boltzmann (1905) che sugli atomi aveva costruito la sua profonda e lungimirante teoria.

All'attribuzione di un carattere metafisico agli atomi, che trovava riscontro nell'affermazione di Mach «nessuno li ha mai visti», con il senno di poi si può contrapporre una recente affermazione di Freeman Dyson: «l'energia è una qualità trascendente» [8]. A differenza degli atomi, mi permetto di aggiungere, che possiamo osservare, sia pure indirettamente, grazie all'impiego del microscopio tunnel a scansione (STM) costruito negli anni ottanta del secolo scorso [9].

Ma le vie della scienza sono infinite, e comunque accettabili se portano a risultati tangibili. Il problema dell'equilibrio chimico fu riaffrontato con un approccio termodinamico nel 1887 da Jacobus Van't Hoff, olandese, premio Nobel. Poiché l'energia è la capacità di produrre lavoro egli calcolò quello richiesto per realizzare

una reazione chimica facendo uso di un modello concettuale basato su una ipotetica scatola, detta di equilibrio. Si alimentano i reagenti e si sottraggono i prodotti compatibilmente con la stechiometria della reazione stessa, assumendo che il tutto abbia luogo reversibilmente in una cornice di idealità, perché tale è la miscela dei gas cui si fa riferimento ed ipotetiche sono le membrane grazie alle quali si separano i singoli componenti che entrano ed escono dalla scatola.

In condizioni di equilibrio il sistema non è in grado di produrre lavoro per cui azzerando l'espressione così ottenuta si ricava la legge di equilibrio. Risulta che il prodotto delle concentrazioni di tutte le specie che prendono parte alla reazione elevata ciascuna al proprio coefficiente stechiometrico, positivo per i prodotti e negativo per i reagenti, ad una assegnata temperatura è costante. Si ricava inoltre una equazione differenziale, detta isocora di van't Hoff, dalla cui integrazione si ottiene la sua dipendenza dalla temperatura.

Senza togliere meriti a Gulberg e Waage perché a loro spetta la priorità della scoperta, si deve riconoscere che la trattazione di van't Hoff rappresenta un salto di qualità nello studio degli equilibri chimici perché offre il legame della costante di equilibrio con l'energia liberata o assorbita sotto forma di calore nella trasformazione in esame. Come conseguenza si ricava che per una reazione esotermica un aumento della temperatura porta ad una diminuzione della costante di equilibrio e quindi ad uno spostamento dai prodotti ai reagenti. Viceversa per una reazione endotermica lo spostamento avviene dai reagenti ai prodotti. In sostanza senza fare calcoli si può individuare come la variazione di un parametro esterno, quale la temperatura, influisce sulle condizioni di equilibrio. Questo risultato sarebbe stato espresso, e generalizzato da Henry Le Chatelier, attraverso un principio formulato nel 1884, che porta il suo nome [10]: «Se si alterano le condizioni esterne di un sistema termodinamico, l'equilibrio del sistema tende a spostarsi in modo da opporsi ai cambiamenti delle condizioni esterne».

Detto anche principio dell'equilibrio mobile, sarebbe stato mutuato dal premio Nobel Paul Samuelson nel 1947 per descrivere l'influenza dei fattori esterni sugli equilibri economici [11].

La formulazione termodinamica della legge di equilibrio faceva emergere l'importante problema della sua compatibilità con le espressioni della velocità di reazione ricavate sperimentalmente. Problema per certi aspetti spinoso che si è trascinato per diversi anni, alimentato dalla consapevolezza che non esistono motivazioni teoriche in virtù delle quali in generale la velocità di una reazione sia proporzionale al prodotto delle concentrazioni dei reagenti elevate al proprio coefficiente stechiometrico. In realtà la legge di azione di massa impone un vincolo alle espressioni che forniscono la velocità delle reazioni diretta ed inversa di una trasformazione chimica, per cui nota, o fissata, una delle due resta implicitamente assegnata anche l'altra.

Nel 1876 comparve sull'*American Journal of Science* un corposo articolo di 300 pagine intitolato «*The equilibrium of heterogeneous substances*». L'autore Willard

Gibbs era un gigante della fisica matematica di quei tempi e sicuramente il più grande scienziato americano del 18-simo secolo [12]. L'articolo esordiva con gli enunciati di Clausius del primo e secondo principio della termodinamica: «L'energia del mondo è costante. L'entropia del mondo tende verso un massimo».

A differenza dei suoi predecessori (Carnot, Clausius, Helmholtz, Kelvin, Rankin) che erano affascinati dal lavoro meccanico che si poteva ottenere dal calore, Gibbs volse l'attenzione sulle «vite private dei sistemi» ponendo l'accento sul ruolo dell'entropia per individuarne lo stato fisico. Tutto ciò conferendo alla termodinamica un nitore logico simile a quello della geometria euclidea.

Grazie a tale impostazione stabili i criteri di equilibrio, individuato dal valore estremo di una opportuna funzione termodinamica, e della sua stabilità focalizzando l'attenzione sulle miscele presenti nelle diverse possibili fasi della materia. La generalità dell'approccio seguito per definire gli stati di equilibrio trova riscontro nell'impiego del concetto di potenziale chimico, che per le miscele ideali, mutuato dal comportamento dei gas perfetti, assume una espressione matematica relativamente semplice. L'introduzione di un parametro strumentale chiamato attività, sul quale vengono riversate le deviazioni dall'idealità, permette di conservare la forma originale della legge di azione di massa per esprimere le condizioni di equilibrio, lasciando aperto però lo spinoso problema della sua valutazione dalle caratteristiche delle miscele in gioco.

Purtroppo i lavori di Gibbs hanno tardato ad essere recepiti dalla comunità scientifica europea soprattutto perché venivano pubblicati su riviste americane non molto diffuse. Con eccezioni naturalmente, prima fra tutte quella di Maxwell che gli ha inviato un plastico, noto come «il ritratto dell'acqua», che rappresenta la superficie dei suoi stati di equilibrio.

Se si vuole avere un quadro dello stato dell'arte della termodinamica chimica nella prima metà del novecento è opportuno scorrere il volume di Walter Nernst «*The new heat theorem*», pubblicato in prima edizione nel 1917 e successivamente nel 1927 [13]. È singolare che in esso il nome di Gibbs sia citato una sola volta, quasi marginalmente. Il volume è di grande interesse perché mette in evidenza l'importanza che ha avuto lo studio degli equilibri chimici nella individuazione e formulazione del terzo principio della termodinamica, esplorando la possibilità di ottenere la costante di equilibrio unicamente da dati calorimetrici. Tale scopo può essere conseguito purché si attribuisca un valore assoluto all'entropia delle specie che intervengono nella reazione stessa, che in base al terzo principio è nulla. Ne deriva che la costante di equilibrio di una reazione in fase gassosa si può valutare dalle costanti di integrazione dell'equazione di Clausius Clapeyron esprime la tensione di vapore dei singoli componenti in funzione della temperatura.

Nella seconda edizione del volume affiora la meccanica quantistica attraverso l'«estremamente importante e rimarchevole risultato» che tale costante di tensione di vapore per i gas monoatomici si può calcolare per via teorica dalla loro massa. Una ricaduta di questo risultato si riscontra nei lavori dell'astrofisico indiano

Meghnad Saha che ha focalizzato l'attenzione sugli equilibri di dissociazione ionica presenti nelle stelle. In particolare fruendo dei valori della concentrazione del sodio metallico e del sodio ione, ottenuti dalla spettroscopia, stabiliva che la temperatura della corona solare ammonta a circa 6000 (°C). Si ritiene che da questo risultato, che risale al 1920, sia decollata la moderna astrofisica.

In realtà la meccanica quantistica stava dilagando a macchia d'olio e la sua ricaduta sulla chimica diventava sempre più manifesta. Per quanto concerne gli equilibri chimici il risultato più importante ha riguardato l'applicazione della termodinamica statistica al calcolo dell'entropia dei gas non solo monoatomici ma anche poliatomici le cui molecole sono soggette a moti complessi, comprendenti oltre alla traslazione la rotazione rispetto a tre assi ortogonali centrati sul centro di massa delle molecole stesse e le frequenze delle vibrazioni normali [14]. I risultati teorici si integravano in modo naturale con quelli ricavati dalla strutturistica chimica, dalla spettroscopia e dalla calorimetria. Si apriva così un ampio programma di lavoro che si è protratto per alcuni anni, grazie al quale sarebbero stati messi a disposizione degli scienziati e dei tecnici i dati necessari per determinare la composizione di equilibrio e gli effetti termici associati alle reazioni più diversificate.

Queste potenzialità stavano acquistando sempre maggiore importanza non solo per lo sviluppo delle ricerche, ma anche per le applicazioni della chimica ai processi industriali. In particolare nella prima metà del novecento la legge di azione di massa è stata applicata con successo allo studio dell'equilibrio della sintesi dell'ammoniaca e successivamente del metanolo. Il dilagare dell'impiego del petrolio non solo nel settore energetico, ma anche in quello emergente della petrolchimica, richiedeva infatti calcoli accurati su gli equilibri chimici coinvolgenti idrocarburi in miscele complesse nelle quali intervengono più reazioni contemporaneamente.

Un passaggio significativo in questa direzione è rappresentato dalla pubblicazione nel 1952 del «*Selected values of chemical thermodynamics properties*» frutto di venti anni di lavoro di Frederick Rossini ricercatore presso il *National Bureau of Standard*. Il volume chiamato burocraticamente «Circolare 500» sarebbe diventato uno strumento indispensabile per chi operava nel campo della chimica industriale. Henry Eyring dichiarò in proposito che le conoscenze raccolte in tale volume permisero alle industrie americane di risparmiare una quantità tale di denaro da ripagare di gran lunga il costo dello stesso *National Bureau of Standard* dalla sua fondazione. Grazie al dilagante impiego dei calcolatori elettronici l'esecuzione dei complessi calcoli sugli equilibri in miscele di più componenti diventavano di comune dominio fra chi operava nel settore della chimica applicata.

L'altro aspetto che stava acquistando rilevanza riguardava le deviazioni dalle condizioni di idealità delle miscele reagenti che operativamente veniva affrontato attraverso l'introduzione dei coefficienti di attività. I primi approcci sul loro impiego, iniziati alla fine dell'ottocento (Margules, van Laar), esprimono la dipendenza dei coefficienti di attività dalle frazioni molari dei componenti mediante espressioni polinomiali i cui parametri derivano dall'accordo con i dati sperimentali.

La prima significativa estensione su basi fisiche della legge di azione di massa a miscele non ideali risale al 1923 grazie ad un lavoro di Peter Debye e Erich Huckel [15]. Due scienziati che avrebbero giocato un ruolo di grande rilievo nel panorama della chimica fisica del secolo scorso, perché al primo si deve anche un importante sviluppo della teoria delle capacità termiche dei solidi di Einstein ed al secondo un efficace applicazione della teoria degli orbitali molecolari riguardante, soprattutto, i composti della chimica organica.

Il loro lavoro concerne lo studio degli equilibri chimici coinvolgenti specie ioniche, quali le reazioni di dissociazione degli acidi e delle basi. La deviazione dall'idealità viene valutata sulla base del contributo all'energia delle interazioni elettrostatiche fra gli ioni. Nella trattazione, svolta in modo elegante ed efficace, il calcolo della distribuzione di ioni positivi o negativi attorno ad un altro di segno opposto viene condotto combinando la legge di Boltzmann con l'equazione di Poisson che esprime la conservazione della carica elettrica. Si ottiene una equazione differenziale non lineare che risolta con ragionevoli approssimazioni permette di ricavare il lavoro di polarizzazione e quindi la sua incidenza sulla non idealità dell'equilibrio. Le espressioni dei coefficienti di attività delle diverse specie ioniche così ottenute risultano adeguati per descrivere gli equilibri in esame. L'approccio ha avuto estese applicazioni anche ai plasmi gassosi nei quali l'elevata temperatura provoca la dissociazione delle molecole in ioni e negli equilibri riguardanti i sistemi biologici, i sistemi dispersi e le interfasi.

