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 sovvertimenti 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 é 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 Whilelm 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 Lavoiser, 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 lasciava 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 *Societé 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 pubblicato 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 dedita alle ricerche traendone meritati 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 applicazione 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 le 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 cambiamento 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 stabilì 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, mutuate 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 Nerst «*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 esprimente 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 fundation 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 Helhmoltz e Gibbs, ricavata dalla 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 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 Polany, 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 superfice 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 e 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 offrisse 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 Pubblications, 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 Pubblications, New York, 1964.
[18] Flory Paul, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, 1953.