Rendiconti
Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL
Memorie di Scienze Fisiche e Naturali
137° (2019), Vol. XLIII, Parte II, Tomo II, pp. 197-213

VINCENZO VILLANI*

La geniale teoria delle combinazioni chimiche di André-Marie Ampère

Abstract – Starting from the Law of the combination volumes of Gay-Lussac, from the gravitational attraction between the atoms (negligible at long range distances) and from the repulsive pressure of the caloric, Ampère deduces in 1814 the Law of molecular volumes, or the Avogadro principle of linear proportionality between volumes and number of particles of a gas. Then, the rational ratios of the volumes of the reagents and products gases become the stoichiometric coefficients from which the molecular formulas can be obtained. In line with Haüy, he hypothesizes the geometric structure of the molecules and, starting from only the tetrahedron and octahedron, builds the 23 representative forms of the molecules as an optimal and symmetrical superposition of polyhedra. Its ingenious geometric vision and the optimization problem that underlies it, although they do not have immediate success, anticipate and stimulate the advent of Stereochemistry and Molecular structure.

Keywords: André-Marie Ampère; Theory of chemical combination; Avogadro's principle; Molecular structure; Polyhedral compound; Optimization problem.

Riassunto – Partendo dalla Legge dei volumi di combinazione di Gay-Lussac, dall'attrazione gravitazionale tra gli atomi (trascurabile a distanze sensibili) e dalla pressione repulsiva del calorico, Ampère deduce nel 1814 la Legge dei volumi molecolari, ovvero il principio di Avogadro della proporzionalità lineare tra volume e numero di particelle di un gas. Allora, i rapporti razionali dei volumi dei gas reagenti e prodotti diventano i coefficienti stechiometrici da cui ricavare le formule molecolari. In linea con Haüy, ipotizza la struttura geometrica delle molecole e a partire dai soli tetraedro ed ottaedro costruisce le 23 forme rappresentative delle molecole come sovrapposizione ottimale e simmetrica di poliedri. La sua geniale visione geometrica e il problema di ottimizzazione che ne è alla base, sebbene non hanno un successo immediato anticipano e stimolano l'avvento della Stereochimica e della Strutturistica molecolare.

Parole chiave: André-Marie Ampère; Teoria delle combinazioni chimiche; Principio di Avogadro; Struttura Molecolare; Poliedri composti; Problema di ottimizzazione.

* Dipartimento di Scienze, Università della Basilicata, Campus Macchia Romana, Potenza.
E.mail: vincenzo.villani@unibas.it

André-Marie Ampère (1775-1836) vive in un periodo di enormi trasformazioni sociali, politiche e culturali. Nato sotto Luigi XVI, alla fine dell'Ancien Regime e in pieno Illuminismo, attraversa dolorosamente tutte le fasi della Rivoluzione, opera durante l'età napoleonica ed infine durante la Restaurazione [Capra, 2016].

André-Marie nasce a Poleymieux-au-Mont-d'Or, un comune nei pressi di Lione, in un'agiata famiglia borghese. Il padre ricco mercante di seta è uomo di vedute illuministe e si dedica all'educazione del figlio secondo le idee pedagogiche dell'*Émile, ou De l'éducation* (1762) di Jean-Jacques Rousseau (1712-1778): osservazione della Natura, libera sperimentazione, lavoro manuale, educazione culturale, religiosa e morale, sono alla base della formazione del giovane André [Ampère, 1969].

Sin da fanciullo, tramuta ogni nuovo interesse in una vera passione, in questo modo si avvicina alla botanica, raccogliendo nei boschi erbe e fiori ed elaborando accurate classificazioni. La sua preparazione informale, lo rende sempre ben disposto verso nuove ipotesi, anche le più azzardate. Questa tendenza a muoversi fuori dalla scienza accademica, è alla base della *fantasia scientifica*, la grande immaginazione che costituisce il suo carattere peculiare, che lo spinge a formulare teorie innovative ed entità ipotetiche anche in chimica [Sartori, 1946].

In quegli anni il grande progetto dell'*Encyclopedie* (1751-1780) arriva a compimento, André a soli quindici anni legge in ordine alfabetico i venti volumi dell'opera con tanta passione da poter citare per tutta la vita a memoria interi brani. Entro i diciotto, da autodidatta, apprende latino, greco e italiano in modo da poter accedere ai classici della Letteratura e delle Scienze. Studia l'*Histoire Naturelle* di Buffon, la fisica di Newton, Euler e Bernoulli, l'*Éléments de mathématiques* (1768) di Dominique-François Rivard [Ampère, 1910].

L'adolescenza libera e creativa di quest'*enfant prodige*, s'interrompe drammaticamente con la morte del padre. Jean-Jacques, eletto *juge de paix*, durante il *Soulèvement* e il *Siège de Lyon* (1793) fa arrestare i capi giacobini lionesi. Dopo la caduta di Lione, con il ritorno dei giacobini, cade vittima del Terrore: condannato a morte, è ghigliottinato nel 1793.

Ripercorriamo in sintesi le tappe salienti della vita di André fino al 1814, in cui si colloca l'opera oggetto del presente studio. Dopo la morte del padre, vive un periodo di depressione durante il quale si sostiene con lezioni private di matematica, fisica e chimica; si riscuote nel 1796 conoscendo Julie Caron che sposa nel 1799. Nel 1800 nasce Jean-Jacques, futuro storico e letterato francese, con il quale mantiene sempre un rapporto di grande affetto e comunanza intellettuale. Nel 1802 pubblica *Considérations sur la théorie mathématique du jeu*, in cui l'analisi delle probabilità dimostra che il giocatore d'azzardo è destinato alla rovina. Il saggio lo rende celebre presso cattedratici ed accademici. Nel 1804 muore Julie, fonda il cenacolo culturale la *Société chrétienne* e studia il *Traité élémentaire de chimie* (1789) di Antoine-Laurent de Lavoisier (1743-1794). Nel 1807 diviene professore di Analisi all'Ecole Polytechnique. Nel 1809 è professore di Meccanica all'Ecole. Nel 1814 membro dell'*Académie des Sciences* nella sezione di Geometria. Di quel-

l'anno è la *Lettre de M. Ampère à M. le comte Berthollet, sur la détermination des proportions dans lesquelles les corps se combinent d'après le nombre et la disposition respective des molécules dont leurs particules intégrantes sont composées.* D'ora in avanti faremo riferimento all'opera semplicemente come 'la *Lettre*' [Ampère, 1814; Wisniak, 2004; Scheidecker-Chevallier, 1994].

Ampère, il cui disinteresse per la gloria è ben noto, spesso dimentica di rielaborare in forma scritta le sue scoperte, comunicate talvolta solamente in forma orale o epistolare. Accade pertanto che molti risultati, già da lui trovati, sono generalmente attribuiti ad altri che hanno il merito di pubblicarli in forma ordinaria. Molti suoi studi ci sono pervenuti attraverso le *Lettres*, con le quali egli spesso comunica ai colleghi, senza preoccupazioni di paternità, le sue scoperte.