Gli studi sull'influenza della non idealità sugli equilibri nelle reazioni che non coinvolgono ioni, se si escludono approcci empirici menzionati, hanno dato origine ad un settore di indagine chiamato «Termodinamica molecolare» [16], che rappresenta il punto di convergenza della termodinamica classica con la termodinamica statistica delle miscele a più componenti. All'interesse scientifico di tali ricerche si associano gli aspetti applicativi che riguardano la scelta o addirittura la «progettazione» di un solvente che permetta di condurre nel modo più opportuno una reazione chimica. I suoi sviluppi hanno trovato largo impiego soprattutto nella progettazione dei processi di separazione e nel calcolo della distribuzione in condizioni di equilibrio dei componenti presenti in due fasi diverse, ad esempio una liquida ed una gassosa. Formalmente infatti l'equilibrio di ciascun componente può essere descritto come quello presente in una reazione nella quale il componente in esame passa da una fase all'altra.

Si tratta di indagini che hanno raggiunto un notevole livello di sofisticazione perché riguardano le condizioni di equilibrio di miscele che si trovano nelle condizioni più disparate coinvolgenti fasi critiche o adsorbimenti su superfici solide. In esse l'approfondimento delle «vite private dei sistemi» preconizzato da Gibbs acquista un pieno ed appagante significato. Non a caso nel 1902 aveva pubblicato un volume dal titolo significativo «Elementary Principles in Statistical Mechanics developed with special reference to the rational foundation of Thermodynamics» opera a quei tempi molto avanzata nella quale anticipava l'impiego degli insiemi statistici.

In linea di principio il calcolo, o la previsione, delle condizioni di equilibrio di qualunque sistema chimico fisico può essere perseguito dalla funzione energia libera introdotta da Helmholtz e Gibbs, ricavata dalle sue caratteristiche molecolari. Si può scomporre in due termini: il primo ideale, allo stato attuale agevolmente valutabile sulla base delle informazioni accessibili sulla struttura e dinamica interna delle molecole e delle energie di legame, che si possono ottenere anche per via teorica grazie ai nuovi sviluppi della quantomeccanica. Il secondo detto integrale delle configurazioni viene condotto su tutti gli arrangiamenti delle molecole nello spazio, tenendo conto dell'influenza delle loro interazioni presenti in una espressione esponenziale nota come fattore di Boltzmann. Si tratta di un integrale funzionale di ordine pari a quello delle molecole presenti nel sistema, che potenzialmente racchiude tutte le informazioni sulle proprietà della materia in condizioni di equilibrio in tutti i suoi aspetti. Purtroppo la sua formulazione, integrazione e gestione in termini generali è allo stato attuale una impresa titanica anche se sono stati ottenuti risultati molto interessanti introducendo opportune approssimazioni che riflettono particolari comportamenti della materia (ad esempio i metodi perturbativi, l'uso delle funzioni di distribuzione). La rilevanza di questo termine sulle proprietà della materia dipende dall'entità delle forze intermolecolari; ovviamente nel caso dei sistemi ideali in cui sono nulle le interazioni fra le molecole è uguale al volume elevato al numero delle molecole stesse e si ricava la legge dei gas perfetti.

Negli equilibri riguardanti la chimica si fa opportuno uso di modelli in particolare quello di Joel Hidebrand [17], chiamato delle miscele regolari, nel quale le deviazioni dall'idealità vengono attribuite solo agli effetti energetici, e quello di Paul Flory, premio Nobel, valido soprattutto per soluzioni polimeriche, dove prevalgono gli effetti entropici dipendenti dalle dimensioni e conformazioni delle molecole [18].

In sostanza si può affermare con sicurezza che le ricerche sugli equilibri hanno acquistato un respiro ampio, tale da coinvolgere la materia in tutti i suoi stati e in tutte le sue manifestazioni. Con una punta di rammarico però perché si è smarrita la impostazione originale che si riconduceva alla cinetica delle trasformazioni chimiche, perché la soffocante egemonia della termodinamica l'ha confinata in una posizione marginale. Di questo fatto ne era consapevole John Clark Slater che nel 1939 in esposizione globale degli aspetti più significativi della chimica fisica che poneva l'accento sulla termodinamica delle reazioni chimiche e sulla loro formulazione mediante la meccanica statistica, pur dedicando poco spazio alla cinetica chimica ne riconosceva la rilevanza definendola una «super scienza».

In realtà proprio in quegli anni stavano maturando i concetti e i modelli per valutare, almeno in fase gassosa, le velocità delle reazioni a partire dalle conoscenze sulla struttura della materia. Gli scienziati coinvolti, tutti di prim'ordine (Eugene Wigner, Michael Polanyi, Henry Eyring, Cyril Hinshelwood), erano volti ad indagare come dalla dinamica della collisione fra due molecole potesse emergere una trasformazione chimica. Tutto ciò fruendo della superficie di energia potenziale che

descrive il moto di un oggetto molecolare che in opportune coordinate rappresenta il passaggio dalle molecole reagenti ai prodotti di reazione.

Le idee erano chiare, ma il compito difficile in assenza di adeguati metodi di calcolo, tale da far nascere la consapevolezza che si trattasse di un problema da lasciare ai figli. In tale coacervo di idee tuttavia ne è affiorata una particolarmente efficace, basata sulla forma a sella della superficie menzionata il cui massimo identifica un punto critico in corrispondenza del quale si passa dai reagenti ai prodotti. Esso identifica una super molecola, detta stato di transizione o complesso attivato. In altri termini il passaggio dai reagenti ai prodotti corrisponde al superamento di una barriera di energia potenziale lungo una coordinata di reazione al cui culmine si trova il complesso attivato. Se si assume che la sua concentrazione si possa valutare mediante la legge di azione di massa ne emerge che la velocità della reazione è data dal prodotto di tale concentrazione per la frequenza di dissociazione che risulta essere una espressione universale ($k_B T/h$ essendo rispettivamente k_B la costante di Boltzmann ed h quella di Planck), valida per qualunque reazione. Ovviamente si trattava di una approssimazione sulla cui legittimità e validità sono corsi fiumi di inchiostro; tuttavia è subito apparso chiaro che offriva uno strumento efficace che associato alla termodinamica statistica permetteva di ottenere per le reazioni in fase gassosa valori approssimati, ma ragionevoli delle costanti di velocità di reazione. Applicata alle reazioni in soluzione offriva un ponte di collegamento con la termodinamica delle reazioni introducendo l'efficace concetto di energia libera di attivazione che avrebbe dominato il linguaggio e la prassi della cinetica comprendente reazioni gassose, in soluzione ed enzimatiche. Con lungimiranza John Hirschfelder negli anni cinquanta avrebbe dichiarato che tale approccio forniva «*an epoca making concept*».

Per concludere, scusandomi per la banalità non posso fare a meno di affermare che il tempo è stato galantuomo. Con il passare degli anni, i metodi sperimentali si sono affinati grazie all'impiego dei fasci molecolari e del laser, mentre gli allievi e figli dei pionieri ne hanno raccolto il messaggio. Fra di essi John Polanyi figlio di Michael che ha contribuito ad affinare sperimentalmente la struttura del complesso attivato. Inoltre i calcolatori hanno aumentato la loro potenza per cui sviluppando i calcoli sulla dinamica delle collisioni molecolari è stato possibile ottenere valori delle costanti della velocità di reazione tali da poter essere considerati più accurati di quelli che si ottengono dall'esperienza.

In questo quadro è emerso che i risultati prodotti dalla «più semplice» teoria dello stato di transizione risultano soddisfacenti, tanto da conferirgli il carattere di uno strumento euristico che permette di affrontare con fiducia la cinetica dei sistemi complessi di reazioni che stanno affiorando in diversi settori riguardanti la combustione, la sintesi chimiche, la sintesi di materiali e le stesse cellule.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Waage P., Guldberg C., *Studies Concerning Affinity*, traduzione inglese di Abrash H.L., J. of Chemical Education, 63, 12, pag. 1094, 1986.
- [2] Coopersmith Jennifer, *Energy the subtle concept*, Oxford University Press, 2010.
- [3] Di Meo A., *Le reazioni chimiche*, Storia della Scienza, Istituto della Enciclopedia Italiana, VII, L'ottocento, Roma 2003.
- [4] Waage P., Guldberg C., J. prakt. chem. 2, 19, pag. 69, 1879.
- [5] Perrin Jan B., *Atoms*, Constable, London, 1916.
- [6] Stachel J., a cura di, *L'anno memorabile di Einstein*, Dedalo, Bari, 2001.
- [7] Riferimento [2].
- [8] Dyson Freeman, *From Eros to Gaia*, Pantheon Books, New York, 1992.
- [9] Binnig G., Rohrer H., Gerber Ch, and Weibel E., Appl. Phys. Lett., Vol. 40, Issue 2, pp. 178-180 (1982).
- [10] Atkins, P.W., *The Elements of Physical Chemistry*, Oxford University Press, 1993.
- [11] Samuelson Paul A., (1947, Enlarged ed. 1983). *Foundations of Economic Analysis*, Harvard University Press.
- [12] Rukeyser Muriel, *Willard Gibbs*, OX BOW PRESS, Woodbridge, Connecticut, 1942.
- [13] Nerst W., *The new heat theorem*, Dover Publications, New York, 1969.
- [14] Whalen James W., *Molecular Thermodynamics, a statistical approach*, John Wiley, New York, 1991.
- [15] Riferimento [14].
- [16] Prausnitz John, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice-Hall, New Jersey, 1969.
- [17] Hildebrand J.H., Scott R.L., *The solubility of nonelectrolytes*, Dover Publications, New York, 1964.
- [18] Flory Paul, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, 1953.



Rendiconti

Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL

Memorie di Scienze Fisiche e Naturali

132° (2015), Vol. XXXVIII, Parte II, pp. 217-227

FRANCO CALASCIBETTA *

Uno sviluppo della legge di azione di massa. Fritz Haber e la sintesi dell'ammoniaca dagli elementi

Abstract – There were many lines of research that, in the decades straddling the nineteenth and twentieth century, developed from the law of Guldberg and Waage. Among them, of particular importance were those that were able to demonstrate the feasibility of the production of ammonia from hydrogen and nitrogen elemental. The optimization of this reaction on an industrial scale since then yields among other possible the realization of intensive agricultural crops, able to feed the ever-increasing world population. The article mentioned the events and scientists that led to this result, in particular concerning the contradictory and controversial figure of the German chemist Fritz Haber.

Riassunto – Molte furono le linee di ricerca che, nei decenni a cavallo tra XIX e XX secolo, si svilupparono a partire dalla legge di Guldberg e Waage. Tra esse di particolare rilievo furono quelle che riuscirono a dimostrare la fattibilità della produzione di ammoniaca a partire da idrogeno ed azoto elementari. L'ottimizzazione su scala industriale di tale reazione da allora rese tra l'altro possibile la realizzazione di coltivazioni agricole intensive, in grado di nutrire la sempre crescente popolazione mondiale. Nell'articolo vengono ricordati gli avvenimenti e gli scienziati che portarono a tale risultato, soffermandosi in particolare sulla figura contraddittoria e controversa del chimico tedesco Fritz Haber.

Introduzione

L'ammoniaca è una delle sostanze inorganiche più abbondantemente prodotte dall'industria chimica. La sua produzione mondiale nel 2010 è stata ad esempio di circa 160 milioni di tonnellate. Tale notevolissima produzione è dovuta all'impor-

* Dipartimento di Chimica, Università degli studi di Roma «La Sapienza».
E.mail: franco.calascibetta@uniroma1.it

tanza che essa ha nella preparazione soprattutto di fertilizzanti, ma anche di altre materiali quali fibre, plastiche, esplosivi etc.

L'ammoniaca viene sintetizzata tramite reazione diretta tra azoto ed idrogeno elementari. Il processo industriale più utilizzato è quello denominato in genere Haber-Bosch e venne inizialmente messo a punto in Germania negli anni immediatamente precedenti la prima guerra mondiale. La sua realizzazione e la sua ottimizzazione furono possibili grazie a una serie di conoscenze teoriche e di progressi tecnologici che si erano andati sviluppando negli ultimi decenni del XIX secolo a partire dall'enunciazione della legge di azione di massa da parte dei due scienziati norvegesi Cato Maximilian Guldberg (1836-1902) e Peter Waage (1833-1900) nel 1864.

Nell'articolo illustreremo i vari passaggi e personaggi fondamentali per la ideazione e la realizzazione del metodo.

