

C. N. HINSHELWOOD

In memoria di Amedeo Avogadro

Sono trascorsi 2000 anni da quando Lucrezio annunciava in Roma la dottrina degli atomi, esprimendo nelle sue pagine immortali le concezioni speculative dei filosofi ellenici e descrivendo con vivida fantasia di gran poeta i movimenti, le unioni e le separazioni dei minutissimi corpuscoli di cui immaginava fossero costituite tutte le cose. Gli atomi possedevano numerosi attributi che ancora oggi sono postulati della scienza moderna: il verificarsi di vivaci movimenti sotto la apparenza dell'immobilità, la penetrazione del calore e del freddo in rapporto a tali movimenti, l'esistenza di « uncin » per la connessione reciproca delle varie particelle fra loro, e persino un imprevedibile « *clinamen* », ossia deflessione arbitraria, che è una specie di fantastica anticipazione del principio di indeterminazione della meccanica quantistica.

Tutto ciò era semplicemente grandioso e rappresentava una mirabile intuizione dell'essenza della realtà naturale, ma non era scienza. Mancava ancora il nesso con la sperimentazione quantitativa, nesso che doveva realizzarsi soltanto in epoca moderna. Finché, potremmo dire improvvisamente, nacque la scienza della chimica, creata dalla visione di pochi grandi, fra i quali Amedeo Avogadro, la cui memoria illustre noi oggi onoriamo.

Il riconoscimento, ad opera di Avogadro, della distinzione fra atomi e molecole fu la chiave che dischiuse i tesori della chimica strutturistica; tesori le cui ricchezze non si sono ancora esaurite. L'elaborazione della vera dottrina circa la natura delle particelle costitutive dei gas elementari rese possibile lo sviluppo della teoria cinetica e permise di comprendere i rapporti energetici caratterizzanti tali particelle. Di qui prese l'avvio non solo lo studio della struttura delle sostanze, ma anche quello dei rapporti funzionali che sono alla base delle trasformazioni chimiche, vale a dire della cinetica chimica. Una vera dottrina delle molecole costituiva infatti l'indispensabile presupposto di ciò che non inopportuno si può definire l'anatomia e la filosofia dei composti chimici.

Vi è qualche cosa di ironico nel fatto che l'importanza dell'opera di Avogadro restò misconosciuta per quarant'anni. Ciò è naturalmente accaduto anche ad altri uomini di scienza, e dovrebbe se mai rammentarci che il progresso del sapere è in certa misura un fenomeno impersonale. Comunque stiano le cose, tuttavia è fuor di dubbio che non v'è modo migliore per rendere omaggio alla memoria dei grandi scienziati del passato che lumeggiare gli sviluppi di cui è stato fecondo il loro travaglio di precursori.

Durante i cento anni intercorsi dalla morte di Avogadro ad oggi, la chimica ha subito una meravigliosa trasformazione. L'odierna chimica strutturistica ha chiarito l'architettura molecolare di sostanze la cui complessità sarebbe apparsa pressoché inconcepibile ai chimici di un tempo: basti pensare alle sostanze coloranti dei fiori,

alle proteine delle cellule animali e vegetali, ai costituenti di tutta una varia e multi-forme gamma di prodotti naturali, e infine — conquista, quest'ultima, che su tutte le altre assume forse più cospicuo risalto — alla sintesi di molecole per scopi determinati, come avviene nella grande industria delle sostanze plastiche, dove si sono create catene molecolari di enorme lunghezza, tali da imitare o addirittura sorpassare, per dimensioni e complessità, gli stessi prodotti naturali.

In tema di sostanze colloidali, non si può non alludere sia pur fuggevolmente ad un risultato di singolare interesse. Intendiamo riferirci al fatto che molecole costituite da tante migliaia di atomi da riuscire effettivamente visibili all'ultramicroscopio, obbediscono alla legge di Avogadro: principio sul quale, come è universalmente noto, si fonda la determinazione di una delle più importanti costanti fisiche, e precisamente il numero di Avogadro.