Nella lettera à Jacques Roux-Bordier (11 marzo 1814) [Ampère, 1969], Ampère illustra la genesi e le speranze che ripone nella nuova teoria:

> Le mie conversazioni con il sig. Davy [Sir Humphrey Davy, chimico e fisico inglese (1778-1829)] avevano suscitato in me un grandissimo interesse per la chimica. Per circa due mesi mi sono occupato di un lavoro il cui risultato mi sembrava dover aprire in questa scienza un nuovo corso e dare il mezzo di prevedere a priori i rapporti fissi secondo i quali i corpi si combinano, riportando le loro diverse combinazioni a princìpi che sarebbero l'espressione di una legge della natura, la cui scoperta sarà forse, dopo quanto ho fatto la scorsa estate in metafisica, la cosa più importante che io abbia concepito in tutta la mia vita. Dico «dopo quanto ho fatto in metafisica» perché quest'ultima scienza è la sola veramente importante: in realtà, la teoria delle combinazioni chimiche è chiara e incontestabile e diventerà tanto comune nelle scienze fisiche quanto le altre teorie generalmente ammesse.

La stesura della *Lettre* è sollecitata dal chimico Claude Louis Berthollet (1748-1822) e pubblicata negli *Annales de Chemie*, 1814 e *Journal des mines*, 1815. Il conte Berthollet è fortemente interessato a questioni di teoria della chimica: è del 1803 il suo *Essai de statique chimique*, il cui obiettivo è quello di stabilire le leggi generali delle reazioni chimiche.

Analizziamo la logica della Teoria delle combinazioni chimiche, e riportiamo in caratteri ridotti stralci dell'insuperata traduzione della *Lettre* da parte di Mario Bertolini [Ampère, 1969].

Ampère parte dalla *Legge dei volumi di combinazione* (1808) di Gay-Lussac (fisico e chimico francese (1778-1850)) [Gay-Lussac, 1886]:

> Signor conte, voi sapete che da tempo l'importante scoperta di Gay-Lussac sulle proporzioni semplici, che si osservano tra i volumi di un gas composto e quelli dei gas componenti, mi ha fatto sorgere l'idea di una teoria che spiegasse non soltanto i fatti scoperti da quell'insigne chimico e i fatti analoghi osservati in seguito, ma che potesse anche applicarsi alla determinazione delle proporzioni di un gran numero di altri composti che, nelle condizioni ordinarie, non sono allo stato gassoso.

Quindi, esemplifica la legge con alcune importanti reazioni allo stato gassoso, che possiamo così riscrivere:

½ Ossigeno + ½ Azoto → 1 Gas nitroso
1 Idrogeno + ½ Ossigeno → 1 Vapore d'acqua
1 Azoto + ½ Ossigeno → 1 Ossido d'azoto
½ Azoto + 3/2 Idrogeno → 1 Gas Ammoniacale

Sulla base della teoria della capillarità di Laplace [Laplace, 1806; Laplace, 1967] e della rifrazione della luce nei corpi trasparenti di Biot [Biot, 1814], Ampère assume che le *molecole* (ovvero, gli *atomi*, in senso moderno) sono puntiformi e sorgenti di forze attrattive gravitazionali e repulsive, la pressione del calorico:

> Alcune conseguenze dedotte dalla teoria dell'attrazione universale, considerata come la causa della coesione, e la facilità con la quale la luce attraversa i corpi trasparenti hanno condotto i fisici a supporre che le ultime molecole dei corpi siano tenute, dalle forze attrattive e repulsive che sono loro proprie, a distanze da considerarsi infinitamente grandi rispetto alle dimensioni delle molecole stesse.

Essendo gli atomi privi di struttura, la spiegazione dei fenomeni chimici è da ricercare nella struttura delle particelle, ovvero nella configurazione geometrica stabile che gli atomi assumono formando la molecola:

> Le loro forme, che del resto nessuna osservazione diretta è in grado di farci conoscere, non hanno più alcuna influenza sui fenomeni che presentano i corpi che ne sono composti e bisogna cercare la spiegazione di questi fenomeni nel modo in cui le molecole si dispongono le une rispetto alle altre per formare ciò che io chiamo una «particella».

Ampère chiama *particelle* quelle che noi chiamiamo *molecole*, e *molecole* gli *atomi*, che definisce come: *les dernières portions de matières* [Ampère, 1969]. Noi conserveremo negli stralci la terminologia originaria, tuttavia adotteremo nell'analisi la dicitura moderna.

Quindi, postula che una particella sia un sistema tridimensionale costituito da almeno quattro atomi:

> Si deve considerare una particella come la riunione di un numero determinato di molecole in una posizione determinata, comprendente tra loro [separate da] uno spazio incomparabilmente maggiore del volume delle molecole. Affinché questo spazio abbia tre dimensioni tra loro paragonabili, è necessario che una particella riunisca almeno quattro molecole.

In questo modo, abbiamo: O_4; N_4; H_4. Riducendo gli atomi a punti materiali e considerando i piani che li contengono, definisce la *forme représentative de la particule*, come il corrispondente «poliedro regolare vuoto» con gli atomi ai vertici:

> Per esprimere la posizione rispettiva delle molecole in una particella, bisogna immaginare nei centri di gravità delle molecole, centri ai quali esse si possono supporre ridotte, piani situati in modo da lasciare da una stessa parte tutte le molecole che si trovano fuori da ciascun piano. Supponendo che nessuna molecola sia con-

> tenuta nello spazio compreso tra questi piani, tale spazio sarà un poliedro, di cui ogni molecola occuperà un vertice e basterà indicare questo poliedro per esprimere la posizione rispettiva delle molecole che compongono una particella. A questo poliedro darò il nome di «Forma rappresentativa della particella».

In un gas le particelle sono ad una distanza tale che le forze di interazione diventano trascurabili, allora il volume del gas a parità di temperatura e pressione (da cui dipenderà secondo le leggi note di Boyle-Mariotte (1662 e 1676) e Charles-Gay-Lussac (1787 e 1802) è indipendente dalla natura del gas ed è linearmente proporzionale al numero delle particelle, $V \propto N$:

> A tale scopo sono partito dalla supposizione che, nel caso in cui i corpi passino allo stato gassoso, le loro particelle siano separate e tenute lontane le une dalle altre dalla forza di espansione del calore a distanze molto maggiori di quelle a cui le forze di affinità e coesione hanno un valore apprezzabile, in tal modo queste distanze dipendono soltanto dalla temperatura e dalla pressione del gas e, a parità di pressione e temperatura, le particelle di tutti i gas, semplici o composte, saranno situate alla stessa distanza le une dalle altre. Allora, il numero delle particelle è proporzionale al volume del gas.

Si tratta del Principio di Avogadro (1811) ovvero *La legge dei volumi molecolari* [Avogadro, 1811].

Nella *Lettre* è aggiunta una postilla:

> Dopo la redazione della mia Memoria, ho appreso che il sig. Avogadro aveva fatto di quest'ultima idea la base di un lavoro sulle proporzioni degli elementi nelle combinazioni chimiche.

Non risulta che Ampère e il conte Amedeo Avogadro di Quaregna (1776-1856) si siano mai direttamente conosciuti ed è verosimile che giungono al Principio in modo del tutto indipendente. Tuttavia, nella biblioteca che fu di Avogadro è stata trovata una copia della *Théorie des phénomènes électrodynamiques* (1825) di Ampère il cui frontespizio porta la scritta a mano:

> A Monsieur Avogadro de la part de l'auteur.