La necessità di composti azotati

Per contestualizzare meglio l'interesse dei chimici per la preparazione di composti azotati quale si determinò alla fine del XIX secolo, prendiamo in esame un celebre discorso che William Crookes (1832-1919), all'epoca Presidente della British Association for the Advancement of Science tenne in occasione dell'assemblea dell'associazione svoltasi a Bristol il 7 settembre 1898 [3]. Egli esordì affermando di voler parlare di un tema, quello della quantità di cibo necessaria a sfamare la popolazione mondiale, quanto mai importante nel presente ma che sarebbe diventato questione di vita o di morte per le generazioni a venire. Le argomentazioni che si accingeva a presentare potevano suonare come allarmistiche, pure si basavano su fatti incontestabili. Esse mostravano che tutte le nazioni civili rischiavano in un vicino futuro di non avere cibo a sufficienza.

La popolazione dell'Inghilterra e delle altre nazioni europee era più che triplata durante il XIX secolo. Invece le aree di terreno arabile erano aumentate ben poco. Era stato necessario aumentare la resa per ettaro attraverso l'uso di fertilizzanti importati. Come noto, i cereali, come il grano, il mais, etc. impoveriscono il terreno dei suoi elementi essenziali, fra i quali l'azoto. L'azoto nel terreno deve quindi essere ripristinato. In passato ciò era attuato per mezzo della rotazione delle colture e dello spargimento delle deiezioni animali.

La rotazione delle colture implicava l'uso delle piante leguminose, in grado di catturare l'azoto dall'aria. Esse restituivano l'azoto al terreno, ma la loro coltivazione diminuiva le aree da dedicare alla produzione di cereali, più redditizi per l'alimentazione. Lo spargimento delle deiezioni animali riportava nel terreno solo una parte dell'azoto prima sottratto. Con la crescita della popolazione delle città quasi tutto l'azoto veniva perso in fognature o latrine e non restituito al terreno.

Già all'epoca in cui Crookes pronunciava tale discorso in Inghilterra si doveva ricorrere a fonti di azoto supplementari. In parte, come vedremo nel prossimo para-

grafo, si ricavava ammoniaca come sottoprodotto della trasformazione del carbone in coke, ma in quantità del tutto modesta. In aggiunta, migliaia di tonnellate di azoto erano importate dai depositi di guano delle isole al largo del Perù e dai giacimenti di nitrati in Cile. Questa era però una risorsa destinata a sparire in qualche decina di anni. Ciò avrebbe inevitabilmente determinato grave penuria di cibo.

Dopo questo quadro apocalittico Crookes dava però la sua personale via d'uscita: era la chimica che doveva far fronte a tale minaccia, era a questa disciplina che occorreva rivolgersi per risolvere il problema, trasformando la penuria in abbondanza.

Metodi per fissare l'azoto

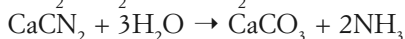
In altri termini la chimica avrebbe dovuto trovare la maniera di portare attraverso opportune reazioni l'azoto atmosferico nel ciclo alimentare. In effetti diverse furono all'epoca le strade tentate per trasformare l'azoto atmosferico in composti azotati. Le elenchiamo qui di seguito [9].

– Recupero di sottoprodotti della produzione di coke.

Circa l'1% del carbone consiste di composti azotati, residuo delle proteine animali e vegetali da cui il carbone si è formato geologicamente. Nella produzione di coke il carbone è scaldato in assenza di aria. Se ciò veniva effettuato in adatti forni che prevedessero il recupero dei gas liberati, circa il 15% dell'azoto presente poteva essere ottenuto sotto forma di ammoniaca. Questo copriva però, come scritto sopra, solo una piccola parte delle necessità di azoto.

– Processo della calciocianammide.

Adolph Frank (1834-1916) e Nikodem Caro (1871-1935) nel 1898 brevettarono un processo in tre stadi che passava attraverso la calciocianammide (CaCN_2):



Questo metodo per la preparazione dell'ammoniaca ebbe per un certo numero di anni una diffusione industriale; esso però richiedeva molta energia soprattutto per il primo passaggio, la produzione di carburo di calcio.

– Reazione tra N_2 e O_2 con produzione di NO.

Questo approccio fu tentato tra l'altro dal chimico fisico Walther Hermann Nernst (1864-1941) che lo diede come argomento di ricerca a Irving Langmuir (1881-1947), chimico statunitense che nel 1904 era andato a specializzarsi presso di lui. I due gas reagivano se messi a contatto con un filamento incandescente di platino. La temperatura doveva essere superiore ai 2000 °C. L'ossido nitrico prodotto doveva poi essere rapidamente raffreddato. Le rese nei migliori test effettuati non arrivarono comunque all'1%. Questo fece perdere a Nernst interesse sul proseguire

in questa strada che per diventare industrialmente utilizzabile richiedeva anch'essa grosse quantità di energia¹.

Sintesi diretta dell'ammoniaca

A fianco dei metodi sopra indicati quello di fissare l'azoto atmosferico facendolo reagire con l'idrogeno con produzione di ammoniaca certamente aveva il vantaggio di essere dal punto di vista termodinamico più favorevole a temperature basse; ciò avrebbe di per sé consentito di evitare insostenibili costi energetici. In base però al principio dell'equilibrio mobile enunciato nel 1884 [6] dal chimico francese Henry Louis Le Châtelier (1850-1936) la reazione, per essere spostata verso la produzione di ammoniaca, doveva essere condotta ad elevate pressioni e questo dal punto di vista della costruzione di impianti industriali poteva all'epoca costituire un grosso ostacolo. Tra i primi a tentare questa strada fu lo stesso Le Châtelier. Quando nel 1901 questi cercò di realizzarla praticamente, a causa della presenza di una piccola quantità di aria nella miscela dei reagenti, vi fu però un'esplosione, e questo spinse lo scienziato francese ad abbandonare la linea di ricerca [7].

Un altro celebre chimico Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932) si cimentò nella sintesi dell'ammoniaca dagli elementi. Egli annunciò nel 1900 di essere riuscito a preparare ammoniaca da idrogeno e azoto ad alta temperatura e pressione, utilizzando un catalizzatore di ferro. La scelta della temperatura elevata, malgrado le considerazioni termodinamiche ricordate sopra, era fatta allo scopo di rendere adeguatamente veloce il processo, troppo lento malgrado la presenza di un catalizzatore. Ostwald presentò richiesta di brevetto e lo notificò ad una delle più importanti industrie chimiche tedesche, la BASF. La BASF immediatamente si accordò con Ostwald per esaminare il suo processo. Le indagini furono effettuate da un giovane ricercatore, Carl Bosch (1874-1940), che, come vedremo, sarà poi coinvolto nella realizzazione del processo denominato appunto Haber-Bosch. Questi nella sua relazione affermò però che l'ammoniaca che Ostwald aveva trovato non proveniva da azoto atmosferico, ma da contaminanti nel catalizzatore che era stato usato. Ostwald si adirò e rispose alla BASF che «*quando si affida il compito ad un chimico inesperto che non sa nulla, poi naturalmente nulla verrà fuori*». Egli alla fine si rese conto però conto che Bosch aveva ragione e ritirò la domanda di brevetto².

Entra in campo Haber

È a questo punto che si inserisce la ricerca di Fritz Haber (1868-1934). Questi era un chimico tedesco nato a Breslau (oggi Wrocław) da famiglia ebrea (non praticante). Si era convertito al cristianesimo nel 1892. Egli aveva studiato presso la

¹ [2], pag. 62.

² [2], pag. 87.

Technische Hochschule di Charlottenburg, presso Berlino, dove si era laureato nel 1891 in chimica organica. Attratto dalla chimica fisica aveva cercato successivamente in un paio di occasioni di essere accettato da Ostwald nel suo istituto, senza successo. Aveva comunque intrapreso la carriera universitaria divenendo assistente a Karlsruhe nel 1894. Si era sposato nel 1901 con Clara Immerwahr (1870-1915), anche lei laureata in chimica. La Immerwahr dopo aver ottenuto il dottorato a Breslau era divenuta assistente di un altro celebre chimico, Richard Wilhelm Heinrich Abegg (1869-1910)³.

Nel 1904, Haber fu contattato dai fratelli Margulies, due chimici industriali di Vienna, che lo assunsero come consulente per studiare la sintesi dell'ammoniaca. Inizialmente egli esaminò l'equilibrio tra l'idrogeno e azoto a pressione atmosferica e a 1000 °C in presenza di ferro, come Ostwald aveva fatto, curando però di rimuovere l'ammoniaca appena formata. Ottenne una quantità piccola di ammoniaca, circa lo 0,0125%. Si rese conto che la sintesi avrebbe funzionato commercialmente solo ad altissima pressione e ad una temperatura più bassa; questo significava trovare un catalizzatore migliore del ferro. In conclusione fece ai fratelli Margulies un rapporto scoraggiante. Pubblicò comunque i suoi risultati nel 1905⁴.

I dati pubblicati da Haber furono contestati da Nernst in quanto non si accordavano con quanto da lui previsto in base al suo «*teorema del calore*», come invece sembravano fare tutti i dati di altri equilibri esistenti in letteratura, che Nernst aveva esaminato a conferma del suo teorema. Nernst ed i suoi collaboratori avevano perciò replicato l'esperimento di Haber, trovando, nelle stesse condizioni, una resa di ammoniaca quasi concorde con le previsioni teoriche e decisamente più bassa (0.0032%) di quanto pubblicato da Haber.

Haber ricevette la lettera di Nernst e ripeté a sua volta l'esperimento stavolta in collaborazione con Robert Le Rossignol (1884-1976), un inglese proveniente dal laboratorio di William Ramsay. Il nuovo esperimento trovò un valore (0.0048%) sostanzialmente vicino a quello trovato sperimentalmente da Nernst⁵. Quest'ultimo tuttavia, quando i due si incontrarono ad Amburgo in un convegno nel maggio del 1907, attaccò Haber giudicando ancora errati i suoi dati, ipotizzando che le determinazioni di questi fossero errate perché si trattava di rilevare quantità troppo piccole e suggerendo di lavorare a pressioni più elevate per avere quantità maggiori. Concluse dicendo pubblicamente: «È davvero un peccato che l'equilibrio sia più spostato verso una minore formazione di ammoniaca rispetto agli altamente inaccurati dati di Haber, da cui si potrebbe dedurre la possibilità di sintetizzare ammoniaca da azoto e idrogeno. Però le condizioni sono molto meno favorevoli, essendo le rese circa un terzo rispetto a ciò che è stato scritto in precedenza»⁶.

³ [2], pp. 71-76.

⁴ [1], pp. 104-105.

⁵ [1], pag. 106.

⁶ [10], pp. 84-85.

Haber e Le Rossignol, ripeterono ancora l'esperienza, questa volta alla pressione di 30 atmosfere; in queste condizioni la resa aumentò di 28 volte. Haber cominciò a questo punto a credere che la sintesi dell'ammoniaca potesse in realtà essere commercialmente fattibile, ma solo trovando un catalizzatore così efficiente da permettere la riduzione della temperatura. Si convinse che, se si fosse potuto operare a 200 atmosfere e 600 °C, si sarebbe potuto avere un resa di ammoniaca dell'8% all'equilibrio. Rimuovendo poi l'ammoniaca appena prodotta e riportando in ciclo l'azoto e l'idrogeno non reagiti, sarebbe stato possibile produrre ammoniaca in continuo.

Nel 1909 Haber trovò un migliore catalizzatore, l'osmio, un elemento raro usato come filamento elettrico per illuminazione da una società, la AuerGesellschaft, di cui Haber era consulente

La progettazione di un reattore che operasse a 200 atmosfere, in cui rimuovere l'ammoniaca appena formata, riciclando i reagenti, fu in gran parte lavoro di Le Rossignol. Alla fine di marzo 1909, Haber e Le Rossignol condussero ancora una volta l'esperienza con la nuova apparecchiatura ed ottennero effettivamente la produzione di ammoniaca che, uscendo ad una temperatura inferiore a quella di ebollizione, scese goccia a goccia nel pallone di raccolta⁷.