Uno dei problemi di chimica strutturalistica oggi forse di maggiore interesse è quello che riguarda gli acidi nucleici ed i rapporti intercorrenti fra la loro configurazione e quella di sostanze proteiche, alle quali essi, nel processo di autosintesi della materia vivente, appaiono misteriosamente eppur sicuramente connessi: dall'epoca delle prime nozioni semplicistiche sulle molecole biatomiche dell'idrogeno e dell'ossigeno, quanto lungo è stato il cammino prima di giungere alle attuali conquiste!

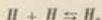
Ma la chimica non si occupa di sistemi statici, bensì di sistemi dinamici. Non importa soltanto aver illustrato con diversi sistemi di rappresentazione grafica le modalità secondo cui gli atomi si uniscono gli uni agli altri; occorre altresì conoscere le forze che vi presiedono ed il loro meccanismo d'azione. All'epoca di Avogadro, le valenze del chimico non differivano gran che dagli « uncin » di LUCAEZO. Da allora il concetto di valenza ha subito una radicale evoluzione che ne ha profondamente sovvertito il significato. La teoria elettrica della materia ha condotto alla scoperta che la unione degli atomi è condizionata dagli elettroni. (E' infatti proprio su determinazioni della carica elettrica e sul valore del Faraday, che oggi prevalentemente si fonda la migliore valutazione della costante di Avogadro). Le moderne vedute circa il meccanismo d'azione con cui gli elettroni realizzano il legame chimico, ci hanno condotto assai lontano dalla elementare e realistica concezione dei tempi di Avogadro. Tale meccanismo d'azione riesce comprensibile unicamente in termini di meccanica quantistica ed alla luce del principio di esclusione di PAULI. Difatti, in ultima analisi, non vi è nulla che spieghi l'esistenza di legami tra gli atomi, se si eccettua un principio astratto relativo alla osservabilità delle particelle. Via via che si moltiplicano le conquiste della scienza, i principi su cui le nostre conoscenze si fondano sembrano sfumare nella astrazione.

Eppure l'opera di AVOGADRO rimane.

La chimica non si esaurisce nell'ambito di considerazioni di ordine strutturalistico e dinamico. I processi attraverso cui avvengono le combinazioni, le separazioni ed i riordinamenti atomici e molecolari sono problemi che offrono aspetti multiformi e affascinanti. La cinetica chimica altro non rappresenta se non la concezione a suo tempo formulata da LUCAEZO, resa precisa e sperimentalmente verificabile in base alla dottrina di Avogadro. La stessa cinetica chimica si è evoluta, progredendo dallo studio

di sistemi semplici a quello della formazione degli immensi edifici molecolari degli alti polimeri, e dallo studio di reazioni isolate a quello delle reazioni decorrenti nei sistemi complessi e reciprocamente interdipendenti che condizionano le proprietà caratteristiche della cellula vivente. Anzi, di alcune di tali proprietà, come ad esempio quella dell'adattabilità, si può fornire un'interpretazione proprio in termini di cinetica chimica.

Ma forse, quando ci riferiamo ad Avogadro, sono le molecole più semplici quelle a cui dovrebbe soprattutto rivolgersi la nostra attenzione, dal momento che una reazione del tipo:



è, tutto sommato, quella che più facilmente si offre al nostro pensiero ogni qual volta si menzioni il suo nome.

Ai suoi tempi, però, non si sarebbe nemmeno immaginato quali complicati problemi la cinetica di tali reazioni effettivamente comporti.

L'unione di due atomi per formare una molecola presuppone, com'è noto, la presenza di un terzo corpo, destinato ad allontanare l'energia liberatasi:



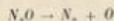
ma il grado di efficienza con cui il terzo elemento esercita tale funzione è estremamente variabile in dipendenza di fattori solo imperfettamente conosciuti. Per considerazioni di ordine termodinamico, il suddetto grado di efficienza deve necessariamente risultare proporzionale alla capacità, propria della molecola M , di cedere energia di oscillazione attraverso un urto fra H_2 ed M . Ciò a sua volta è in rapporto all'entità delle influenze modificatrici che si vengono ad esplicitare sulla curva dell'energia potenziale della molecola H_2 , in ragione della sua maggiore o minore vicinanza alla molecola M . Numerose ricerche su tali cessioni di energia — condotte con l'ausilio di metodi indiretti, fra cui lo studio della dispersione supersonica, della fotolisi in seguito ad irradiazione luminosa di elevata intensità e di breve durata — sono state eseguite in passato e continuano ad essere tuttora oggetto di indagine. L'esistenza di una certa affinità chimica fra le due molecole che entrano in urto favorisce la cessione di energia; il medesimo effetto si verifica allorché sussiste la completa identità delle due molecole. In linea di massima, i passaggi di energia fra le molecole affini si compiono assai più prontamente che non quelli fra molecole dissimili: fenomeno la cui spiegazione va ricercata non già nella esistenza di uno stato di affinità, bensì nel fatto che restino soddisfatte determinate condizioni di natura quantica.