A questo punto Ampère enuncia il Principio epistemologico alla base della Ricerca: l'elaborazione teorica dei dati sperimentali conduce all'ipotesi interpretativa; l'ipotesi, corroborata dalle conseguenze esplicative e predittive, diventa Legge empirica, base di una Teoria universale.

> Quali che siano le ragioni teoriche che mi sembrano appoggiare questa spiegazione, non la si può considerare altro che un'ipotesi; ma paragoniamo i risultati che ne sono una conseguenza necessaria con i fenomeni o le proprietà che osserviamo: se essa si accorda con tutti i risultati noti dall'esperienza e se ne deducono conseguenze confermate da successive esperienze, essa acquisterà un grado di probabilità che si avvicinerà a quanto in fisica si chiama «certezza». Ammettendola, basterà conoscere i volumi allo stato gassoso di un corpo composto e dei suoi componenti per sapere quante particelle o porzioni di particelle dei due componenti sono contenute in una particella del corpo composto.

I rapporti volumetrici diventano i coefficienti stechiometrici ed Ampère applica la legge dei volumi molecolari alle reazioni più semplici:

> Per esempio, il gas nitroso [ossido nitrico, NO] contiene la metà del suo volume d'ossigeno e la metà d'azoto; si deduce che una particella di gas nitroso è formata dalla riunione della metà di una particella di ossigeno e dalla metà di una particella di azoto.

Abbiamo

$$\frac{1}{2}\, O_4 + \frac{1}{2}\, N_4 \rightarrow N_2O_2$$

> Essendo un volume di gas ammoniacale [ammoniaca, NH_3] composto da 1/2 volume d'azoto e da e 3/2 volumi di idrogeno, una particella di questo gas conterrà ½ particella d'azoto e 3/2 particelle d'idrogeno.

Abbiamo

$$\frac{1}{2}\, N_4 + 3/2\, H_4 \rightarrow N_2H_6$$

> Il vapore d'acqua contiene, come dimostrato da Gay-Lussac, un volume uguale d'idrogeno e la metà del suo volume d'ossigeno, ogni sua molecola sarà composta da una particella intera di idrogeno e metà particella d'ossigeno.

Quindi,

$$H_4 + \frac{1}{2}\, O_4 \rightarrow H_4O_2$$
$$N_4 + \frac{1}{2}\, O_4 \rightarrow N_4O_2$$

Purtroppo, Ampère commette un errore sistematico che finisce per inficiare l'intera teoria: il postulato della «Molecola minima tetratomica». In questo modo, il numero degli atomi nelle molecole d'idrogeno, ossigeno e azoto risulta raddoppiato e l'errore si trasmette nei composti derivati. Fu forse un'assunzione *ad hoc* per adattare i dati allo schema teorico? Il postulato delle molecole minime tetratomiche è una conseguenza necessaria dell'assunzione di atomi newtoniani, punti materiali privi di struttura. Inoltre, le molecole sono per Ampère entità geometriche statiche, prive di vibrazioni e moti rigidi. Quindi necessariamente, per salvare l'isotropia dello spazio tridimensionale è necessario che una molecola statica, costituita di punti materiali sia almeno tetratomica: pertanto, l'ipotesi è errata, ma coerente con la visione molecolare di Ampère.

La Legge dei volumi molecolari diventa una procedura efficiente per determinare le formule molecolari, a partire dalle quali il nostro Autore riesce a sviluppare la Teoria delle combinazioni chimiche delle strutture molecolari.

> Se consideriamo le forme primitive dei cristalli stabilite dai mineralogisti come le forme rappresentative delle particelle più semplici, ammettendo nelle particelle tante molecole quanti vertici hanno le forme corrispondenti, troveremo che esse sono in numero di 5: tetraedro, ottaedro, parallelepipedo, prisma esagonale, dodecaedro romboidale. Le particelle corrispondenti alle forme rappresentative sono composte da 4, 6, 8, 12 e 14 molecole.

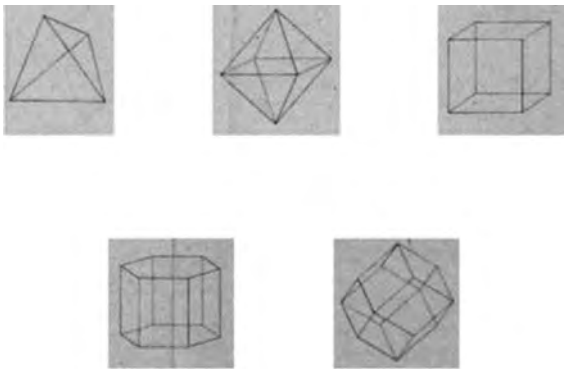


Fig. 1. Le più semplici *formes représentatives des particules*, così come sono rappresentate nella *Lettre*.

Ampère assume i cinque poliedri delle *molécules intégrantes* di Renè Just Haüy (abate e mineralogista francese (1743-1822)) [Haüy, 1784] come le più semplici *formes représentatives* (Fig. 1). Le molecole più semplici sono composte da 4, 6, 8, 12 e 14 atomi, i primi tre casi corrispondono ai gas nitroso (N_2O_2), acqua (H_4O_2) e ammoniaca (N_2H_6).

Mediante gruppi bi- e tri-atomici, Ampère costruisce i due soli poliedri fondamentali della Teoria delle combinazioni chimiche: il tetraedro e l'ottaedro (Fig. 2 e 3). A partire da questi, mediante combinazioni successive di crescente complessità (la cui logica analizzeremo in seguito) costruisce le strutture molecolari dei composti noti, in accordo con le formule molecolari ricavate dalla Legge dei volumi molecolari.

> Per farci un'idea più chiara della posizione rispettiva di due molecole, supponiamole unite da un segmento di retta; se vi si aggiungono altre due molecole unite allo stesso modo, dapprima nello stesso piano in maniera che i due segmenti si taglino in due parti uguali, poi allontanandoli tenendoli sempre in posizione parallela a quella che avevano in quel piano, si otterrà un tetraedro, che sarà regolare solamente nei casi in cui i due segmenti siano uguali e perpendicolari tra loro e siano stati allontanati l'uno dall'altro a una distanza che stia alla loro lunghezza come 1:√2.

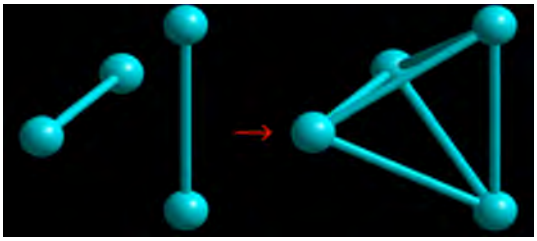


Fig. 2. La combinazione di due gruppi bi-atomici danno luogo alla molecola minima tetraedrica.