Haber scrisse alla BASF, con cui l'Istituto di Karlsruhe collaborava, dando la notizia e sollecitandoli a comprare osmio sul mercato. I dirigenti della BASF si accordarono per andare all'Istituto per vagliare con attenzione la cosa. Parteciparono Heinrich von Brunck (1847-1911), presidente del consiglio di amministrazione, August Bernthsen (1855-1931), direttore di ricerca, e lo stesso Carl Bosch che aveva affossato il brevetto di Ostwald nove anni prima. Bernthsen chiese a quale pressione lavorava l'apparato. Haber nascose in parte la verità, rispondendo: «*a circa 100 atmosfere*». Anche questo valore, metà della pressione effettiva usata, sgomentò Bernthsen che esclamò: «*100 atmosfere! Appena ieri sette atmosfere hanno fatto saltare in aria una delle nostre autoclavi!*». Ma Bosch, che era al corrente dei progressi dell'industria dell'acciaio che consentivano in linea di principio di far funzionare impianti a pressioni prima inimmaginabili, disse: «*Potrebbe funzionare*»⁸.

A questo incontro ne seguì un altro ai primi di luglio del 1909 per una dimostrazione pratica a cui intervenne ancora Bosch, accompagnato stavolta da Alwin Mittasch (1869-1953) esperto in catalizzatori. Un problema tecnico non fece lì per lì funzionare l'apparato che venne riparato qualche ora dopo. Bosch nel frattempo si era allontanato per altri impegni e fu Mittasch quindi a vedere con i propri occhi il fluire costante dell'ammoniaca, restando profondamente impressionato. Fu la sua relazione a convincere definitivamente Bosch e tutta la dirigenza della BASF a dar credito alla procedura ideata da Haber e ad adoperarsi per farla divenire una metodologia su scala industriale⁹.

⁷ [2], pag. 88.

⁸ [10], pag. 87.

⁹ [10], pag. 89

Malgrado le obiezioni dei dirigenti della BASF, che intendevano acquisire i brevetti e tenere la cosa più segreta possibile, Haber annunciò i suoi risultati in una riunione scientifica a Karlsruhe il 10 marzo 1910, senza però fornire dettagli. Parlò dello «*straordinario bisogno che si aveva di composti contenenti azoto, per l'agricoltura e, in misura molto minore, per l'industria degli esplosivi*». Data la corsa agli armamenti di quegli anni precedenti la prima guerra mondiale, questo era un eufemismo. L'azoto era essenziale per la fabbricazione di esplosivi come lo era per i fertilizzanti. Haber era ben consapevole che il governo tedesco era preoccupato di essere tagliato fuori dalle forniture di nitrati sudamericani da un blocco britannico nel corso di una guerra e vide il suo lavoro come di vitale importanza per la difesa nazionale¹⁰.

Dal laboratorio all'industria

Passare dalla sintesi in laboratorio ad un impianto di ammoniaca commerciale non era un compito facile. Lo studio di Haber era iniziato su basi teoriche, trasferendosi passo dopo passo verso la pratica: egli aveva ripreso a lavorare sul problema solo dopo una disputa teorica con Nernst, a partire dalle previsioni di questi basate sul suo teorema del calore; sempre basandosi sulla teoria Haber aveva poi deciso la temperatura e la pressione ottimale; procedendo per tentativi, aveva trovato i catalizzatori che rendevano la reazione possibile a temperature non troppo alte. Insieme a Le Rossignol aveva infine messo su un apparato di laboratorio in grado di produrre qualche goccia di ammoniaca, per mostrare le potenzialità del processo.

Ma un processo commerciale aveva bisogno di produrre tonnellate di ammoniaca ogni giorno. Di questo si occupò soprattutto Bosch. A parere di questi c'erano tre principali difficoltà:

- trovare una fornitura a basso costo di idrogeno e di azoto come materie prime pure;
- individuare un catalizzatore migliore e più economico;
- progettare reattori in grado di lavorare alla pressione di 200 atmosfere.

L'idrogeno e azoto da utilizzare dovevano essere molto puri, o le impurezze introdotte avrebbero avvelenato qualsiasi catalizzatore. L'azoto puro poteva essere ottenuto dalla distillazione frazionata dell'aria, ma l'idrogeno puro era un problema più grande. BASF aveva forniture pronte di carbone, e Bosch decise di produrre idrogeno per reazione di coke con vapore acqueo secondo l'equazione $C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$.

Trovare un catalizzatore era un problema ancora più grande. Haber aveva utilizzato l'osmio come catalizzatore, ma non era adatto per un processo commerciale, in quanto costoso e troppo raro. Il compito di trovare un catalizzatore più adatto fu affidato da Bosch ad Alwin Mittasch e ad un suo assistente Georg Stern (1867-

¹⁰ [2], pag. 90.

1934). In particolare Stern progettò un apparecchio ad alta pressione in cui le cartucce contenenti 2 grammi di potenziale catalizzatore potevano essere inserite rapidamente. Stern fece costruire una trentina di queste stazioni di prova che funzionavano simultaneamente, e provò ogni singolo campione di metallo che gli capitava tra le mani. Scoprì che un campione minerale di ferro da una miniera in Svezia funzionava al pari dell'osmio. Tracce di altri materiali erano alla base del suo successo come catalizzatore, e Stern iniziò l'esame di questi. Alla fine individuò non solo i promotori, ma anche i veleni che devono essere rigorosamente esclusi.

Per risolvere il problema delle alte pressioni Bosch costruì due reattori di prova, all'interno di recinti di cemento come precauzione di sicurezza. Dopo 80 ore di funzionamento, entrambi scoppiarono. Quando gli ingegneri esaminarono i reattori, scoprirono che il metallo era diventato fragile e si era fratturato. Dato che il reattore doveva sopportare pressioni elevate, era stato progettato con acciaio inox ad alto tenore di carbonio. Bosch capì però che l'idrogeno era diffuso nelle pareti di acciaio ed aveva reagito con il carbonio dell'acciaio per formare metano, un gas. Il metano formato all'interno dell'acciaio, a 200 atmosfere di pressione, aveva rapidamente causato il disgregarsi delle pareti. La soluzione di Bosch al problema fu un reattore con un tubo interno sottile in acciaio senza carbone, racchiuso da un rivestimento di acciaio ad alto tenore di carbonio che poteva resistere alla pressione¹¹.

Tutto questo lavoro si concretizzò rapidamente nella costruzione di un impianto pilota che iniziò a funzionare sin dal dicembre 1910, in grado di produrre 18 kg di ammoniaca al giorno. Il primo vero impianto industriale ad Oppau iniziò a produrre ammoniaca nel settembre 1913. In riconoscimento della sua scoperta Haber fu nominato consigliere del Kaiser e direttore del neonato Istituto di fisica ed elettrochimica Kaiser Wilhelm di Berlino, con il supporto finanziario della Auergesellschaft.

Con lo scoppio della guerra l'impianto di Oppau fu convertito alla produzione, a partire dall'ammoniaca, di nitrato di sodio per munizioni ed esplosivi, secondo un metodo brevettato da Ostwald nel 1902¹². Il Kaiser scavalcando i normali canali nominò Haber capitano dell'esercito.

Haber e la guerra chimica

Non possiamo, giunti a questo punto, esimerci dal ricordare una parte quanto mai controversa della biografia di Haber, anche se essa esulerebbe dalla stretta ricostruzione della sua ricerca per la realizzazione della sintesi diretta dell'ammoniaca. Allo scoppio della guerra infatti Haber fu in prima fila tra gli scienziati che diedero il proprio contributo al conflitto. Egli fu per tutta la guerra un fautore dell'uso dei gas tossici e diresse tra l'altro personalmente il primo attacco sul fronte occidentale

¹¹ [2], pp. 91-93.

¹² [2], pag. 94.

che venne condotto dall'esercito tedesco con l'uso di cloro ad Ypres il 22 aprile 1915. Il suo impegno nello studio degli effetti letali dei gas è testimoniato dall'esistenza, nella letteratura ad essi dedicata, di una «*costante di Haber*», che è data dal prodotto tra la concentrazione del gas ed il tempo necessario per causare la morte di un individuo [8].

In realtà il periodo della prima guerra mondiale vide Haber trasformarsi in un ufficiale prussiano autocratico e spietato. Al culmine, Haber aveva 2.000 persone a lavorare per lui, di cui circa 150 erano laureati in chimica. Gli edifici del suo istituto erano circondati da filo spinato e tutta l'attività che vi si svolgeva era dedicata alla guerra. Questo suo impegno fu forse tra le cause che spinsero la moglie Clara al suicidio la notte stessa in cui Haber era tornato a casa, una settimana dopo l'attacco di Ypres, per una breve licenza. Essa, che ormai trasformatasi in casalinga e madre frequentava tuttavia saltuariamente l'istituto, disapprovava fortemente la sua trasformazione quasi in una caserma. Il mattino stesso dopo la sua morte, Haber tornò ai suoi doveri di ufficiale, diretto stavolta al fronte orientale per predisporre anche lì un attacco chimico, lasciando nella mani di una zia il figlio dodicenne appena rimasto orfano¹³.

Il premio Nobel per la Chimica del 1918

Questo ruolo di punta a sostegno della guerra determinò alla fine del conflitto l'inserimento di Haber, insieme a molti altri scienziati tedeschi, in una lista di criminali di guerra. Non venne però chiesta alcuna estradizione da parte degli alleati e di fatto egli non venne ulteriormente perseguito.

Tuttavia l'assegnazione ad Haber nel 1919 del premio Nobel per il 1918 suscitò indignazione presso gran parte della stampa e degli scienziati delle nazioni vincitrici, visto il ruolo che egli aveva ricoperto durante la guerra e le sue responsabilità nello sviluppo della guerra chimica. C'è da dire per altro che molti altri scienziati di ciascun paese erano stati in qualche maniera analogamente coinvolti nel conflitto. La motivazione del premio fu «*per la sintesi dell'ammoniaca dai suoi elementi*» e fu assegnato a lui solo. Carl Bosch riceverà a sua volta il premio Nobel molto più tardi nel 1931 insieme a Friedrich Bergius (1884-1949) per lo sviluppo delle metodologie chimiche a pressioni elevate. In realtà Haber era stato proposto per il Nobel già prima e durante la guerra nel 1912, 1913, 1915 e 1916 ed anche Bosch era stato proposto nel 1915 e nel 1916. Le obiezioni che in tutte queste occasioni erano state avanzate erano sulla scarsa conoscenza dei dettagli del loro lavoro, a causa della segretezza che ancora era mantenuta. Ciò impediva tra l'altro di decidere sull'attribuzione del premio a uno solo o ad entrambi. Inoltre il ruolo che il processo ideato e realizzato dai due scienziati tedeschi aveva avuto per la massiccia produzione di

¹³ [1], pp. 182-183.

munizioni ed esplosivi da parte della Germania sembrava contrastare con quello che doveva essere lo spirito del premio. Queste riserve si mantennero anche nel 1918 e in quella occasione si decise di rinviare la discussione all'anno successivo, allorché finalmente il premio fu attribuito ad Haber senza ulteriori obiezioni. C'è da dire che al banchetto Nobel del 1920, che doveva celebrare cumulativamente tutti i vincitori dei premi assegnati ma non consegnati negli anni di guerra, non parteciparono scienziati come gli inglesi William Henry Bragg (1862-1942) e suo figlio William Lawrence Bragg (1890-1971), o statunitensi, come Theodore William Richards (1868-1928) per protesta contro la presenza di Haber e di altri scienziati tedeschi¹⁴.

Nella Presentation Speech di Åke Gerhard Ekstrand (1846-1933), Presidente della Reale Accademia svedese delle scienze, Haber è ricordato esclusivamente come il primo ad aver dato una soluzione al problema di combinare direttamente l'azoto atmosferico con idrogeno, fornendo un contributo fondamentale al miglioramento degli standard dell'agricoltura ed al benessere del genere umano. Lo stesso taglio, teso a tacere completamente il diverso uso che della sua ricerca era stato fatto nel periodo bellico, lo si può ritrovare nella Nobel Lecture che Haber pronunciò nell'occasione [5].