Il processo opposto, vale a dire la dissociazione di una molecola biatomica, richiede l'appropriato assorbimento di energia, dopo di che ha luogo l'immediata decomposizione. Ma anche qui sono in gioco fenomeni complessi. Gli atomi, dopo essersi separati, possono nuovamente combinarsi, eventualità che, se è affatto improbabile in fase gassosa, può invece realizzarsi con maggiore facilità in fase liquida. Come è stato notato recentemente, le probabilità di ricombinazione, ossia di « reattività »

degli atomi, decrescono costantemente (sino a raggiungere un valore limite) durante il periodo di tempo che segue alla loro formazione, via via che fra loro si vanno imponendo in numero sempre maggiore molecole inerti. Questo fatto riveste una certa importanza per spiegare le dissociazioni fotochimiche.

Per poco che le molecole divengano più complesse il problema delle reazioni di dissociazione si fa ancora più interessante.

L'energia necessaria per la dissociazione — la cosiddetta energia di attivazione — deve essere assorbita attraverso un urto appropriato. Questo processo, come si è accennato, riveste carattere di notevole specificità. Occorre che l'energia si concentri con intensità sufficiente nel legame ove deve avvenire la rottura: ad esempio nella dissociazione



in corrispondenza del legame fra N ed O . Ma perchè possa aver luogo la necessaria ridistribuzione di energia, occorre tempo. Può quindi accadere che, prima che tale processo giunga a compimento, la molecola perda la propria energia in un nuovo urto. Il risultato di tale eventualità, come è noto, è che la costante di primo ordine K della velocità di dissociazione monomolecolare sale da zero, a pressione zero, fino ad un valore limite K_∞ a pressioni piuttosto elevate. Il valore di K_∞ spesso è dato all'incirca da

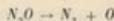
$$K = \nu e^{-E/RT}$$

in cui E è l'energia e ν una frequenza di oscillazione. Quando resta soddisfatta tale relazione la condizione necessaria perchè si abbia la dissociazione è che la energia E si localizzi in un solo legame. Talora il fattore che moltiplica il termine esponenziale è molto maggiore, il che addita l'opportunità di adottare del processo in questione una formula interpretativa diversa e probabilmente meno meccanica. Il quadro resta comunque ancora oscuro nei suoi dettagli.

Molto si è discusso sulla forma assunta per una reazione monomolecolare in fase gassosa, dalla curva di K in funzione della pressione p ; ed in tali discussioni è avvenuto talora che la teoria sia prevalsa sulla esperienza. In proposito, è curioso rilevare che una particolare caratteristica della curva in parola sia per tanto tempo passata inosservata; e si tratta di una caratteristica che ritengo di fondamentale importanza e della quale mi sembra si possa fornire una spiegazione relativamente semplice.

Pur trattandosi di argomento di indole particolare, un accenno al riguardo non sarà forse fuori di luogo nel quadro delle onoranze che qui tributiamo alla memoria di Avogadro: infatti, nel rendere omaggio ai grandi uomini del passato che si sono votati alla ricerca del vero, non mi sembra inopportuno recare — se mi è lecito e con la dovuta modestia — una parola nuova. E quanto verrà esponendo riguarda, in fondo, un semplice fenomeno molecolare.

Il fenomeno in questione si può esemplificare mediante misure eseguite sulla reazione chimica

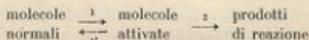


che Lindars ha recentemente ripreso in esame e minuziosamente studiato nel mio laboratorio. Effetti analoghi sono stati osservati in altre reazioni.