Immaginiamo ora tre molecole congiunte da segmenti formanti un triangolo qualsiasi: poniamo nello stesso piano un altro triangolo uguale al primo e in posizione tale che i due triangoli abbiano i loro centri di gravità nello stesso punto e i loro lati uguali rispettivamente paralleli: allontanando questi due triangoli in modo che i tre lati di ogni triangolo rimangano sempre paralleli alla loro posizione primitiva, si otterranno sei punti situati ai vertici di un ottaedro; questo sarà regolare solo nel caso di triangoli equilateri allontanati perpendicolarmente al loro piano di una quantità che stia ai lati come $\sqrt{2}:\sqrt{3}$

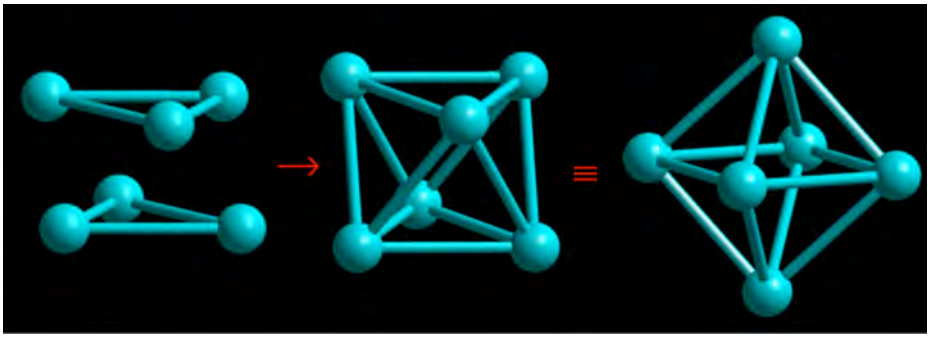


Fig. 3. La combinazione di due gruppi tri-atomici danno luogo alla molecola ottaedrica esa-atomica.

Nella combinazione delle particelle, le interazioni attrattive gravitazionali competono con la forza repulsiva (pressione) del calorico: le particelle si compenetrano fino a far coincidere i centri di massa e gli atomi ai vertici si sfalsano, occupando lo spazio lasciato libero dalle sfere repulsive del calorico, d'ora in avanti «Principio di minima sovrapposizione». A questo punto, gli spigoli dei poliedri iniziali si aprono e si formano gli spigoli del poliedro finale. In pratica, Ampère ha una visione moderna della reazione chimica, come meccanismo di reazione con rottura e formazione coordinata di nuovi «legami».

La Teoria delle combinazioni chimiche trae spunto dalla Teoria della cristallizzazione di Haüy, in cui le *molécules intégrantes* si giustappongono semplicemente l'una accanto all'altra, conservando la geometria di partenza, fino a formare l'intero reticolo cristallino.

Componendo le forme rappresentative dei reagenti, in generale si ottengono figure dissimmetriche. Al nostro Autore interessano unicamente quelle simmetriche, requisito necessario per una configurazione stabile.

Utilizzando il Principio di minima sovrapposizione, Ampère individua le forme simmetriche combinando in modo sistematico le 2 forme fondamentali (tetraedro e ottaedro) in numero variabile. Innanzitutto, considera la combinazione di 2 tetraedri, 3 tetraedri, …, 8 tetraedri; 2 ottaedri, 3 ottaedri, …, 8 ottaedri; quindi, n tetraedri - m ottaedri fino a $n, m = 8$ (come vedremo). È un'impresa titanica che coinvolge l'analisi di 80 configurazioni da cui è possibile ottenere un enorme numero di poliedri regolari e irregolari. Finalmente, da questa messe di

dati, Ampère seleziona le 23 *formes représentatives*, le sole che soddisfano la Legge dei volumi molecolari nei casi noti.

Consideriamo la combinazione di due tetraedri, come nella reazione da azoto e idrogeno ad ammoniaca, $\frac{1}{2} N_4 + 3/2\ H_4 \rightarrow N_2H_6$:

> Se si suppone, nel caso del tetraedro, di condurre per i due segmenti di cui abbiamo parlato, due piani paralleli tra loro [...] è possibile costruire il tetraedro simmetrico al primo: gli otto vertici dei due tetraedri, uniti in questo modo, saranno i vertici di un parallelepipedo. Il parallelepipedo diventa un cubo quando i due tetraedri sono regolari (Fig. 4).

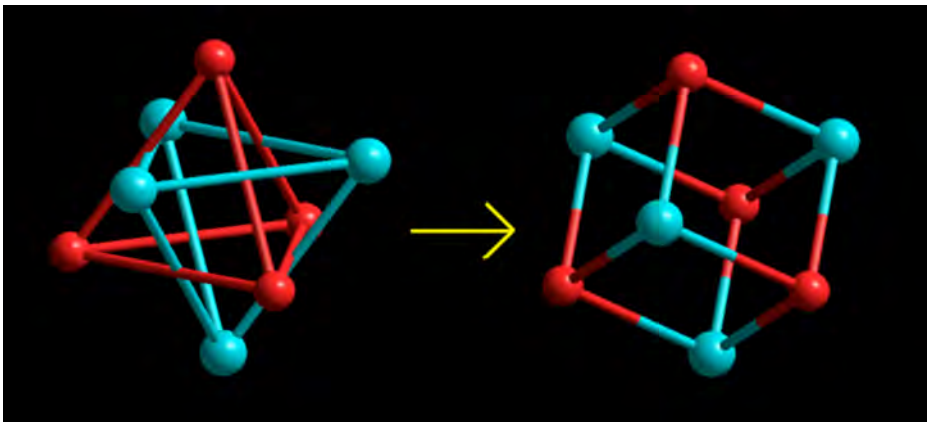


Fig. 4. Due molecole tetraedriche si combinano per dare una molecola cubica.

Quindi, consideriamo la combinazione tra un cubo (ovvero l'inviluppo di 2 tetraedri) ed un ottaedro per ottenere un dodecaedro, come nella sintesi del muriato di ammoniaca (cloruro d'ammonio) da ammoniaca e acido muriatico (cloridrico), $N_2H_6 + H_2Cl_4 \rightarrow N_2H_8Cl_4$ (muriato di ammoniaca) (Fig. 5):

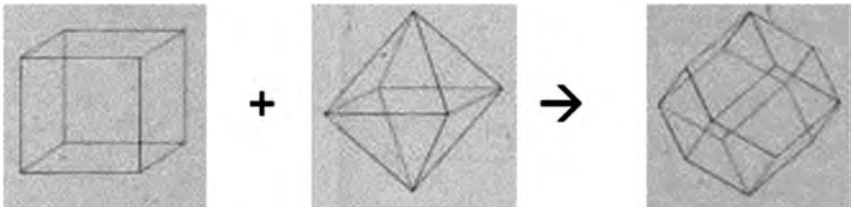


Fig. 5. La molecola cubica di ammoniaca si combina con la molecola ottaedrica di acido muriatico per dare la molecola dodecaedrica romboidale del muriato d'ammoniaca. Sono utilizzate le strutture riportate nella *Lettre*.