Haber e il nazismo

Durante la prima guerra mondiale nell'istituto diretto da Haber venne tra l'altro preparato un insetticida a base di cianuro a cui fu dato il nome di Zyklon. Esso, modificato con l'aggiunta di un gas maleodorante, diverrà poi col nome di Zyklon B tragicamente noto per l'uso che i nazisti ne fecero nei campi di sterminio. Nel giudizio di alcuni¹⁵ anche tale ricerca è divenuta motivo di ulteriore discredito per la figura di Haber, in maniera in questo caso del tutto impropria. In realtà Haber ebbe rispetto al nazismo un comportamento estraneo ed ostile. Nel febbraio 1933 pochi giorni dopo la nomina di Hitler a cancelliere, egli in una lettera parlò della depressione che gli causava la lettura dei giornali, in quanto vedeva trionfare una visione della vita e del mondo completamente in contrasto con le sue idee. Poche settimane dopo il governo presentò una legge che prevedeva l'allontanamento entro sei mesi di tutti gli ebrei da tutti i pubblici uffici con l'eccezione di quelli che avevano combattuto nella prima guerra mondiale. Personalmente almeno per il momento Haber avrebbe potuto usufruire di tale deroga ma, allorché i nazisti accelerarono i tempi imponendo l'allontanamento dall'istituto di tutti gli scienziati e dipendenti ebrei, rassegnò le proprie dimissioni con una lettera al ministro prussiano della cultura del 30 aprile del 1933. In essa egli affermava che la sua formazione lo obbligava, al momento di scegliere collaboratori per un posizione scientifica, a valutare solo le caratteristiche

¹⁴ [2], pp. 118-120.

¹⁵ Ad esempio Bowlby C. *Fritz Haber: Jewish chemist whose work led to Zyklon B* in <http://www.bbc.com/news/world-13015210>.

professionali e personali del richiedente, senza riguardo per la sua razza. Sia Max Planck (1858-1947) che Bosch cercarono di convincere Haber a rimanere, ma egli non si fece influenzare. Planck cercò di appellarsi in favore di Haber presso lo stesso Hitler, che ebbe uno scatto d'ira spingendo Planck a uscire dalla stanza. Bosch affermò in seguito in una intervista di aver detto ad Hitler che l'espulsione degli scienziati ebrei avrebbe avuto gravi ripercussioni per la scienza tedesca. Hitler aveva risposto: «*Allora faremo senza la fisica e la chimica per i prossimi cento anni*»¹⁶.

Dopo le dimissioni Haber iniziò a cercare per sé un posto all'estero e pensò anche di andare alla Hebrew University a Gerusalemme. Due scienziati inglesi che erano stati attivi nello sforzo della guerra chimica della Gran Bretagna durante il conflitto, Sir Harold Brewer Hartley (1878-1972) e Frederick George Donnan (1870-1956), lo invitarono a Cambridge. Egli accettò e lasciò Berlino il 3 agosto 1933. Era però ormai troppo malato e restò a Cambridge solo per un breve periodo. Trascorse gli ultimi mesi della sua vita tra ospedali e camere d'albergo, morendo alla fine a Basilea nel gennaio 1934. Fu sepolto lì con Clara Immerwahr, secondo le sue ultime volontà [10]¹⁷.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Charles D., 2005, *Between Genius And Genocide: The Tragedy of Fritz Haber, Father of Chemical Warfare*. London.
- [2] Coffey P., 2008. *Cathedrals of Science - The Personalities and Rivalries That Made Modern Chemistry*., Oxford.
- [3] Crookes W., 1898. *Address of the President Before the British Association for the Advancement of Science, Bristol, October 28, 1898*. Science, New Series, Vol. 8, No. 200, 561-575.
- [4] Goran M., 1972. Fritz Haber in *Dictionary of Scientific Biography* (Gillispie C.C. Editor), New York, Vol. 5, pp. 620-623.
- [5] Haber F., *The synthesis of ammonia from its elements* in *Nobel lectures: Chemistry, 1901-1921*. Amsterdam 1966, pp. 321-344.
- [6] Le Châtelier H., 1884. Sur un énoncé général des lois des équilibres chimiques. Comptes rendus de l'Académie des Sciences, Vol. 99, pp. 786-789.
- [7] Leicester H.M., 1973. Henry Le Châtelier in *Dictionary of Scientific Biography* (Gillispie C.C. Editor), New York, Vol. 8, pp. 116-120.
- [8] Lohs K., 1990, The history of toxicology of the «Haber's Constant». Zeit. Gesamte Hygiene, Vol. 36, 130-131.
- [9] Smil V., 2001. *Enriching the Earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the Transformation of World Food Production*, Cambridge MA, pp. 48-54.
- [10] Stoltzenberg D., 2004. *Fritz Haber: Chemist, Nobel Laureate, German, Jew: A Biography*, Philadelphia.

¹⁶ [1], pag. 320.

¹⁷ [10], pp. 299-300.



Rendiconti

Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL

Memorie di Scienze Fisiche e Naturali

132° (2015), Vol. XXXVIII, Parte II, pp. 229-243

ALFREDO TIFI *

A scuola e altrove, di quale (Ir)-Reversibilità si parla?

Abstract – The construction of a valid representation of the concepts associated to chemical equilibrium can be considered as the convergent and final point of an inquiry on the phenomena of reversibility/irreversibility, viewed from the macroscopic point, and the representation of the molecular events of chemical conversion.

Some resemblances will be considered in the construction of these representations along the historical development of equilibrium concept, and the progress of learners' understanding of the same subject.

The abstractness of phenomenological interpretation of macroscopic evidences, and the naivety of the representation of sub-micro dynamic, have been overlooked by the adoption of symbolisms and mathematical treatments, both in the historical development and in the so called modern education, pretending in both cases to substitute true qualitative understanding with rigorousness of mathematical treatment.

The historical development of equilibrium related concepts, was due to a huge number of «invertible» chemical reactions which were experimentally and quantitatively studied at «intermediary» or balance conditions by Guldberg & Waage and to the speculation on the most plausible representation of the molecular dynamics in the states of incomplete transformation, by a scientist, Leopold Pfaundler, as young, unprejudiced and ingenuous as G. & W., that can be considered the discoverer of the dynamic interpretation of equilibrium states.

The conclusion will be drawn, that the experimental inquiry around some «simple», invertible reactions, together with the analysis of qualitative behavior of huge numbers of molecules and atoms, can make the necessary route to the understanding of equilibrium, for our students, as it was for the scientists that founded the physical-chemistry of equilibrium. Eventually, the difference between truly irreversible or non-invertible reactions and revertible ones will be explored.

Keywords: Teaching chemical equilibrium; invertible reactions; irreversible reactions, microscopic reversibility.

* I.I.S. Matteo Ricci, Macerata. E.mail: a.tifi@iisricci.org

Introduzione

I percorsi didattici che portano per via macro-fenomenologica alla comprensione dell'equilibrio chimico, e che riassumerò in questa presentazione, rispecchiano, in piccolo, il percorso di scoperta e presa di coscienza storicamente verificatosi intorno al 1862-1867. È stato grazie all'occasione della celebrazione del 150° della legge di azione di massa di Guldberg & Waage che la curiosità mi ha portato a leggere i lavori dell'epoca reperibili in Internet e a rendermi conto che quelle che per me sono state pure scelte didattiche, furono anche le scelte «obbligate» di scienziati come Guldberg & Waage, e Pfaundler.

Si può comprendere l'irreversibilità macroscopica dal punto di vista microscopico?

Questo è il problema dei problemi, che credevo sostanzialmente risolto da Boltzmann. Invece, leggendo la semplice rassegna della Treccani [1], si scopre che gli argomenti di Boltzmann, pur confermati da simulazioni ed esperimenti, abbiano lasciato come eredità ben cinque diverse classi di interpretazioni dell'origine dell'irreversibilità. Deduco che l'unica maniera «concepibile» per osservare la ricorrenza di Poincaré-Zermelo in un sistema descritto dal caos deterministico è di «invertire veramente» il tempo! (come accade in questa simulazione dell'Autore, fig. 1 [2]).

Ogni granello segue le leggi del caso, non si comporta diversamente all'inizio, a metà conversione, alla fine della conversione. Segue le stesse leggi anche con un moto che potrebbe essere invertito, ma ciò nonostante il sistema nel complesso evolva nell'unico verso possibile, che è quello più probabile e che conduce all'equilibrio dinamico. L'evoluzione rallenta in prossimità dell'equilibrio, caratterizzato dal bilancio dettagliato di ciascuno stadio separato del processo (principio di reversibilità microscopica, che per primo Boltzmann applicò alle collisioni elastiche nei gas). Questo stato è caratterizzato da fluttuazioni tanto più deboli quanto maggiore è il numero di particelle. La «ricorrenza» di Poincaré è concettualmente equivalente ad una grande e durevole fluttuazione che, all'equilibrio termico, conduca il sistema ad un qualunque stato pochissimo probabile. Nella scala macro, anche con sole 100 particelle, ci accorgiamo della «inversione del tempo» solo quando ci riavviciniamo alla più rapida evoluzione che, in modo «innaturale», riporta il sistema verso una condizione altamente improbabile. Alla fine è la statistica di Boltzmann a governare il comportamento macro a dispetto della simmetria del comportamento microscopico di ogni singola particella.

Considerato che i sistemi materiali sono caotici e complessi, dato che l'osservazione di questi sistemi può avvenire a più livelli, e constatato, come dato di fatto, che il livello macroscopico ha fenomenologie e stati *riconoscbili* e *ricorrenti*, ossia per noi «naturali», anche accettando l'idea che il tempo sia dotato di due frecce identiche, la statistica riportata alla scala macroscopica infallibilmente privilegia la freccia che conduce alla maggior probabilità, ossia maggiore entropia S e minore

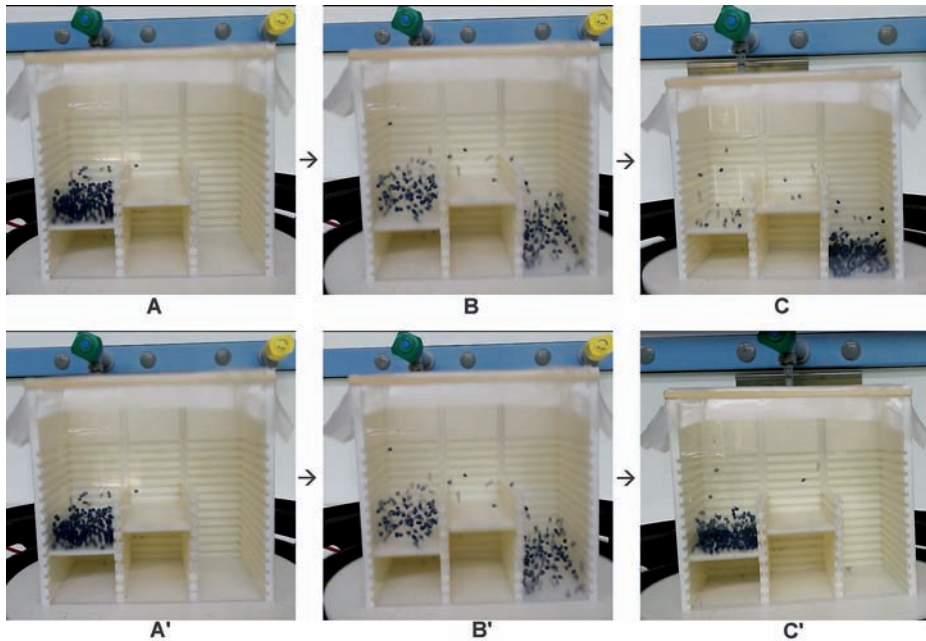


Fig. 1. Nella simulazione analogica, i granelli di pasta colorata con blu di metilene «saltellano» dallo stato A di non equilibrio fino a raggiungere una condizione stabile che non evolve più dal punto di vista macroscopico (fotogramma C). Nella serie A' → B' → C' è stata invertita la direzione del tempo al punto B', simulando una grande fluttuazione, o una condizione di ricorrenza di Poincaré in cui si ristabilisce un macro-stato di non-equilibrio simile ad A.

funzione H di Boltzmann (1872). Potremmo salvare il primato delle leggi simmetriche, ed eliminare il paradosso di Zermelo, soltanto affermando che il livello di osservazione macro e i fenomeni in esso osservati siano solo illusori, che l'unica "realtà" esistente sia quella di piccoli sistemi atomico-molecolari dove le evoluzioni sono simmetriche e la statistica non emerge. Ma in tal caso, negando lo status di realtà oggettiva agli insiemi statistici e alle leggi che regolano il loro comportamento, assumeremmo che, «sommando» questi piccoli sistemi, non si possa far altro che avere sistemi analoghi, solo più grandi; ossia negare che *noi* esistiamo, o negare che l'evoluzione esiste, a tutti i livelli in cui essa si manifesta nell'universo, vivente e non. Come si crea la «probabilità»? Forse per capire il «tempo» si deve dare una risposta a questa domanda...