Le curve di K in funzione di p_{N_2O} , pressione iniziale del protossido di azoto, od in funzione di p_x , pressione di un gas estraneo aggiunto, passando da zero a K_{∞} , non presentano l'andamento previsto dalle teorie classiche, ma seguono invece un decorso assai differente.

Infatti, vi si osservano tratti a diversa inclinazione, a cui si intercalano tratti ad inclinazione pressochè uniforme. La curva di K in funzione di p_{N_2O} presenta a partire dall'origine un primo tratto ascendente, quindi si inflette quasi accennando ad assumere un decorso orizzontale, che però non viene raggiunto; essa anzi riprende l'andamento ascendente a cui segue, per valori assai elevati della pressione, una nuova diminuzione di inclinazione.

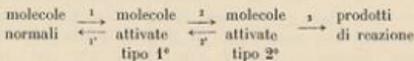
Per bene intendere la spiegazione di tale fenomeno, occorre prima far riferimento al caso classico: questo comporta i processi seguenti



con due casi limite. Se 1 è determinante della velocità di reazione (per bassi valori della pressione), K è proporzionale a p_{N_2O} . Se invece 2 è determinante della velocità di reazione, ed 1 ed $1'$ sono all'incirca in equilibrio fra loro, K raggiunge il valore stabile K_{∞} . Il mutamento di inclinazione della curva K in funzione di p_{N_2O} avviene nel momento in cui uno dei processi determinanti della velocità di reazione cede il passo all'altro.

Se, come accade, sono parecchi i tratti della curva al livello dei quali ha luogo un mutamento di inclinazione, sembrerebbe doversi concludere per l'esistenza di più di un mutamento della natura dei processi determinanti la velocità di reazione. E ciò cosa significa?

Se consideriamo la successione dei processi



il processo determinante della velocità di reazione potrà essere rappresentato rispettivamente da 1 , da 2 , oppure da 3 . Se 1 ed $1'$ da una parte e 2 e $2'$ dall'altra sono specificamente influenzati dalle pressioni, e se inoltre le trasformazioni 2 e $2'$ possono sia decorrere spontaneamente che essere indotte da variazioni di pressione allora la for-

ma della curva riesce perfettamente comprensibile. Le modificazioni di inclinazione corrispondono infatti al momento in cui un processo determinante della velocità di reazione si sostituisce all'altro.

In che cosa consiste, dunque il passaggio da molecola attivata di tipo 1* a molecola attivata di tipo 2*? Nel caso della molecola del protossido di azoto, si tratta probabilmente di passaggio dallo stato di singoletto a quello di tripletto. Il fatto che il passaggio diretto da N_2O a $N_2 + O$ costituirebbe una violazione di una legge della spettroscopia, era stato compreso da tempo; non si era però applicata questa nozione per chiarire i rapporti fra la costante K e la pressione.

Poichè possono darsi vari stati di tripletto, sulla curva di K in funzione di p_{N_2O} potranno risultare diversi « flessi », la cui esistenza è stata realmente documentata da esperienze eseguite a pressioni più elevate.

Se la spiegazione in termini di transizione da singoletto a tripletto sia applicabile anche ad altri casi (come ad esempio alla decomposizione termica degli idrocarburi) è un quesito di sommo interesse, a cui peraltro non si è ancora potuto fornire una risposta esauriente.

Si può insomma concludere che i problemi pertinenti alla unione degli atomi in composti a struttura semplice, come affermato dalla fondamentale concezione di Avogadro, restano in parte avvolti nel mistero. Per dirla con un vecchio aforisma latino: *ex chemia semper aliquid novi*.

Durante vari secoli gli atomi si sono tenuti occultati dietro le tenebrose elucubrazioni degli alchimisti: persino dopo Dalton le molecole biatomiche dei gas semplici sono rimaste per lungo tempo sconosciute. In più di un secolo di vita della teoria atomica, l'esistenza dell'ossido di deuterio nell'acqua comune era passata inosservata, e talune molecole semplici avevano partecipato alle rispettive trasformazioni chimiche in stato di tripletto senza che di ciò si fosse avuto alcun sentore. E così continuerà anche in avvenire.

Ma nessun'altra scoperta mai sorpasserà, per semplicità e per bellezza, quella di Amedeo Avogadro al quale va oggi, ad un secolo dal termine della sua vita illustre, il nostro memore saluto.