Dal punto di vista geometrico, la combinazione delle forme rappresentative per ottenere nuove forme rappresentative delle molecole (che chiameremo Pro-

blema e Poliedri di Ampère), riguarda la costruzione di «Poliedri composti» ovvero il poliedro formato da almeno due poliedri intersecati l'uno con l'altro, con i centri di massa coincidenti [Coxeter, 1973]. Mediante la «Chiusura convessa» (inviluppo del poliedro composto) viene individuato il «Poliedro convesso minimo» associato al poliedro composto. Un poliedro è convesso se i piani contenenti ciascuna faccia dividono lo spazio in semispazi tali che i vertici sono contenuti in uno di questi. Il poliedro convesso minimo è quello di superficie minima tra tutti i solidi convessi associati al poliedro composto: si tratta, quindi, di un problema di ottimizzazione. Il «Problema di Ampère» deve, inoltre, soddisfare il requisito dei rapporti razionali di Gay-Lussac tra il numero dei vertici dei poliedri semplici di partenza e del poliedro composto: a questo punto il poliedro convesso minimo corrisponde alla Forma rappresentativa della particella.

Due poliedri sono detti «Duali» se il numero dei vertici di uno è uguale al numero delle facce dell'altro e se tra loro può essere stabilita una corrispondenza biunivoca [Coxeter, 1973]. Ad esempio, cubo e ottaedro sono duali: agli 8 vertici del cubo corrispondono le 8 facce dell'ottaedro e viceversa; il tetraedro è autoduale: ai 4 vertici corrispondono univocamente le 4 facce. Un poliedro composto può essere ottenuto dall'intersezione di un poliedro e del suo duale, di modo che lo spigolo del poliedro intersechi lo spigolo-duale del poliedro duale. Ampère nella costruzione dei suoi poliedri fa ricorso spesso alla condizione di dualità. La stella octangula è il più semplice poliedro composto, ed è l'unione di due tetraedri in posizione duale: dalla sua chiusura convessa si ottiene il cubo, che Ampère costruisce esattamente in questo modo, come abbiamo visto in precedenza. Inoltre, il triottaedro piramidato con 50 vertici, viene costruito mediante l'intersezione duale in modo esplicito:

> Per combinare l'otto-tetraedro [il poliedro risultante dalla composizione di 8 tetraedri] con il triottaedro [il poliedro risultante dalla composizione di 3 ottaedri], basta osservare che ognuno di questi poliedri ha tanti vertici quante facce ha l'altro e viceversa; si vede subito che tutti i vertici di un poliedro corrispondono alle facce dell'altro.

Da un punto di vista fisico, il Problema di Ampère è un problema di ricerca della «Configurazione di minima energia». Infatti, la forma rappresentativa della particella deve minimizzare l'energia gravitazionale attrattiva, sotto il vincolo della minima sovrapposizione delle sfere di calorico centrate sui vertici.

In questo modo, la *Lettre* inaugura lo studio delle strutture molecolari mediante la ricerca di geometrie di minima energia, obiettivo tutt'oggi della massima importanza in chimica.

Dal punto di vista modellistico, le forme rappresentative si attirano sotto l'azione di un potenziale gravitazionale, tuttavia gli atomi ai vertici dei poliedri essendo delle *hard-sphere* di calorico, si respingono. Il risultato è la coincidenza dei centri di massa, che minimizza l'energia attrattiva, e lo sfasamento dei vertici, che minimizza la sovrapposizione e quindi il termine repulsivo. In questo senso, i modelli di Ampère sono consistenti con un'analisi moderna delle interazioni.

Dunque, il problema di Ampère è un problema di «Configurazione di minima energia»: dato un poliedro composto con i vertici che si respingono (ad esempio, cariche elettriche dello stesso segno), quale sarà la configurazione risultante di minima energia? In generale, avremo soluzioni simmetriche come quelle trovate da Ampère.

Un problema importante di ricerca della «Configurazione di minima energia» è il «Problema di Thomson-Kelvin» alla base del *Plum pudding model* dell'atomo proposto da J.J. Thomson e Lord Kelvin nel 1904 [Thomson, 1904]. In generale, la soluzione è complessa, e il problema si riduce alla ricerca della configurazione di minima energia di *n* elettroni indipendenti, vincolati sulla superficie di una sfera e sotto l'azione della forza repulsiva di Coulomb (Fig. 6). In questo senso, il Problema di Ampère è un caso particolare del problema di Thomson-Kelvin in cui le particelle repulsive *n, m* sono due gruppi vincolati di particelle repulsive, sulla superficie della sfera avente per centro il loro baricentro.

La teoria VSPER (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*, (Gillespie and Nyholm, 1957) [Gillespie, 1957] è un'applicazione del problema di Thompson-Kelvin: la disposizione geometrica ottimale degli atomi nella molecola è ottenuta minimizzando l'interazione dei domini elettronici disponendoli il più lontano possibile sul guscio di valenza sferico dell'atomo centrale.

In generale, la determinazione della struttura molecolare è sempre un problema di «Ottimizzazione dell'energia e della geometria» come ben sanno i chimici teorici. Quindi, Ampère è stato altresì l'iniziatore di un'ampia classe di problemi di ottimizzazione, alla base di modelli di Struttura molecolare e dell'atomo.

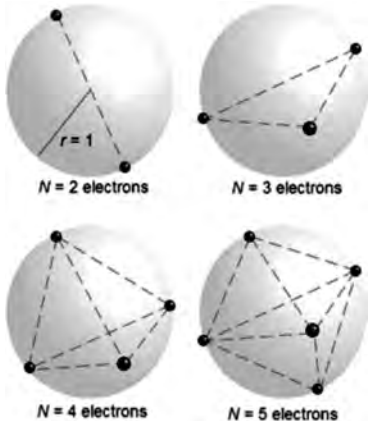


Fig. 6. Le strutture risultanti nei casi più semplici del Problema di Kelvin-Thomson.

La Teoria raggiunge il massimo del virtuosismo nella conversione di azoto e ossigeno in Acido nitrico secco o idrato:

> Una particella di acido nitrico, qualora si potesse ottenere senza acqua, sarebbe composta da una particella di azoto e da due particelle e mezzo di ossi-

geno. Conterrebbe perciò quattro molecole di azoto e dieci di ossigeno e la si potrebbe immaginare formata dalla riunione di due tetraedri di gas nitroso, uniti a un ottaedro di sei molecole d'ossigeno, formanti con esso un dodecaedro. Si può anche supporre che nella formazione dell'acido nitrico, l'esaedro di acido nitroso si congiunga a un tetraedro di ossigeno, il che equivale sempre ad una combinazione di un ottaedro con due tetraedri. Nella combinazione che quest'acido forma sempre con l'acqua, si deve supporre che l'ottaedro di ossigeno e due ottaedri d'acqua formino un triottaedro che si unisce in trapezoidale con i due tetraedri di gas nitroso.

Una descrizione molto complessa in cui vengono concepiti meccanismi di reazione alternativi e numerosi intermedi di reazione. È interessante notare che un composto può assumere una formula non definita (come per l'ossigeno, le formule O_4 e O_6) e l'acido nitrico idrato è concepito come un clatrato di molecole d'acqua. Infine, è notevole che nonostante la complessità delle ipotesi, la formula dell'acido nitrico idrato $H_4N_4O_{18}$ corrisponda alla formula minima $HNO_{4,5}$ in cui il rapporto H/N è corretto e H/O è sovrastimato. La formazione dell'acido nitrico secco o idrato è chiarita in Figura 7 e 8.