Degli studenti adolescenti potrebbero mai addentrarsi in questa problematica filosofica? Apparentemente no, ma osservando come saltano le «particelle», nell'esperimento con le pastine colorate [2]... chissà che non possano nascere domande equivalenti a quelle qui accennate.

Didattica delle trasformazioni

Come già visto poco sopra, Boltzmann pubblicò i risultati sul «teorema H» successivamente alla legge di Azione di Massa. Le visioni di Krönig e Clausius sulla teoria cinetica erano invece ben diffuse all'epoca delle scoperte di Guldberg & Waage. Per esempio la monografia di Rudolf Clausius «Sul tipo di moto che chiamiamo calore» [3] risale al 1857. Nonostante ciò la comprensione delle reazioni «incomplete», all'epoca di Guldberg e Waage, era avviata lungo un percorso di ricerca di leggi fenomenologiche proprie della chimica, ed atte a definire l'affinità chimica su basi empiriche.

Analogamente, nell'insegnamento della chimica, è opportuno costruire prima un sistema di rappresentazioni delle reazioni chimiche basato sull'evidenza empirica. Partiamo dunque dal livello macroscopico e facciamoci assistere dalla percezione-osservazione diretta dei fenomeni e dalla logica.

Prima di classificare le trasformazioni, è opportuno porsi il problema di distinguerle dai «fenomeni», giacché il termine «fenomeni» fisici/chimici è considerato sinonimo di «trasformazioni» fisiche/chimiche. Ritengo che invece i fenomeni siano una categoria più generale, che include semplici cambiamenti privi di discontinuità, come la dilatazione termica, che fatica a considerare una trasformazione in senso proprio. Quando invece c'è una discontinuità di mezzo, si fa più idoneo il parlare di «trasformazione» della materia.

Ma risulta difficile e a volte impossibile apprezzare la reversibilità/irreversibilità. Si scioglie il sale in acqua, sparisce una fase: c'è una discontinuità. Più della metà dei ragazzi del primo anno della secondaria afferma che si tratta di un cambiamento irreversibile; «quindi», la trasformazione è *chimica*. Infatti, dai libri di testo, si evince che i fenomeni fisici sono reversibili, e quelli chimici irreversibili. Per esempio, dal libro di testo [4]: «Le trasformazioni fisiche provocano un cambiamento fisico reversibile della materia e non producono nuove sostanze».

Oppure: «...non alterano la composizione chimica di una sostanza». Infatti, quelle chimiche: «...comportano una variazione della composizione chimica delle sostanze originarie (reagenti) con formazione di nuove sostanze (prodotti)».

Associare il concetto di sostanza alla composizione sarebbe formalmente corretto, se non fosse che dal punto di vista dell'evidenza percettiva raramente abbiamo manifestazioni dirette dei cambiamenti di composizione, e non sempre i cambiamenti si possono associare alla comparsa di sostanze nuove (si pensi alla semplice sublimazione dello iodio). Insomma, certe affermazioni sono tutt'altro che auto-evidenti e facilmente comprensibili in modo significativo. Inoltre il concetto di composizione viene presentato quando il lettore-studente non ha ancora alcuna idea di cosa possa significare la *composizione di una singola sostanza*, perché a mala pena comprende quella di un miscuglio.

Ma ciò che maggiormente lascia perplessi, è il fatto che il significato di termini come «reversibile» o «irreversibile» viene dato per scontato, come se i corrispondenti

termini del linguaggio comune fossero semplicemente trasferibili al contesto scientifico.

Siamo di fronte ad un grande luogo comune che occorre rielaborare in due momenti: *a)* la distinzione reversibile/irreversibile deve essere sganciata dalla distinzione tra trasformazione fisica e chimica e, *b)* quest'ultima distinzione deve essere vista nella prospettiva della chimica, per acquisire una qualche utilità.

L'isteresi magnetica, per esempio, dimostra l'esistenza di trasformazioni che *sono considerate fisiche*, e che sono in un certo senso irreversibili. La *sostanza* ferromagnetica magnetizzata ha almeno qualche proprietà osservabile che la distingue da quella originaria.

D'altra parte, nel caso considerassimo la radicalità, o «interiorità» a livello molecolare di una trasformazione, come criterio per valutare la difficoltà, se non altro, a ripristinare la condizione originaria, dunque l'irreversibilità «pratica», allora la solubilizzazione del sale in acqua sarebbe un processo altrettanto irreversibile dell'isteresi magnetica. Non c'è forse, in tale solubilizzazione, un cambiamento della composizione dell'acqua? Le «sostanze» sono quelle che si presume non siano cambiate; ma, dal punto di vista microscopico, non si sono forse formate nuove *specie* in soluzione, ioni idratati, coppie e clusters di ioni idratati, prima inesistenti?

A volte, infine, si invoca la «temporaneità» del cambiamento come criterio di reversibilità-fisicità della trasformazione. E ancora una volta, purtroppo, il criterio «fa acqua», poiché smettendo di mescolare, a *T* e *P* invariate, il sale solido non ricompare!

La decomposizione termica del cloruro di ammonio, che discuterò più avanti, è indotta dal riscaldamento ed è perfettamente *invertita* con il ripristino della temperatura ambiente. Non ci sono dubbi che sia una trasformazione chimica, in cui da una sostanza neutra e solida se ne ottengono una acida ed una basica ambedue gassose.

La connessione forte tra evidenze percepibili, osservabili, misurabili macroscopicamente, e i sottostanti cambiamenti microscopici, impedisce di fatto una netta distinzione tra trasformazione fisica e chimica.

Questa distinzione riguarda in realtà solo la prospettiva della chimica, e per fortuna non è ontologicamente rilevante. Le trasformazioni cosiddette fisiche, o considerate «fisiche» dai chimici, coinvolgendo il concetto di sostanza, andrebbero eventualmente chiamate con un meno impegnativo «trasformazioni non chimiche».

Tale prospettiva risulta vantaggiosa per l'insegnante di chimica perché, accomunando processi di conversione incompleti fisici e chimici, fertilizza quelle analogie che favorirono storicamente la comprensione dell'essenza meccanicistica del concetto di equilibrio dinamico, così come permette una via accessibile, alla comprensione qualitativa, ma profonda, dell'equilibrio «chimico-fisico» da parte degli studenti.

Conversioni chimiche invertibili, incomplete, e loro importanza didattica

Guldberg e Waage affermano [5] che la loro opera principale del 1864 fu ispirata da una serie di studi, effettuati nell'estate 1862 da Berthelot e St. Giles, di quello che oggi chiameremmo l'equilibrio di esterificazione [6].

Nell'autunno dello stesso anno, G&W avviarono infatti uno studio-screening su 300 processi chimici, che presentavano caratteristiche simili di incompletezza e invertibilità, alla fine del quale, due anni dopo, addivennero alla legge di azione di massa.

Essi distinguono innanzitutto tra composti perfetti e imperfetti (incluso tra i secondi leghe, composti formati dall'interazione soluto-solvente, ed altri per i quali si era già in grado di valutare le interazioni come *deboli* rispetto a quelle messe in gioco nella decomposizione dei composti «perfetti»). Possiamo dire, a posteriori, che essi erano alla ricerca di *discontinuità nette dei reagenti rispetto ai prodotti delle trasformazioni*, e tipiche delle forze specificamente chimiche che intendevano comprendere.

Inoltre essi distinguono processi *semplici* (elementari), la decomposizione e la composizione, *con i corrispettivi livelli molecolari di scissione e ricombinazione*, e quelli *complessi*, di sostituzione, anche progressiva, ottenibili sia a livello molecolare che macroscopico, tramite combinazione di più processi elementari.

Per entrambi i tipi di processi G&W immaginano in termini generali e astratti (né microscopici né macroscopici) delle forze generalizzate, capaci di provocare sia la sintesi, sia la scissione, prendendo come analogia la fenomenologia dell'*azione e reazione* della forza fisica, e interpretando così le reazioni incomplete come risultanti da un simile bilancio di forze opposte.

Essi riportano diversi esempi, notissimi ai chimici di allora come a quelli di oggi, in cui le condizioni (es. diluizione, concentrazione, a caldo e a freddo), se opportunamente modificate, potevano dar luogo sia a reazioni «dirette», chiamate *azione*, sia a reazioni opposte alle prime, che essi chiamano *reazione*. Sia la reazione diretta che quella inversa possono verificarsi spontaneamente e in modo completo se condotte a condizioni estreme. Ma, e qui viene il nocciolo comune ai trecento esperimenti, in condizioni opportune si potevano verificare *simultaneamente* l'azione e la reazione. In questa parte introduttiva dell'articolo G&W *non* precisano che il termine *simultaneo* si riferisce esattamente al bilancio microscopico dettagliato delle reazioni all'equilibrio, ma piuttosto alla possibilità che, a seconda che si fossero introdotti nel sistema i reagenti oppure i prodotti, si possa far avvenire *nelle stesse condizioni* la reazione diretta o quella inversa, spontaneamente.

Analogamente ho introdotto nella mia didattica, da due anni, nella classe terza della specializzazione di chimica dell'ITTS, il concetto di equilibrio a partire dallo studio di simili reazioni invertibili. In particolar modo si prestano, didatticamente, le seguenti reazioni perché possono procedere a completezza sia in un verso che nell'altro, a seconda delle *condizioni*:

1. La decomposizione termica del cloruro d'ammonio, a volte impropriamente considerata una sublimazione (e la corrispondente ricomposizione dai vapori di HCl e NH₃). Questa reazione, studiata da Pebal, è tra quelle citate nel famoso articolo di G&W. Tutti gli insegnanti conoscono la reazione inversa, tra HCl ed NH₃ gassosi che si incontrano e neutralizzano in un tubo formando l'anello di fumo bianco, ma la vera soddisfazione e sorpresa è stata nel poter dimostrare con una semplice cartina universale del pH, che riscaldando il cloruro d'ammonio si potevano osservare i due gas HCl e NH₃, parzialmente separati a causa della loro diversa velocità di diffusione.

2. La decomposizione termica del bicarbonato di ammonio, che avviene, seppur lentamente, anche a temperatura ambiente (l'ammoniaca è perfettamente rivelata dal reattivo di Nessler). La reazione è invertibile per semplice invio e condensazione dei vapori di H₂O, CO₂ e NH₃ (ottenuti dalla decomposizione termica del NH₄HCO₃) in un tubo refrigerante.

3. La calcinazione del bicarbonato di sodio, che produce il carbonato di sodio che colora in blu la timoltaleina, facilmente invertibile per semplice gorgogliamento dell'anidride carbonica nella soluzione acquosa del residuo solido di Na₂CO₃.

4. Analoga alla precedente, la decomposizione termica dei bicarbonati di calcio e magnesio dell'acqua potabile (separazione della durezza temporanea) e la ridissoluzione del precipitato di CaCO₃ e MgCO₃ tramite insufflaggio di CO₂ a temperatura ambiente. Reazioni molto interessanti per i risvolti ambientali e relativi ai fenomeni carsici.

5. Reazione di decomposizione della soluzione di solfato di ammonio all'ebollizione; la reazione inversa può essere drammatizzata con la nota fontana dell'ammoniaca, riassorbita nella soluzione acida del solfato acido di ammonio residuo della reazione diretta.

La funzione didattica di tali reazioni è di permettere facilmente di immaginare condizioni intermedie, di temperatura, concentrazione ecc., tali da raggiungere una situazione di «contrasto» tra due tendenze spontanee ed eventualmente una condizione di incompletezza statica in un sistema chimico chiuso.

Ci sono poi molte reazioni ben note che si prestano in modo particolare allo scopo di raggiungere *direttamente*¹ questa condizione di *incompletezza* e *simultaneità* di due trasformazioni, diretta e inversa, tra cui la precipitazione dell'acetato di argento, del cromato di stronzio, la reazione del cromato o indicatori acido-base diversi, con acidi; la reazione di complessazione del cobalto con ioni cloruro, molto sensibile anche alla temperatura, la dissociazione del tetraossido di diazoto, l'equilibrio redox in una cella Ag/Ag⁺(aq)//Hg₂²⁺(aq)/Hg, la cui polarità è facilmente invertibile al variare delle concentrazioni di Ag⁺ e Hg₂²⁺, e infine l'immane reazione tra ioni ferrici e solfocianuro.