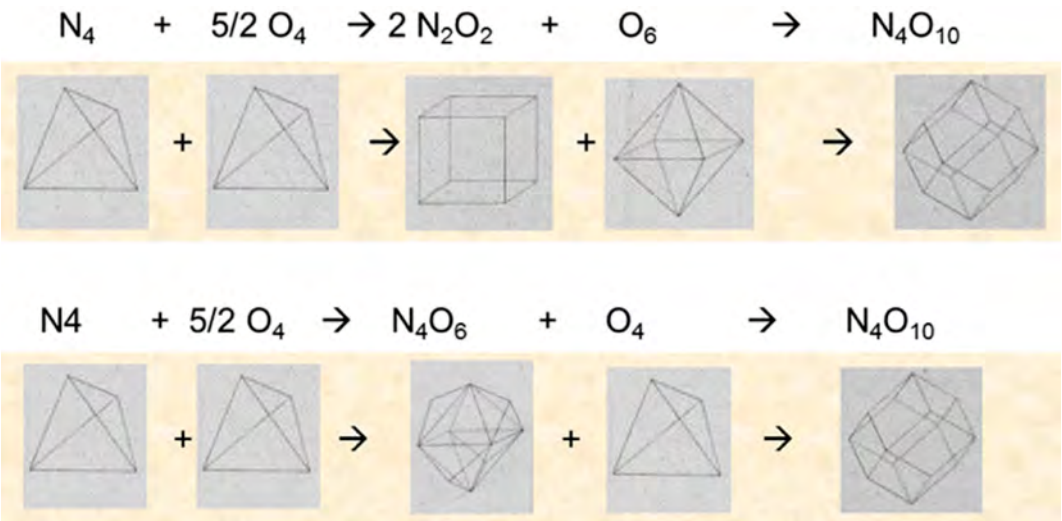


Fig. 7. Elaborazione della sintesi dell'acido nitrico secco in accordo con la descrizione fatta nella *Lettre*: Azoto + 5/2 Ossigeno → Acido Nitrico secco, ovvero $N_4 + 5/2\ O_4 \rightarrow N_4O_{10}$. Le strutture utilizzate sono quelle originarie. L'acido nitrico secco è un dodecaedro e l'acido nitroso N_4O_6 è un esadecaedro.

Le 23 forme rappresentative delle particelle (Fig. 9 e 10) sono un monumento all'umano ingegno: riempie d'ammirazione la capacità d'Ampère d'aver saputo immaginare ed analizzare con la sola forza del pensiero, armato di carta e penna, a lume di candela, una tale complessità di strutture geometriche e molecolari.

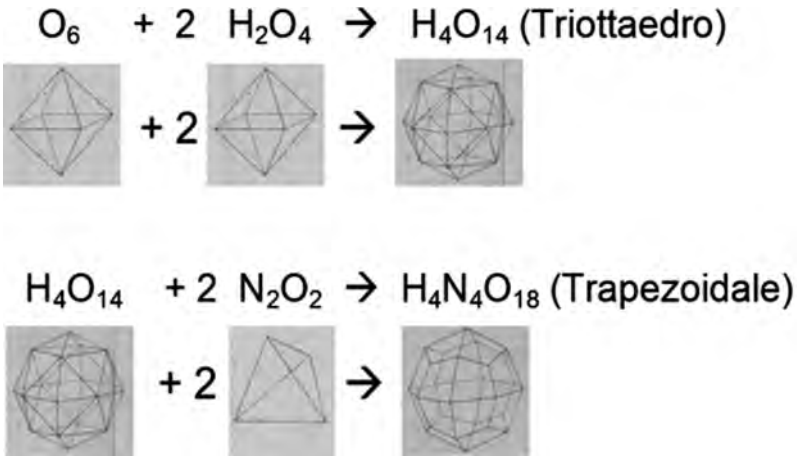


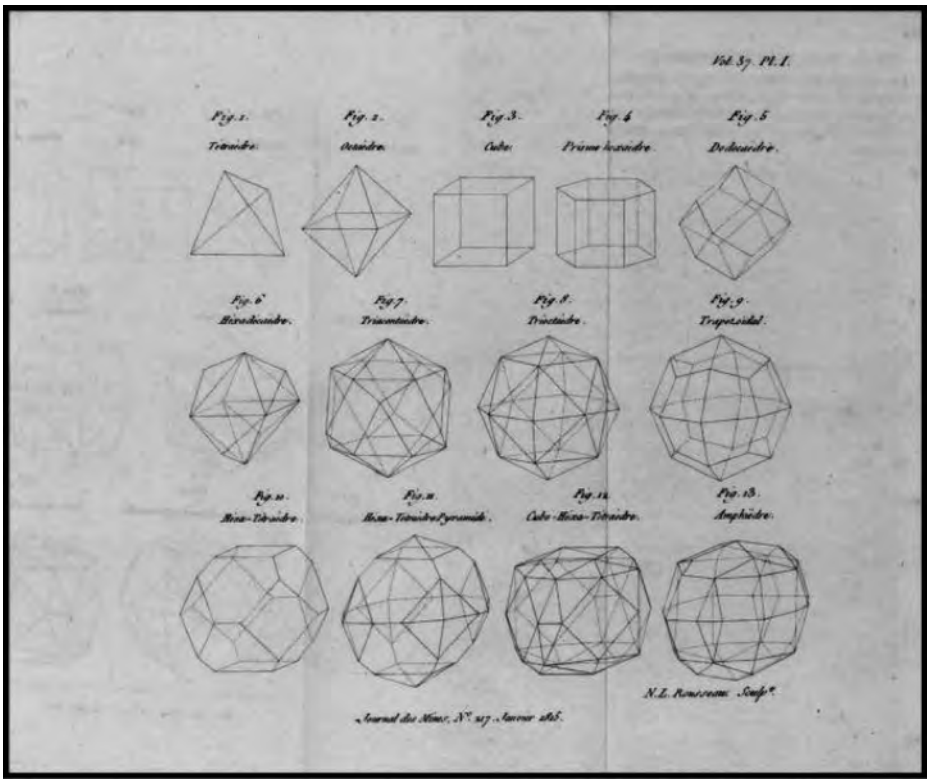
Fig. 8. Elaborazione della sintesi dell'acido nitrico idrato in accordo con la descrizione fatta nella *Lettre*. La formazione dell'acido nitrico idrato $H_4N_4O_{18}$ in struttura trapezoidale avviene attraverso la formazione dell'intermedio triottaedro H_4O_{14}.

A conclusione della *Lettre*, Ampère afferma con soddisfazione e orgoglio:

Con questi poliedri ho rappresentato le diverse sistemazioni di tutti i corpi.

Consideriamo i poliedri delle forme rappresentative delle particelle della *Lettre* riportati nella tavola e in tabella. In tutti i casi, le forme rappresentative derivano da un poliedro composto ottenuto dalla combinazioni di due poliedri rappresentativi. In tabella sono riportati 6 poliedri basati solo sul tetraedro: cubo (2 tetredri); tetra-tetraedro (2 cubi); penta-tetraedro (cubo + tetraedro); esa-teraedro (cubo + tetra-tetraedro); cubo-esa-tetraedro (cubo + tetra-tetraedro); otto-tetraedro (2 tetra-tetredro). Inoltre, 5 poliedri sono basati solo sull'ottaedro: prisma esagonale (2 ottaedri); triottaedro (ottaedro + prisma esagonale); tetra-ottaedro (ottaedro + triottaedro); penta-ottaedro (ottaedro + tetra-ottaedro); epta-ottaedro (triottaedro + tetra-ottaedro).

Le restanti 10 forme derivano dalla combinazione di tetraedri (in prevalenza) e ottaedri. Tutte le forme rappresentative sono riducibili a poliedri composti da 2 forme rappresentative più semplici. Abbiamo: l'esadecaedro (tetraedro + ottaedro); dodecaedro (cubo + tetraedro); triacontaedro (cubo + prisma esagonale); trapezoidale (cubo + triottaedro); esa-tetraedropiramidato (esa-tetraedro + ottaedro); anfiedro (cubo-esa-tetraedro + ottaedro); pentacontaedro (esatetraedro + prisma esagonale); ottacontaedro (esatetraedro + triottaedro); epta-contaedro (otto-tetraedro + prisma esagonale) e il più complesso di tutti con 50 vertici, il triottaedro piramidato (otto-tetraedro + triottaedro).



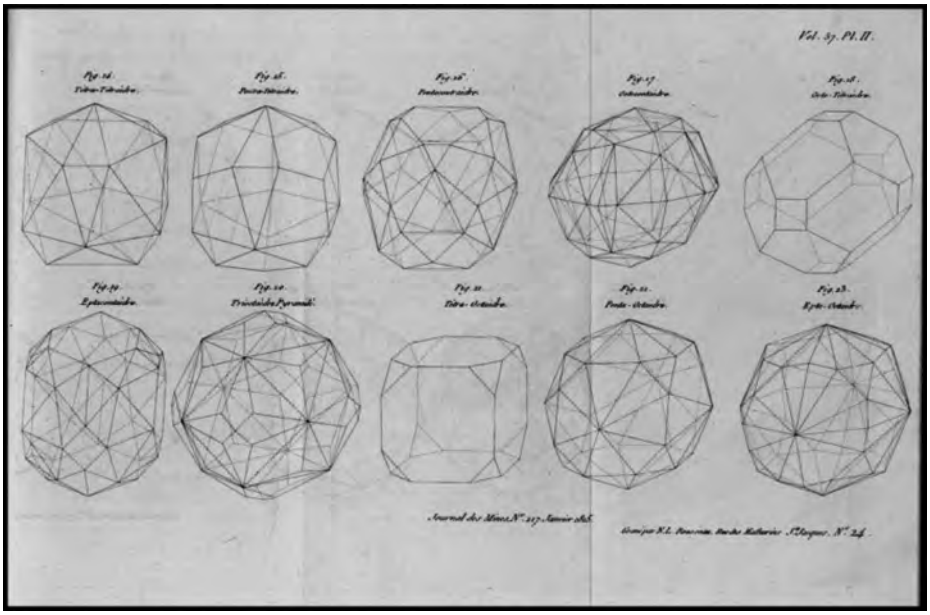


Fig. 9. La tavola acclusa alla *Lettre* delle 23 forme rappresentative delle particelle.

	Nombre des tétraèdres.	Nombre des octaèdres.	Nombre des sommets.	NOMBRE DES FACES triangles.	Quadrilatères.	hexagones.	octogones.	TOTAL des FACES.
Tétraèdre (1)	1	"	4	4	"	"	"	4
Octaèdre	"	1	6	8	"	"	"	8
Parallélipipède	2	"	8	"	6	"	"	6
Prisme hexaèdre	"	2	12	"	6	2	"	8
Dodécaèdre	2	1	14	"	12	"	"	12
Hexadécaèdre	1	1	10	16	"	"	"	16
Triacontraèdre	2	2	20	24	6	"	"	30
Triocta-èdre	"	3	18	32	"	"	"	32
Trapezoïdal	2	3	26	"	24	"	"	24
Tétra-tétraèdre	4	"	16	28	"	"	"	28
Penta-tétraèdre	5	"	20	12	12	"	"	24
Hexa-tétraèdre	6	"	24	"	6	8	"	14
Hexa-tétraèdre pyramidé	6	1	30	24	"	8	"	32
Cubo-hexa-tétraèdre	8	"	32	48	6	"	"	54
Amphidre	8	1	38	24	24	"	"	48
Pentacontaèdre,	6	2	36	36	12	2	"	50
Octo-octaèdre	6	3	40	80	"	"	"	80
Octo-tétraèdre	8	"	32	"	6	12	"	18
Eptacontaèdre	8	2	44	64	"	4	"	70
Triocta-èdre pyramidé	8	3	50	48	24	"	"	72
Tétra-octaèdre	"	4	24	8	"	"	6	14
Penta-octaèdre	"	5	30	56	"	"	"	56
Epta-octoèdre	"	7	42	80	"	"	"	80

(1) Ces vingt-trois polyèdres sont gravés dans les planches jointes à cet extrait ; je les ai aussi fait faire en relief par M. Belœul. Cet artiste, qui demeure au Muséum d'histoire naturelle, et qui exécute de cette manière à un prix très-modéré, les modèles de tous les cristaux décrits dans la minéralogie de M. Haüy, a rendu les formes de ces polyèdres avec une intelligence et une précision qui ne laissent rien à desirer.

Fig. 10. La tabella, acclusa alla *Lettre*, delle 23 forme rappresentative delle particelle. Sono specificati il numero di tetraedri e ottaedri combinati; il numero di vertici, facce e triangoli, quadrilateri, esagoni e ottagoni superficiali.

Infine, la *Lettre* fa riferimento al tanto lavoro che ancora resta da fare in Chimica Inorganica e alle prospettive di sviluppo della teoria in Chimica Organica:

> I risultati che ho indicato sono soltanto una minima parte di quelli che si possono dedurre dalla considerazione delle forme rappresentative delle particelle dei corpi, applicata alla determinazione delle proporzioni dei composti inorganici. Anche la chimica dei corpi organizzati offre numerose applicazioni di questa teoria; ma è soprattutto a tale riguardo che rimangono ancora da fare molti calcoli e molte analisi per completarla.

La geniale teoria delle combinazioni chimiche non ha l'accoglienza sperata: la Chimica non è ancora pronta ad accogliere lo spirito di un'interpretazione fisico-matematica così astratta. Tuttavia, 'sotto traccia' ha fondamentali conseguenze di lungo termine, contribuendo a quel processo storico che porterà alla Stereochimica prima e alla Chimica teorica poi.

Ampère non scriverà mai il saggio esteso che si è ripromesso di scrivere. Tuttavia, per tutta la vita tornerà su argomenti chimico-fisici, come testimoniato nella raccolta della sua sconfinata produzione scientifica [http://www.ampere.cnrs.fr/bibliographies; http://ampere.dev.huma-num.fr/ampere/publications].

Nell'1815 scrive la *Démonstration de la relation découverte par Mariotte entre les volumes des gaz et les pressions qu'ils supportent à une même température* [Ampère, 1815] in cui precorre la teoria cinetico-molecolare dei gas. Ed in uno dei suoi ultimissimi lavori *Note de M. Ampère sur la chaleur et sur la lumière, considérées comme résultant de mouvements vibratoires* [Ampère, 1835] sulle vibrazioni molecolari, torna a citare la *Lettre* del 1814, evidente «fiore all'occhiello» delle sue scoperte.