¹ Ossia non come condizione inferita quale caso limite intermedio tra due reazioni complete, ma come condizione osservata ed effettivamente raggiunta dall'interazione delle specie coinvolte a temperatura ambiente.

Il passaggio dalle reazioni complete e invertibili, del primo tipo, alle reazioni che raggiungono facilmente, intorno a temperatura ambiente, una condizione di equilibrio dinamico, deve dunque essere preceduto da una domanda: «*che cosa succede se scegliamo delle condizioni intermedie tra quelle che determinano una reazione e quelle che determinano la sua opposta?*».

La risposta a questa domanda è mediata dalla riflessione su ciò che si verifica, sia a livello macroscopico che microscopico, in semplici sistemi fisici, quali quelli del ghiaccio fondente, di un liquido volatile in una beuta chiusa, o del butano liquefatto all'interno di una siringa chiusa e pressata su una bilancia pesa-persona.

È abbastanza agevole rappresentare la situazione di equilibrio di evaporazione o le sue alterazioni in termini di frequenza o probabilità di passaggio delle molecole attraverso l'interfase liquido-vapore, e il bilancio tra la pressione del vapore (interna) e quella esterna, che spiegano non solo la condizione di equilibrio, ma anche la sua stabilità, e l'esistenza di una pressione del vapore dipendente solo dalla temperatura.

Questo approccio qualitativo all'equilibrio chimico prevede dunque la costruzione nello studente della stessa idea della condizione di bilancio tra processi opposti, che G&W posero a premessa e guida di tutta loro ricerca. Il percorso si è dimostrato più efficace di quello che parte direttamente dalla legge di azione di massa e dalla sua applicazione in termini quantitativi, e meno dispendioso di quello che «ricava» la condizione di equilibrio da considerazioni cinetiche più o meno rigorose, che esigono un trattamento minimamente formale della teoria degli urti. L'aspetto microscopico dello stato di equilibrio e del suo raggiungimento può essere consolidato con il *simulatore* di reazioni chimiche [7] (già visto in azione in [2]) e con esperimenti di cinetica che permettano di sperimentare reazioni lente. Ciò aprirà la strada agli altri concetti importanti, quali i meccanismi di reazione, l'energia di attivazione, l'azione dei catalizzatori, nonché di comprendere appieno la legge di azione di massa e il principio di Le Châtelier.

È difficile stabilire quanto il termine «simultaneamente» utilizzato da G&W fosse realmente riferito ad una rappresentazione dinamica dell'equilibrio al livello microscopico. Fatto sta che il bilancio tra azione e reazione di cui, di lì in poi, si parla in tutto il loro articolo è considerato tra *forze* chimiche generalizzate, definite per via fenomenologica, e mai dovuto ad un bilancio «numerico» delle frequenze dei singoli atti molecolari di conversione. L'applicazione dei concetti cinetici della teoria cinetica molecolare alle conversioni tra specie chimiche era, quantitativamente parlando, fuori portata perfino per lo stesso Clausius. La distribuzione di Maxwell nel 1860 aveva ancora un carattere speculativo, mentre quella di Boltzmann sarebbe arrivata solo nel 1872. Il concetto di energia di attivazione di Arrhenius sarà formulato soltanto nel 1889. L'interpretazione della legge di azione di massa in termini di teoria cinetica e di collisioni sarà scritta dodici anni dopo il primo lavoro ad opera degli stessi Guldberg e Waage [8, 1879]. Si potrebbe assumere che, in base alle premesse di G&W sulle scissioni e ricomposizioni molecolari, tale rappresentazione fosse posseduta in una qualche forma qualitativa dai due, seppur implicitamente, al

di là della necessità di aderire al canone di rigosità tipico della fisica per dare maggior peso alla loro teoria.

Reazioni come quella di formazione del complesso rosso FeSCN^{2+} , che raggiungono in modo quasi istantaneo la condizione d'equilibrio, fanno certamente riflettere sulla «stranezza» della apparente staticità raggiunta: il sale ferrico e il solfocianuro si combinano in modo ultrarapido, fino alla situazione di incompletezza. E poi più nulla, nonostante la presenza di elevate concentrazioni attive? È come fermare un treno in corsa in 10 metri. Occorre ammettere che la continuità delle reazioni diretta e inversa, in quanto somma di una miriade di processi microscopici, riempono, e riempivano meglio di qualunque altra congettura, il vuoto lasciato da questa domanda che la diretta osservazione, e l'insegnante, suscitano.

Resta comunque il fatto che almeno un altro scienziato, dopo aver letto lo stesso articolo di Berthelot e St. Gilles [6] e forse anche quello di G&W del 1872 ebbe il bisogno di «riscoprire» ed esplicitare la rappresentazione cinetica, mettendola direttamente a confronto con altre rappresentazioni alternative, completamente differenti, e considerate addirittura più intuitive di quella che probabilmente G&W si erano già costruiti.

Pfaundler: il micro non ricalca il macro

Lo scienziato in questione è Leopold Pfaundler. Anche per Pfaundler la dissociazione è il tipo di reazione più semplice ed ovvia per sperimentare fenomeni «invertibili» ed arrivare alla comprensione degli stati di equilibrio e di quello che già chiama «cosiddetto effetto di azione di massa»². Nel suo articolo del 1867 [9] Pfaundler mette a confronto due possibili teorie della dissociazione di un generico composto AB.

Nella prima tutte le molecole AB sperimentano lo stesso cambiamento, ossia l'allentamento graduale dei loro legami e l'incremento della distanza di legame, passando attraverso un continuum di stati intermedi tra lo stato originale e quello di decomposizione completa.

Nella seconda il cambiamento coinvolge le molecole in maniera diseguale, con la coesistenza di molecole completamente decomposte e completamente indecomposte, con una netta discontinuità a distinguere le une dalle altre.

Perché la prima idea era vista come più probabile, più ragionevole?

Scrivendo Pfaundler [8]: se tutte le molecole sono evidentemente identiche, e se tutte si trovano alla stessa temperatura, allora non si capisce perché non dovrebbero subire tutte lo stesso cambiamento graduale, cioè quello che osserviamo alla scala macro (es. aumento graduale del volume).

² Lasciando intendere che forse aveva in realtà letto l'articolo di Guldberg e Waage del 1864, o che almeno ne avesse sentito parlare.

Ecco da dove derivano la «teoria della gradualità» e le connesse misconcezioni degli studenti! L'idea implicita, resa esplicita da Pfaundler, è che il mondo invisibile semplicemente riproduca in piccolo ciò che è visibile. È pedagogicamente rilevante che per criticare e modificare una concezione occorra prima renderla esplicita.

Ho avuto studenti molto capaci che faticavano a capire che nel meccanismo di reazione in organica i cambiamenti seguiti dalle moltitudini di repliche della stessa specie non potevano essere sincronizzati, mentre la maggior parte dei compagni anche meno studiosi erano entrati mentalmente nella scena del caos molecolare e mi aiutavano a risolvere queste ed altre misconcezioni³ dei propri compagni; quale per esempio l'idea che la velocità della reazione avesse a che fare con la velocità di collisione anziché con la frequenza di conversione. Per quanto ho potuto vedere finora la facilità con cui si può capire prontamente la natura del mondo microscopico, a questa età, è inversamente proporzionale alla padronanza nell'utilizzo dei formalismi (scrivere equazioni e bilanciamenti).

In un certo senso la situazione dei chimico-fisici al tempo di Pfaundler non doveva essere molto dissimile a quelli dei nostri studenti, che non interiorizzano la teoria cinetica molecolare in termini di rappresentazioni, per cui non possiedono dei concetti scientifici a mediare il rapporto tra ciò che appare al livello macroscopico e ciò che lo provoca, a livello microscopico. Semplicemente, per essi, il mondo micro segue le stesse leggi e regolarità che interessano il fenomeno macro.

La limitata evaporazione di un liquido volatile al di sotto della sua temperatura di ebollizione posto in un recipiente chiuso, veniva spiegata tramite il contrasto esercitato dalla pressione (parziale) del vapore dello stesso liquido, posta ad ostacolo dell'ulteriore evaporazione. Pfaundler fa propria la critica già data da Clausius, secondo cui non è molto corretto «controbilanciare» un fenomeno microscopico, discontinuo, quale il distacco delle singole molecole dal liquido, con una grandezza macroscopica media quale la pressione parziale del vapore della stessa sostanza (si potrebbe aggiungere che, in effetti, la forza fisica risultante potrebbe comprensibilmente agire solo come pressione totale, cioè comprensiva dell'aria, priva di ogni ten-

³ Una misconcezione frequentemente rilevata, e che ho definito «teoria della metamorfosi» si basa invece sull'identificazione del processo a livello atomico molecolare con la rappresentazione simbolica della reazione: in sostanza l'impatto delle specie reagenti deve avvenire in base ai coefficienti stechiometrici dell'equazione bilanciata, come condizione per formare, come in una specie di implosione, un aggregato ad alta energia comprendente tutti gli atomi, l'unico avente la possibilità di trasformarsi, dopo un processo di «metamorfosi» interna, in una esplosione nelle diverse specie prodotte. Questa affascinante teoria della «supernova» può allegramente sopravvivere alle trattazioni basate sulla legge di azione di massa e sulla leggi cinetiche, senza una vera e propria analisi di ciò che è realmente plausibile nelle dinamiche molecolari, senza le complicazioni degli aspetti quantitativi e termodinamici. Per contrastare il «pensiero magico» di alcuni adolescenti, mi sono trovato infatti a dover dire che: «La realtà è più semplice: le molecole si muovono a casaccio, si urtano anche violentemente, senza chiedersi scusa; non sono entità coscienti, non sanno bilanciare le equazioni di reazione e non sanno nulla di chimica».

denza a condensare, ma che ciò è in contrasto con l'esperienza, poiché la pressione parziale del vapore proveniente dal liquido – o tensione di vapore – non è influenzata dalla presenza dell'aria o di altri gas). La differenza del comportamento individuale delle singole molecole, scrive Pfaundler, rimane inspiegata. Quindi riporta la spiegazione data da Clausius: «L'equilibrio che si instaura quando la pressione ha raggiunto la punta massima è dovuto al fatto che un ugual numero di molecole stanno in un dato momento lasciando la superficie del liquido per andare nello spazio sovrastante, mentre uno stesso numero sta simultaneamente ritornando dal vapore alla superficie liquida», per poi passare ad analizzare un processo chimico, in qualche modo analogo: la pressione di CO_2 gassosa che si instaura in un recipiente chiuso in cui la pietra calcarea, CaCO_3 , è riscaldata a temperatura sufficientemente alta. Pfaundler considera i moti lineari delle singole molecole di CO_2 piuttosto che la pressione complessiva, e la probabilità che queste si ricombinino con l'ossido di calcio come dipendente dalla concentrazione, o pressione parziale, in contrasto con una frequenza di distacco per conversione chimica del CaCO_3 , costante a temperatura costante. Descrive quindi come il sistema risponde al cambiamento di temperatura ed all'apertura del recipiente, con possibilità di liberazione della CO_2 .

Quindi Pfaundler passa ad applicare lo stesso modello dell'evaporazione, alla reazione generica di decomposizione in fase gassosa, con una spiegazione-descrizione che può essere considerata prototipica di tutte le reazioni chimiche. Prima che inizi la decomposizione tutte le molecole AB sono intatte, ma si muovono a velocità diverse collidendo tra di loro e con le pareti del recipiente, ma anche le parti A e B si muovono l'una rispetto all'altra all'interno di ogni molecola. Ciò fa sì – dice Pfaundler introducendo di fatto il concetto di distribuzione delle velocità – che sia impossibile che in ogni istante tutte le molecole e le loro parti abbiano la stessa velocità. Così, afferma: «aumentando la temperatura, aumenterà “la *vis viva*” complessiva di questi moti ma, per le molecole individuali, essa sarà in alcune più grande, per altre più piccola». Quindi anche i moti interni potranno raggiungere una data velocità sufficiente alla dissociazione soltanto per alcune molecole: «È impossibile che questa separazione [tra le componenti A e B] accada per tutte le molecole nello stesso tempo. Piuttosto essa si verificherà prima per quelle molecole i cui moti interni risultano essere maggiori delle restanti».