Quella di Ampère è un'opera incompiuta: durante i suoi viaggi come Ispettore generale delle Università si ammala di bronchite cronica. Logorato dalla malattia, muore nel 1836 in piena attività scientifica all'età di 61 anni.

Quale è l'eco della *Lettre* nell'800? Il grande chimico Jean-Baptiste Dumas (1800-1884) nelle *Leçons sur la philosophie chimique* (1836) [Dumas, 1878] scrive:

> L'hypothèse d'Ampère, aussi ingénieuse soit-elle, est absolument inacceptable.

Sebbene sia una dura stroncatura, rappresenta in ogni caso una testimonianza che l'eco della *Lettre* fosse ancora vivo. Al contrario, lo studente di Dumas, Auguste Laurent (1807-1853) nella tesi del 1837 [Laurent, 1837] e nei successivi lavori fino al 1842 riprende la visione stereochimica di Haüy e Ampère. Trattando la reattività di molecole organiche in reazioni di addizione e sostituzione, egli rappresenta la struttura molecolare del naftalene come il prisma esagonale $C_{12}H_{12}$ (Fig. 11); inoltre, nelle reazioni di sostituzione, gli atomi di cloro o bromo sostituiscono quelli d'idrogeno, $C_{12}Br_{12}$, $C_{12}Cl_{12,}$ lasciando la struttura prismatica invariata, (Fig. 11); e nell'addizione di acqua, acido solforico, acido cloridrico,… le molecole si addizionano, $C_{12}H_{12}+2H_2O$, formando delle piramidi sulle basi esagonali (Fig. 11). [Laurent, 1837; Laurent, 1842].

Oramai la Rivoluzione scientifica è avviata e sebbene in modo controverso, la visione stereochimica di Haüy, Ampère, Laurent si diffonde arrivando alle forme enantiomeriche dell'acido tartarico di Pasteur (1847), alla concezione dell'atomo tetravalente di Kekule (1859), del carbonio tetraedrico di Paternò (1871) e di van't Hoff e Le Bel (1874).

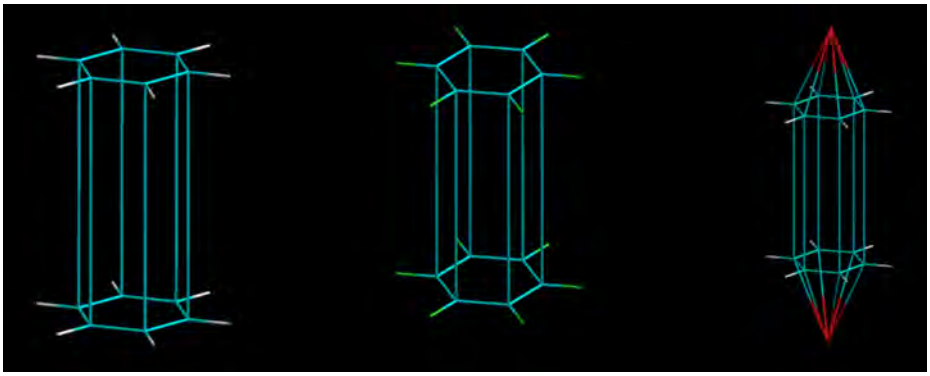


Fig. 11. Le strutture stereochimiche del naftalene e suoi derivati di Auguste Laurent, rielaborate in *computer graphics* (la lunghezza dei legami chimici è arbitraria): il naftalene $C_{12}H_{12}$, $C_{12}Br_{12}$ o $C_{12}Cl_{12}$ e $C_{12}H_{12}+2H_2O$ rispettivamente da destra a sinistra.

BIBLIOGRAFIA

Ampère A.-M., *Lettre de M. Ampère à M. le comte Berthollet, sur la détermination des proportions dans lesquelles les corps se combinent d'apres le nombre et la disposition respective des molécules dont leurs particules intégrantes sont composées, Ann. Chim*., 90, 43-86, 1814.

Ampère A.-M., *Opere*, a cura di Mario Bertolini, Classici della Scienza, UTET, 1969.

Ampère A.-M., *Encyclopædia Britannica*, 1, 878-879 (11th ed.). Cambridge University Press, 1910.

Ampère A.-M., *Démonstration de la relation découverte par Mariotte entre les volumes des gaz et les pressions qu'ils supportent à une même température,* Annales de chimie, 94, 145-160, 1815.

Ampère A.-M., *Note de M. Ampère sur la chaleur et sur la lumière, considérées comme résultant de mouvements vibratoires*, Annales de chimie et de physique, 58, 433-444, 1835.

Avogadro A., *Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons*, Journal de physique, de chimie et d'histoire naturelle, 73, 58-76, 1811.

Biot J.-B., *Recherches expérimentales et mathématiques sur les mouvements des molécules de la lumière autour de leur centre de gravité*, Didot, 1814.

Capra C., *Storia moderna 1492-1848*, Terza edizione, Le Monnier Università, 2016.

Coxeter H.S., *Regular Polytopes*, Third ed., Dover Publications, 1973.

Dumas J.-B., *Leçons sur la philosophie chimique*, Gauthier-Villars (Paris), 1878.

Gay-Lussac J.L., *Mémoire sur la combinaison des substances gazeuses les unes avec les autres*, lu à la Société philomathique le 3 décembre 1808; Annales scientifiques de l'É.N.S. 3e série, 3, 89-106, 1886.

Gillespie R.J., Nyholm R.S., *Inorganic stereochemistry*, Quart. Rev. Chem. Soc. 11, 339, 1957.

Haüy R.J., *Essai d'une théorie sur la structure des cristaux*, Paris, 1784.

Laplace P.-S., *Opere*, a cura di Orietta Pesenti Cambursano, Classici della Scienza, UTET, 1967.

Laplace P.-S., *Sur la théorie des tubes capillaires*, Journal de Physique 62, 120-128, 1806.

Laurent A., *Recherches Diverses de Chimie Organique, Sur la Densité des Argiles Cuites à Diverses Températures*, Paris, 1837.

Laurent A., *Sur de Nouvelles Combinaisons Chlorurées de la Naphtaline et sur l'Isomorphisme et l'Isomérie de Cette Série*, Compt. Rendus, 14, 818-822, 1842.

Sartori R., *Ampère*, Brescia, 1946.

Scheidecker-Chevallier M., Locqueneux R., *La théorie mathématique de la combinaison chimique d'André-Marie Ampère*. Revue d'histoire des sciences, 47, 309-352, 1994.

Thomson J.J., *On the Structure of the Atom: an Investigation of the Stability and Periods of Oscillation of a number of Corpuscles arranged at equal intervals around the Circumference of a Circle; with Application of the Results to the Theory of Atomic Structure.* Philosophical Magazine, 7, 237-265, 1904.

Wisniak J., *André-Marie Ampère. The chemical side*, *Educación Química* 15, 166-176, 2004.

Wisniak, J., *Auguste Laurent. Radical and Radicals*, *Educación Química* 20, 166-176, 2009.