Analogamente, «non tutte le collisioni tra i frammenti daranno luogo alla ricombinazione, ma solo quelli in cui gli stati di moto saranno tali che, quando il composto dissociato si sarà riformato, i risultanti moti combinati delle sue componenti non siano più intensi di quelli richiesti per la separazione originaria. Da ciò segue necessariamente che, ad una data temperatura costante, i frammenti molecolari liberi continueranno ad aumentare finché il numero di molecole che si riuniranno nell'unità di tempo diventerà altrettanto grande quanto il numero di molecole prodotte nell'unità di tempo dalla scissione. Da questo punto in avanti, ammesso che la temperatura resterà costante, dominerà una condizione di *equilibrio* tra decomposizione e ricombinazione».

Nel paragrafo II dello stesso articolo [9] Pfaundler spiega il «cosiddetto» principio di azione di massa applicato a reazioni «reciproche». Pfaundler non nomina mai Guldberg e Waage, evidentemente per la loro scarsa fama, e forse con un pizzico di presunzione, ma fa riferimento alle stesse ricerche sull'esterificazione di Berthelot e Péan de Saint-Gilles da cui G&W avevano preso spunto.

Partendo dall'osservazione secondo cui «spesso la temperatura a cui la sostanza C decompone spontaneamente la sostanza AB coincide con la temperatura alla quale il composto BC inizia ad essere spontaneamente decomposto da A», Pfaundler fornisce una spiegazione del bilancio tra le azioni di massa, che appare come un segno di uguaglianza in: $AB + CD = AD + BC^4$. In realtà Pfaundler non fa altro che utilizzare le stesse rappresentazioni sopra descritte per la semplice dissociazione ad una reazione $AB + C = A + BC$, che immagina come suddivisa in stadi e percorsi paralleli, coinvolgenti tutte le specie possibili, quali AB, AC, BC, A, B, C, ABC. Stadi che noi potremmo oggi rappresentare così (scegliendo uno dei più tortuosi tra i meccanismi che Pfaundler considera ugualmente possibili):

- 1) $AB + C = A + B + C$;
- 2) $A + B + C = AC + B$;
- 3) $AC + B = ACB$
- 4) $ACB = A + BC$

Questa catena di equilibri, chiarisce Pfaundler con un lungo ragionamento, può essere spostata verso il prodotto BC sottraendo (per esempio per maggior velocità di diffusione) il gas A dal recipiente.

Egli ricava così, con ragionamenti puramente qualitativi, il criterio di stabilità che sarà più tardi ricordato come principio di Le Châtelier. Comprendiamo perché la pagina di Wikipedia consideri Pfaundler come l'autore dell'interpretazione cinetico-molecolare dell'equilibrio delle reazioni in fase gassosa, e perché egli sia stato celebrato con un tributo del Journal of Chemical Education [10].

In cosa consiste, dunque, l'irreversibilità?

L'argomento, non banale, come risulta dai libri di testo, può essere adeguatamente trattato in termini qualitativi, solo alla fine di questa pur limitata rivisitazione del periodo di «gestazione» delle idee fenomenologiche e cinetico-molecolari del periodo 1862-1867.

Da quanto visto fin qui, concatenando processi di conversione semplici, o elementari, all'interno di sistemi chiusi, sarà possibile ottenere una trasformazione in

⁴ Vedi nota (2) sui rischi che si corrono accomunando il senso stechiometrico e quello del bilancio tra astratte «forze generalizzate» o «azioni delle masse» o «bilancio delle affinità» o delle «voglie di reagire» di questo segno di uguaglianza, senza un'analisi meccanicistica e realistica dei processi microscopici correlati, quale quella condotta da Pfaundler.

cui una qualsiasi perturbazione delle condizioni dell'equilibrio, che porti all'accumulo spontaneo di un certo prodotto, sia *non più invertibile*?

Quanto deve essere *complessa* questa concatenazione di trasformazioni elementari per non essere più invertibile? Di che tipo deve essere essa, per far sì che invertendo tutte le perturbazioni del sistema (es. reintroducendo i prodotti sottratti, riportando la temperatura, il volume e la pressione ai valori originari, ecc.) e anche scegliendo condizioni nuove, inedite, non si riesca in nessun caso a ripristinare la condizione di *non* equilibrio originaria e neppure la condizione di quasi equilibrio ad essa più prossima?

Consideriamo, ad esempio: un foglio di carta posto in una camera con ossigeno compresso e in eccesso a 400 °C. Questo sistema sarà facilmente auto-innescato e raggiungerà rapidamente una condizione di equilibrio locale e di breve durata tra i prodotti gassosi ad alta temperatura, situati in prossimità delle fibre di cellulosa che si stanno distruggendo. Questi prodotti subiranno trasformazioni caotiche successive, in cui non si raggiungerà mai un vero equilibrio, con parecchi intermedi instabili, che si consumeranno fino a dar luogo agli stessi prodotti stabili, CO₂ e H₂O, che si sarebbero ottenuti anche a partire da sostanze molto diverse dalla cellulosa.

Possiamo concludere che la combustione è realmente irreversibile, perché sarebbe impossibile ripercorrere all'indietro tappe multiple, parallele, che solo in minima parte si sono sviluppate in condizioni di parziale reversibilità microscopica.

Analogamente ho avuto la fortuna di imbartermi nello studio stechiometrico della reazione di precipitazione tra bicarbonato di potassio e cloruro di zinco, scelta da un gruppo di studenti come esempio di reazione di doppio scambio da realizzare. Si formava un precipitato bianco, con enorme produzione di effervescenza. Dopo purificazione ed essiccamento del precipitato a 60 °C fino a peso costante, la decomposizione termica rivelava la formazione dei prodotti stabili CO₂, H₂O e ZnO. Il rapporto in peso tra ZnO e il carbonato basico, pari a 0,723, era compatibile con le composizioni Zn₄CO₃(OH)₆·1,5H₂O (r = 0,722), Zn₄CO₃(OH)₆·1H₂O (r = 0,737), con Zn₃(OH)₆(CO₃)₂ (r = 0,741). Queste composizioni dei carbonati basici di zinco erano compatibili con quanto trovato in letteratura, ma assolutamente non con quelle di ZnCO₃ (r = 0,649) o Zn(HCO₃)₂ (r = 0,434). Mentre la reazione di decomposizione spontanea del carbonato di calcio a 1500 °C è una trasformazione spontanea, ma invertibile, quindi non del tutto irreversibile, la decomposizione del nostro carbonato basico di zinco era chiaramente irreversibile, in un senso molto simile a quello della combustione della carta. Infatti esistendo molte diverse composizioni alternative, sarebbe impensabile riprodurre un percorso inverso in cui dai prodotti stabili ZnO, H₂O e CO₂ fosse possibile riottenere proprio lo stesso carbonato basico da cui si era partiti, e non una miscelanza di prodotti.

Anche la condensazione dei vapori di ammoniaca, anidride carbonica e acqua può condurre a miscugli di composizione variabile di bicarbonato di ammonio e di carbonato di ammonio. Gli studenti sono stati in grado di predire un comportamento delle trasformazioni inverse, dai prodotti stabili, più caotico di quelle di andata, adottando simili esperimenti mentali.

Immaginiamo ora che, nell'esperimento di Pfaundler, una certa quantità di molecole A e B sia posta improvvisamente ad una temperatura molto bassa alla quale l'energia cinetica media sia nettamente inferiore a quella necessaria per spezzare il legame A-B. Si avrebbe una conversione irreversibile nel prodotto AB, senza alcun equilibrio e bilancio dettagliato, pur rimanendo in un recipiente chiuso: $A + B \rightarrow AB$. Ma semplicemente ri-aumentando la temperatura potremmo ottenere processi di conversione in situazioni di quasi equilibrio fino all'equilibrio vero e proprio, e anche ottenere la dissociazione completa andando a temperature più elevate. quindi avremmo processi di evoluzione spontanei $A + B \rightarrow AB$, $AB \rightarrow A + B$ e intervalli di temperatura intermedi con condizioni statiche, ossia con stati di equilibrio $A + B \rightleftharpoons AB$.

La causa della irreversibilità chimica consista non tanto nell'irreversibilità dei singoli processi elementari, che sono sempre ripercorribili a ritroso in presenza di sufficiente energia. È la varietà dei percorsi alternativi possibili, la disponibilità di intermedi instabili ad energia comparabile, che fa sì che il percorso più probabile in andata (il «meccanismo» della reazione diretta) non corrisponda col percorso più probabile della trasformazione dai prodotti. Si verifica così una sorta di isteresi per cui, qualunque sarà il set di condizioni che si porranno al sistema chiuso dove si sono accumulati prodotti, non si riuscirà a ottenere la conversione ai reagenti iniziali.

Dunque tutti i processi chimici, o più in generale le trasformazioni che comportano una qualunque discontinuità (comparsa o scomparsa di fasi, di sostanze) sono sempre, per il semplice fatto che le osserviamo in azione, *irreversibili*, ossia spontanee dal punto di vista termodinamico. Ma ciò non basta a rendere «non invertibili», o «realmente irreversibili», queste trasformazioni in sistemi chiusi. Se la successione dei vari stadi elementari di conversione è univoca, in tutti i casi sarà possibile, modificando le condizioni del sistema, ripercorrere la trasformazione a ritroso in una maniera che, nelle nuove condizioni, si verificherà anch'essa in modo spontaneo, almeno fino all'equilibrio. In presenza di reagenti e intermedi molteplici, e diversi meccanismi competitivi, il percorso inverso dai prodotti verso i reagenti avrà invece scarse probabilità di verificarsi, specialmente se, rimettendo in gioco prodotti molto stabili e ad alta entropia, si pretendesse di ricostituire strutture complesse (come la cellulosa). Questo tipo di irreversibilità cinetica si potrebbe verificare anche per reazioni la cui reazione inversa presentasse $\Delta G < 0$, per l'impossibilità pratica di ristabilire le condizioni di quasi reversibilità microscopica esattamente sugli stessi processi che sono stati attraversati dalla reazione diretta, a causa del fatto che nel «tentativo» di reazione inversa sarebbero possibili e competitivi molti processi inversi diversi. I cambiamenti di conformazione delle proteine appartengono a questa categoria di trasformazioni.

Conclusione

Il trattamento qualitativo degli aspetti prima fenomenologici, e poi rappresentativi del livello molecolare, per quanto «ultrasemplificati», ripercorrendo le prime

tappe delle ricerche sull'affinità chimica, permette sia di ottenere un buon livello di comprensione della natura delle reazioni chimiche, propedeutico alla eventuale edificazione successiva di concetti cinetici e termodinamici, sia di rimuovere o impedire la formazione di misconcezioni relative alla dinamica delle reazioni chimiche.

CITAZIONI BIBLIOGRAFICHE

- [1] <http://www.treccani.it/enciclopedia/termodinamica>; accesso effettuato il 18/01/2015.
- [2] <http://youtu.be/u7UKQGeHIJ4>; accesso effettuato il 18/01/2015.
- [3] Clausius, R., «Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen», *Annalen der Physik*, Vol. 100, pp. 353-80 (reperibile in Internet: <http://goo.gl/Kpf5jm> accesso effettuato il 18/01/2015).
- [4] G. Valitutti, A. Tifi, A. Gentile, 2014. *Esploriamo la chimica*, Zanichelli Ed. pp. 39-40.
- [5] C.M. Guldberg and P. Waage, *Studies Concerning Affinity*, *J. Chem. Educ.*, 1986, 63 (12), p. 1044.
DOI: 10.1021/ed063p1044
- [6] M. Berthelot, and L.P. St. Gilles, *Ann. Chim.*, 65, 385, (1862).
- [7] <http://goo.gl/CsLT4z> *Chemical Reaction Simulation* Accesso verificato il 18/01/2015.
- [8] C.M. Guldberg and P. Waage, «Concerning Chemical Affinity» *Erdmann's Journal für Praktische Chemie*, (1879), 127, 69-114.
- [9] L. Pfaundler, «*A Contribution to Chemical Statics*» *Annalen der Physik und Chemie*, 1867, 131, 55-85.
- [10] E.W. Lund, «Activated complex - A Centenarian?» *J. Chem. Educ.*, 1968, 45 (2), p. 127.